

Vlákna a textil (4) 2004
Fibres and textiles (4) 2004

CONTENTS

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 119 *Marcinčin A., Jurenková M., Kubičková M., Hricová M., Borsig E., Brejka O.*
Polypropylene fibres modified by nano-TiO₂ and montmorillonites
- 124 *Hricová M., Marcinčin A., Brejka O.*
Interaction of particles in pigmented polyester

TESTING

- 129 *Prousek J., Palacková E.*
Utilization of Fenton reaction for the degradation of dyes under acidic and neutral pH conditions
- 133 *Alamdar-Yazdi A.*
Shearing properties of skewed woven fabric

RESEARCH

- 140 *Hricová M., Marcinčin A.*
The influence of pigments on structure and properties on chemical fibres. III. Part
- 147 *Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.*
The modification of polypropylene in order to colouring of PP fibres by classic way from bath. I. Part
- 154 *Urban G.*
Analysis of the influence on machine revolution on the thread

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 156 Education of specialist for textile and closing profession at FPT TnU A. D. in Púchov

157 NEWS FROM MAGAZINES

158 FROM CONFERENCES

OBSAH

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 119 *Marcinčin A., Jurenková M., Kubičková M., Hricová M., Borsig E., Brejka O.*
Polypropylénové vlákna modifikované nano-TiO₂ a montmorillonitom
- 124 *Hricová M., Marcinčin A., Brejka O.*
Vzájomné interakcie častíc v pigmentovanom polyestery

SKÚŠOBNÉ METÓDY

- 129 *Prousek J., Palacková E.*
Použitie Fentonovej reakcie na degradáciu farbív v kyslých a neutrálnych podmienkach pH
- 133 *Alamdar-Yazdi A.*
Strihové vlastnosti zošikmených tkaných textílií

VÝSKUM

- 140 *Hricová M., Marcinčin A.*
Vplyv pigmentov na štruktúru a vlastnosti syntetických vlákien. III. Časť
- 147 *Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.*
Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vlákien klasickým postupom z kúpeľa. I. Časť
- 154 *Urban G.*
Analýza vplyvu otáčok stroja na niť

Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 156 Výchova odborníkov pre textilnú a odevnú prax na FPT TnU A. D. v Púchove

157 ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

158 Z KONFERENCIÍ



Výroba textilií patří k nejstarším odvětvím průmyslu a souvisí bezprostředně s rozvojem lidské společnosti („*Lidé mají především potřebu jíst, oblékat se a bydlet*“). Ovlivňuje a je ovlivňována rozvojem celé řady jiných odvětví, zejména strojírenstvím (vysoké rychlosti strojů, vysoká přesnost mechanismů, speciální problémy manipulace s materiálem atd.), chemií (organické a neorganické vláknitvorné polymery, syntetická barviva, speciální úpravy), ale také elektronikou a automatizací (první použití děrných štítků, komplexní řízení barvicích procesů, použití kognitivních robotů, atp.). Produkty textilní výroby t. j. textilie se dnes používají nejen pro *oděvní* účely (spotřeba oděvních textilií souvisí přímo s velikostí lidské populace), ale také pro *technické* aplikace (spotřeba technických textilií souvisí s vyspělostí lidské společnosti). Materiály vyrobené textilními technologiemi se dnes v rozhodující míře podílejí na rozvoji nových materiálů založených na bázi kompozit. Tyto materiály zasahují výrazně nejen do klasických odvětví jako je stavebnictví a automobilový resp. letecký průmysl, ale také do oblastí kosmonautiky, medicíny, ekologie a ochrany životního prostředí.

V České republice má textilní výzkum dlouholetou tradici. Vznikly zde světově proslulé patenty na bezvřetenové předení a tryskové tkaní, unikátní technologie a stroje jako rotační filmový tisk, netkané textilie typu Arachne, malopříměrový pletací stroj s individuální volbou jehel a plně automatizovaná přádělna. Z novějších úspěšných patentů, které již byly realizovány v nových textilních strojích a zařízeních lze jmenovat technologii STRUTO (TUL Liberec), speciální tkací techniku (VUTS Liberec) a nové principy předení (VUB Ústí nad Orlicí). V oblasti výroby PA vláken úspěšně patentovala skupina, ve které působil akademik Wichterle. Pracovníci VÚP Brno navrhli a realizovali integrované textilie řadu let předtím než analogický produkt COOLMAX začala produkovat špičková americká firma DuPont. V současné době jsou textilie tohoto typu založené na původních patentech produkovány úspěšnou českou firmou MOIRA. Tento neúplný výčet svědčí o zvláštním postavení a přetrvávající prestiži naší republiky ve světové textilní komunitě.

Na podporu dlouhodobého koncepčního rozvoje ve vybraných klíčových oblastech vědy a výzkumu ČR byl v r. 1999 vypsán program „výzkumná centra“. Jedním z úspěšných projektů bylo centrum TEXTIL (řešení v letech 2000–2004) zaměřené na vývoj vybraných strojů včetně jejich řízení s využitím mechatronických principů, počítačem podporované projektování textilií, speciální měřicí přístroje a tzv. inteligentní textilie.

Dlouhodobý výzkumný program nového centra TEXTIL II (2005–2009) navazuje na výsledky předchozího projektu. Je orientován především na *koncepční* a *aplikační* výzkum v oblastech konstrukce a optimalizace textilních struktur, konstrukce textilních strojů včetně použití mechatroniky a souvisejících technologií, výrobových inovací vyššího řádu pro speciální ochranné textilie a uplatnění nových materiálů pro konstrukci speciálních senzorů a čidel na textilních výrobcích..

V oblasti textilního strojírenství bude pozornost věnována konstrukci strojů pro speciální netkané textilie a předení se zaměřením na nové principy, komplexní řízení a automatizaci. Výzkum a vývoj technologie a výroby netkaných textilií bude zaměřen na uplatnění technologií z nekonečných vláken (3DSPUN) v produktech s programově říditelnou tloušťkou, strukturou a povrchem. Bude orientován na konstrukci a ověření unikátní technologické linky. Navrhované řešení vychází z původních principů, které jsou připraveny k patentové ochraně. Tato nová technologická linka bude navržena na bázi elektrických hřídelí a vaček, což umožní variabilní řízení podle požadované struktury a vlastností produktů pouze změnou řídicích algoritmů. Pro stabilizaci struktury bude využito principu tvorby quasi přízí na povrchu textilií.

V oblasti předení, kde má Česká republika dlouhou tradici a prvenství v základních patentech, bude výzkum zaměřen na zvýšení efektivity výroby příze s výrazným zvýšením automatizace dopravního procesu. Konečným cílem je původní řešení automatizované bezvřetenové přádělny s plně automatizovanou manipulací s materiálem a kognitivním řízením. Kromě tohoto komplexního úkolu budou řešeny některé kritické uzly bezvřetenové spřádací jednotky, jako je rozvádění, uplatnění kuželové cívky a nové elektrické pohony. Bude pokračováno ve vývoji vybraných mechatronických uzlů. Konkrétně se bude jednat o úlohy rozvádění příze s ohledem na kvalitu návínu a dynamické namáhání mechanických částí rozváděcích mechanismů, snižování ztrát způsobených ventilačními odpory návínu při vysokých otáčkách vřeten, nové principy tvorby samonosných cívek a optimalizace náhonu soustavy vřeten textilních strojů s využíváním moderních principů přenosu náhonové síly na textilní vřeteně.

V technologické oblasti bude dále pokračováno ve výzkumu a vývoji v oblasti počítačem podporovaného projektování a expertních systémů umožňujících komplexní optimalizaci výrobků s předem zvolenými parametry. Tento přístup nahradí empirii v navrhování textilií a usnadní použití nových materiálů.

Nově budou zařazeny úlohy týkající se speciálních senzorů pro textilní aplikace a upevňování aktivních látek na povrchu textilií s využitím nových principů (zapouzdřování aktivních částic, využití látek citlivých na vnější podmínky resp. inteligentních polymerů a zdrojů energií (mikrovlny, plasma, laser, elektro–polymerizace). Budou ověřovány možnosti aplikace nových principů konstrukce inteligentních textilií, využití enzymových technologií a odpadů. V této oblasti budou na základě získaných informací generovány postupně další dílčí projekty.

Budou vyvíjeny nové měřicí a testovací metody. Pro popis korelací nestacionárních fluktuálních a termických dějů a pro modelování textilních procesů vázaných na přenos hybnosti, hmoty a tepla bude využito především laserové anemometrie, interferometrie a holografické interferometrie. Bude pokračováno ve vývoji automatizovaných měřicích přístrojů pro hodnocení textilií a vláknitvorných struktur, inteligentních snímačů a měřicích systémů pro textilní stroje.

Prof. Ing. Jiří Militký, PhD.
 Dekan TU v Liberci, čestný člen redakční rady

POLYPROPYLENE FIBRES MODIFIED BY NANO-TiO₂ AND MONTMORILLONITES

Marcinčin A.; Jurenková M., Kubíková M., Hricová M., Borsig E.,
Brejka O.*

*Slovak University of Technology in Bratislava, Department of Fibres and Textile Chemistry,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK,
e-mail: anton.marcincin@stuba.sk*

* *Research Institute for Man-Made Fibres, Štúrová 2, 059 21 Svit, SK*

The paper deals with the preparation conditions, structure and properties of nanocomposite fibres based on synthetic polymers (polypropylene (PP), polyamide 6 (PA6) and polyethylene terephthalate (PET)), inorganic fillers NanoTiO₂, and layered silicates. The concentrates of the solid nanoadditives for modification of the polymers before spinning were used. In the experimental work the investigation of the rheological properties of polymer melt containing inorganic solid particles as well as the morphology and selected properties of composite fibres are presented. Some correlations between the rheological properties of concentrate dispersion of nanoparticles and properties of nanocomposite fibres such as external and internal unevenness and mechanical-physical properties are discussed as well.

Key words: nanocomposites fibres, nanopigments, rheological properties, unevenness of fibres.

Introduction

Silicate nanofillers in thermoplastic polymer can act mainly as a reinforcing phase and improve the mechanical physical properties of engineering polymers and synthetic fibres [1–4]. Besides, they can improve such key properties of polymers as thermal stability, flammability, optical properties, permeability, barrier against radiation and thermo-regulatory properties. Other types of nanoscale composites are based on the high dispersion degree of fillers and pigments such as TiO₂, soot and organic pigments [5]. These nanocomposites provide an enhancement of the colour strength of pigmented fibres, a barrier against UV radiation, and improve the dimensional stability of polymer products and the exhaust dyeability of fibres [6, 7].

The third class of polymer nanocomposites is based on an application of metal or other conductive nanoparticles in a polymer matrix to obtain electrical and thermo-conductive polymers and fibres, materials with magnetic properties, bioactive polymers and fibres [8, 9]. Special polymer blends and blend fibres with a polyfibrillar structure with or without solid nanoparticles, represent the fourth important class of polymer composites with a multiplicative modification effect at a low concentration of additives. A co-continuous phase of dispersed polymer containing the active nanoparticles can significantly enhance the electrical conductivity of polymer at the same concentration of particles in conductive phase. In addition, the mechanical properties such as elasticity of the fibres can be enhanced [10].

Nowadays, many polymer nanocomposites with unique properties can be used and applied in fibre and textile technology. They provide advanced nanocomposite fibres for clothing and technical applications. The positive effect of layered silicates on the mechanical properties of polypropylene fibres was discovered at various deformations and orientations of polypropylene fibres using the organophilic-layered silicates Somasif ME [4]. The exfoliation of silicate plates into nano-dispersion was confirmed by TEM (transmission electron microscopy).

The nanodispersion of layered silicates was found in syndiotactic PP (sPP) at a high draw ratio [11]. The modification of synthetic fibres by silver nanoparticles is very interesting from the point of view of the development of antibacterial fibres and fibres with dyeability from a bath [12].

Polymer nanocomposites based on layered silicates and polyamide (PA) [2, 13], polypropylene (PP) [14], and polyester (PES) [15] have a special importance for their application in fibre preparation. Their involvement in fibre production depends on the ability to form the nanodispersion in polymer melt before spinning. Contemporary experience shows the additional necessity to use a suitable compatibiliser for preparation of polyolefine nanocomposites [4, 11, 14].

In this paper some experimental results concerning the application of inorganic nanoadditive in the preparation of PP, polyethylene terephthalate (PET) and PA6 modified fibres as well as the preparation of polypropylene – montmorillonite nanocomposite fibres are pre-

sented. The rheological properties of polymer nanodispersions and the structure and selected properties of nanocomposite fibres are discussed in this paper as well.

Experimental

Material used

Inorganic additives:

- Montmorillonite (MMT) K-10, 220–270 m²/g, Aldrich
- Montmorillonite (MMT) KSF, 20–40 m²/g, Aldrich
- Somasif ME 100 (SME 100), organophilic layered MMT, Chemical Co, Japan
- NanoTiO₂ – Hombitec S100, Sachtleben Chemie GmbH, Austria

Polymers:

- Polypropylene HPF – powder (PP HPF), Slovnaft Co, MFI = 5,0 g/10 min
- Polypropylene TG 920 (PP TG 920), Slovnaft Co, MFI = 12,5 g/10 min
- Polyamide 6 (PA6), Nylstar Co, $\eta_{rel(H_2SO_4)} = 2,6$
- Polyethylene terephthalate (PET), SH Senica, IV = 0,65 l.g⁻¹

Concentrates were prepared using a twin-screw extruder (ϕ 28 mm) under standard conditions:

- PP HPF + 5% NanoTiO₂ (270 °C); PA6 + 5% NanoTiO₂ (280 °C); PET + 5% NanoTiO₂ (295 °C)
- PP + 10% MMT K-10; PP + 10% MMT KSF; PP + 10% MMT K-10 + 5% NSPO; PP HPF + 10% MMT KSF + 5% NSPO were prepared at 250 °C
- PP HPF + Somasif ME 100 (SME) (1, 3, 5 wt%) + 20% PP-g-MA using twin screw extruder at 190–230 °C

Nanocomposite fibres:

The model nanocomposite fibres containing MMT K-10 and MMT KSF were prepared using laboratory spinning equipment with an extruder ϕ = 16 mm at 250 °C and a take up of 150 m.min⁻¹. The fibres were drawn on a ratio λ = 3. The model composite fibres containing Na-

noTiO₂ were prepared using laboratory spinning equipment with an extruder ϕ = 32 mm and the following temperatures: for PP 275 °C, for PA6 280 °C and for PET 295 °C. The fibres were drawn on λ = 3. The linear density of the fibres was: PP-NanoTiO₂ – 136 dtex, PA6 – NanoTiO₂ 113 dtex and PET – NanoTiO₂ 134 dtex.

Methods used

Rheological properties.

The Göttfert extrusionmeter for measurement of the basic rheological parameters was used. Temperature of the measurement was the same as in spinning (for PP 275 °C, for PA6 280 °C and for PET 295 °C). The viscosity η ($\eta = \tau \cdot \dot{\gamma}^{-n}$ Newton law), power law index n ($\eta = k \cdot \dot{\gamma}^n$, Oswald de Waele) and coefficient of empirical equation $\log \eta = \log \eta_{\min} + \lambda \cdot \dot{\gamma}^{-1}$, where τ – shear stress and λ – coefficient of agglomeration, η_{\min} – the lowest viscosity, $\dot{\gamma}$ – shear rate, K – coefficient, as the main quantities were evaluated.

The external unevenness of the fibres as an unevenness of the fibre's diameter statistically on 10 m length using a light microscope was measured and expressed by coefficient of variance of diameter (CV_d).

The internal structural unevenness of the fibres as unevenness of tenacity of the fibres using Instron 1112 was evaluated and expressed by coefficient of variance of tenacity (CV_T).

Results and discussion

The mutual interactions of the NanoTiO₂ particles, their interactions with the polymer and compatibiliser as well as the effect of the technological conditions on the dispersion structure, the agglomeration ability of the particles and their distribution in the polymer matrix were investigated in the experimental work. The rheological properties expressed by some parameters of the empirical rheological equations sensitively reflect these changes in the structure of the solid particle dispersion in the polymer melt.

Table 1 Rheological characteristics, power law index n , agglomeration coefficient λ and viscosity of the polymer composites at the temperatures PP 275 °C, PA6 280 °C, PET 295 °C, PP + MMT 250 °C

Sample	n	λ	η [Pa.s]			
			$\dot{\gamma} = 50$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 100$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 300$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 500$ [s ⁻¹]
PP	0,53	0,11	230	166	99	78
PP + NanoTiO ₂ (5%)	0,51	0,06	127	91	53	42
PA6	0,73	0,05	213	177	131	115
PA6 + NanoTiO ₂ (5%)	0,70	0,05	199	161	115	99
PET	0,63	0,03	98	82	61	53
PET + NanoTiO ₂ (5%)	0,59	0,03	90	68	43	35
PP + MMT K-10	0,63	0,06	158	122	81	67
PP + MMT KSF	0,56	0,11	276	203	125	100
PP + MMT K-10 + NSPO	0,46	0,24	435	299	164	125
PP + MMT KSF + NSPO	0,38	0,37	520	337	170	123

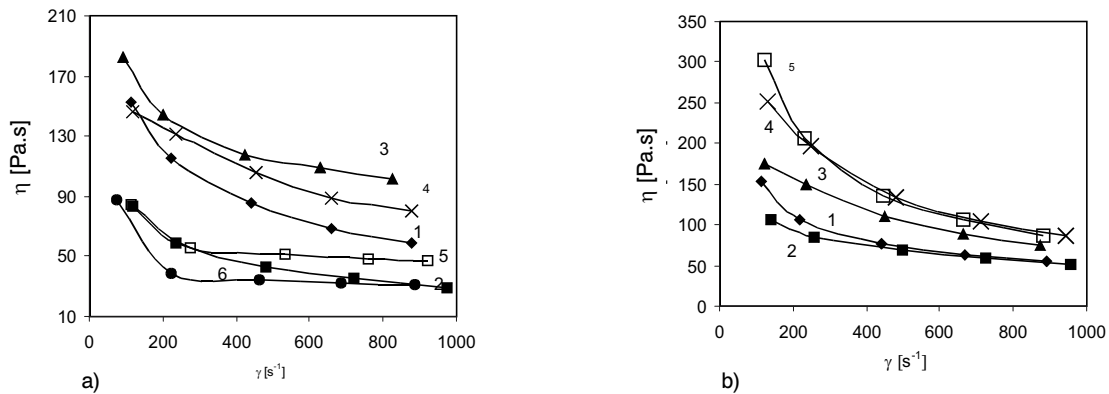


Fig. 1 Dependence η on $\dot{\gamma}$ for PP, PA6, PET and concentrates containing 5 wt.% NanoTiO₂; 1 – PP, 2 – PP+NanoTiO₂ (275 °C), 3 – PA6, 4 – PA6+NanoTiO₂ (280 °C), 5 – PET, 6 – PET + NanoTiO₂ (295 °C) (a); Dependence η on $\dot{\gamma}$ for PP and concentrates containing 10% MMT; 1 – PP, 2 – PP+MMT K-10, 3 – PP+MMT KSF, 4 – PP+MMT K-10+NSPO, 5 – PP+MMT KSF+NSPO at 250 °C (b)

The rheological behaviour of the NanoTiO₂ dispersion in the synthetic polymers reveals a small decrease in the power law index of 5% dispersion of solid particles in PP, PA6 and PET in comparison with the unmodified polymers. The decrease of the viscosity of the polymer dispersion of NanoTiO₂ and the increase of the power law index n with regard to the polymer values are not common phenomena and can be caused by a contribution of the organic phase on the NanoTiO₂ surface (15 wt%), with degradation during the grinding of the polymers and by the preparatory conditions of the concentrates. In any case the presence of the solid particles of NanoTiO₂ does not increase the viscosity of the dispersion in the whole range of the shear rate (Table 1, Figure 1a). The same rheological behaviour of montmorillonites in the PP carrier is observed (Table 1, Figure 1b). The addition of a dispersing agent-compatibiliser based on polypropylene oxidistearine (NSPO) leads to an increase of the viscosity of the MMT dispersion more than two times compared with PP and more than three times compared with dispersion without a compatibiliser. NSPO acts very efficiently and causes “effective increase” the solid particle concentration in the disper-

sion. The increase of the viscosity results from an increase of degree of dispersion of the solid particles. The results reveal that potential nanoadditives without a compatibiliser create a typical microdispersion in polypropylene fibres. The presence of the compatibiliser at the same concentration of solid particles affects the essential growth of the number of particles in the dispersion with a subsequent increase in viscosity and a decrease in their diameter. The rheological behaviour of the dispersion reveals nanoscale level of the solid particles in polymer melt.

The rheological properties of the solid particle concentrates and the interaction of the components of the dispersion effect the “technological miscibility” of the concentrate and polymer before spinning and the selected properties of the modified fibres.

According to the three-layer model for immiscible polymers, the miscibility of the concentrate dispersion of the solid particles with the polymer in a molten state depends on the viscosity ratio of the dispersed phase and the polymer matrix. The same or lower viscosity of the concentrate relating to the polymer leads to favourable conditions for preparing the blend. The level of the

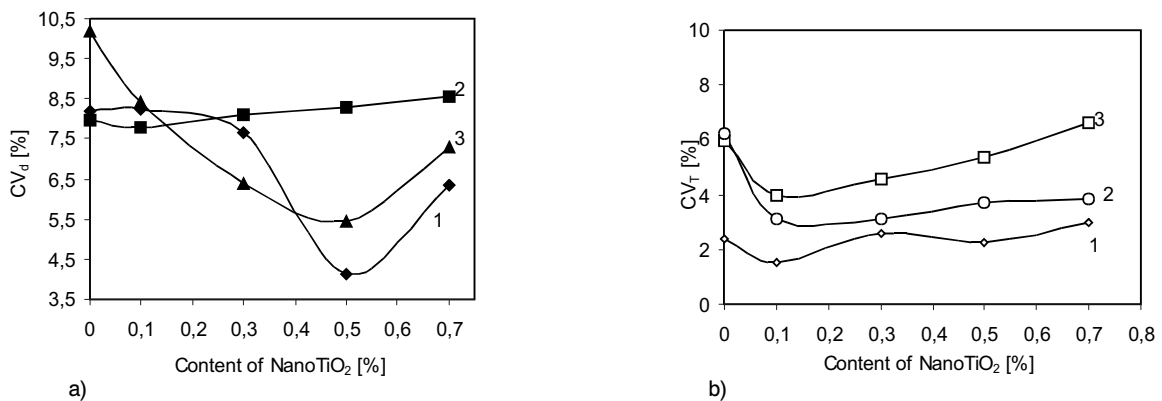


Fig. 2 Dependence CV_d on concentration NanoTiO₂ for drawn fibres (a) and dependence CV_T on concentration NanoTiO₂ for drawn fibres (b); 1 – PP+NanoTiO₂, 2 – PA6+NanoTiO₂, 3 – PET+NanoTiO₂

Table 2 Tensile strength and coefficients of the variation of the nanocomposite PP fibres

No	Sample	Tenacity [cN/dtex]	CV _T [%]	Elongation [%]	CV _E [%]
1	PP (100%)	5,3	2,7	27,5	5,0
2	PP+MMT KSF	4,6	1,8	26,2	4,2
3	PP+MMT K10+NSPO	4,5	1,7	26,7	5,6
4	PP	3,1	–	28,5	–
5	PP+1% SME 100	1,5	–	26,2	–
6	PP+3% SME 100	1,7	–	26,1	–
7	PP+5% SME 100	2,3	–	25,7	–

homogeneity of the “concentrate–polymer” blends can affect both the external and internal unevenness of the modified fibres. The external unevenness of the fibres modified by inorganic particles was evaluated by means of the coefficient of variance of the fibre diameter CV_d (Figure 2a). The internal unevenness of the composite fibres was determined by the coefficient of the variation of the tenacity of the fibres CV_T (Figure 2b).

The results reveal that at a low concentration of NanoTiO₂, CV_T and CV_d decrease in comparison with the unmodified fibres. The higher concentration of NanoTiO₂ leads again to an increase in the fibre’s unevenness. These phenomena are known in practice. Solid particles such as pigments and fillers in a low concentration are able to suppress the elasticity of polymer melt and improve the flow properties of polymer melt in the spinning process. A higher concentration of the dispersed phase can lead again to a higher inhomogeneity and higher unevenness of the fibres.

In spite of the lower general unevenness of the composite fibres, a decrease in tenacity, proportional to the content of the nanoadditive for all kinds of fibres, was observed (Figure 3a). A similar decrease in the tenacity of the composite fibres based on montmorillonite and also fibres modified by the nanoadditive Somasif were discovered (Table 2) in spite of the nano-size of the dispersed silicate particles (Figure 4). The positive effect of NanoTiO₂ on the unevenness of the fibres shows on the higher homogeneity of the structure of the modified

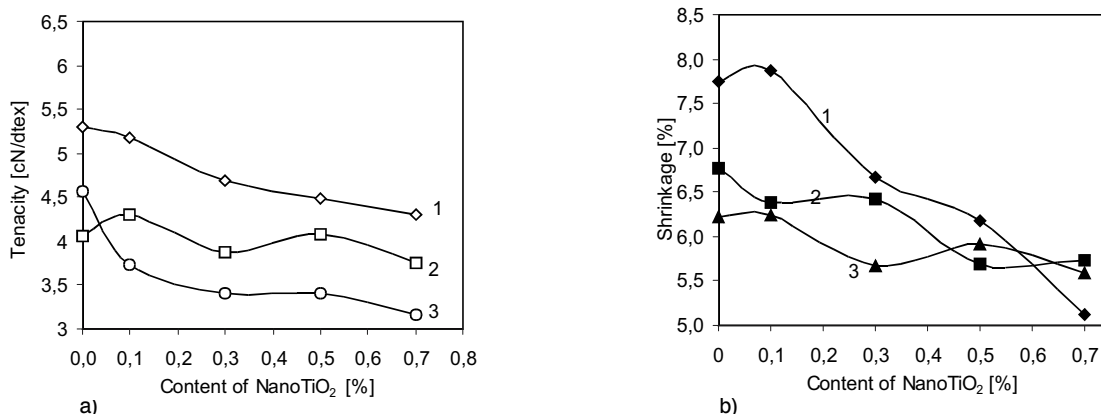


Fig. 3 Dependence of the tenacity of the fibres on the concentration of NanoTiO₂ (a). Shrinkage of the nanocomposite fibres versus content of the NanoTiO₂ at a temperature 130 °C (b). 1 – PP+NanoTiO₂, 2 – PA6+NanoTiO₂, 3 – PET+NanoTiO₂



Fig. 4 Parallel cut of PP – Somasif ME 100 nanocomposite fibres

fibres. That leads to a decrease in shrinkage of the fibres and an increase in the stability of their size (Figure 3b).

Conclusion

The application of NanoTiO₂ and montmorillonite in the preparation of PP, PA6 and PET fibres improves the rheological properties of the solid additive concentrates, decreases the geometric and structural unevenness of the modified fibres, as well as increases the dimensional stability of the annealed composite fibres.

In spite of the higher structural evenness of the composite fibres their tenacity decrease proportional to the content of the additive in the case of the nano-size of the solid particles (Somasif ME 100).

Suitable dispersing agents, e.g., compatibilisers, for increasing the degree of dispersion of the nanoadditi-

ve in the fibre-forming polymer, especially in PP are required.

The rheological behaviour of the concentrates of the inorganic nanoparticle additives is important from the point of view of processing in the mixing of components in a molten state and in spinning.

Acknowledgements

The support of the Slovak grant agencies APVT (grant 20-010102) and VEGA (1/9147/02) is appreciated

References

1. Pinnavaia, T. J.; Beall, G.: *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley and Sons, New York, (2000)
2. Alexandre, M.; Dubois, P.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 28 (2000) No. 1–2, pp. 1–63
3. Le, Baron. P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*, *Journal Applied Clay Science*, Vol. 15 (1999) No. 1, pp. 11–29
4. Pavlikova, S.; et al.: *Fiber spinning from poly(propylene)-organoclay nanocomposite*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89 (2003) No. 3, pp. 604–611
5. Marcinin, A.: *Modification of fiber-forming polymers by additives*, *Progress in Polymer Science*, Vol. 27 (2002) No. 5, pp. 853–913
6. Quinque, F. S.: In proceedings: *Polymer Fibres 2002*, UMIST, Manchester, UK, 2002
7. Fössel, M.; et al.: *Praktische Erfahrungen mit Solartex-Produkten bei der Ausrüstung von Sonnenschutz Kleidung*, *Melliand Textilberichte*, Vol. 78 (1997) No. 7–8, pp. 515–518
8. Gubin, S. P.: *Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure and properties*, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Vol. 202 (2002) No. 2–3, pp. 155–163
9. Kim, B.; Koncar, V.; Devaux, E.: *Electrical properties of conductive polymers/PET nanocomposites fibres*, *Proceedings of World Textile Conferences, 3rd AUTEX Conference*, pp. 117–122, Gdansk, Poland, June 2003, Technical University of Lodz, (2002)
10. Harlin, A.; Nousiainen, P.: *Electrically and optically conductive synthetic polymer fiber*, *Chemical Fibers International*, Vol. 53 (2003) No. 1, pp. 42–45
11. Mlynarcikova, Z.; et al.: *Syndiotactic polypropylene/organoclay nanocomposite fibers: Influence of the nano-filler and compatibiliser*, *Polymers for Advances Technology*, (in press)
12. Yeo S. Y., Lee H. J., Jeong S. H.: *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*, *Proceedings of Polymer Fibres 2002*, UMIST Manchester, UK, July 2002, The Fiber Society, Manchester, (2002)
13. Incarnato, L; et al.: *Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites*, *Polymer*, Vol. 45 (2004) No. 10, pp. 3487–3496
14. Manias, E.; et al.: *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties* *Chemistry of Materials*, Vol. 13 (2001) No. 10, pp. 3516–3523
15. Messersmith, P. B.; Gianneli, E. P.: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33 (1995) No. 3, pp. 384

Received: December 2004

Polypropylénové vlákna modifikované nano-TiO₂ a montmorillonitom

Translation of abstract:

Polypropylene Fibres Modified by nano-TiO₂ and Montmorillonites

Článok sa zaoberá podmienkami prípravy, štruktúrou a vlastnosťami nanokompozitných vlákien na báze syntetických polymérov (polypropylén, polyamid 6 a polyetylén tereftalát) a anorganických plnív ako NanoTiO₂ a vrstevnatých silikátov. V experimentálnej časti práce sa hodnotili reologické vlastnosti polymérnej taveniny obsahujúcej tuhé anorganické častice, ďalej morfológia a vybrané vlastnosti kompozitných vlákien. Sú hodnotené aj niektoré korelácie medzi reologickými vlastnosťami častíc koncentrátov a vlastnosťami nanokompozitných vlákien ako sú vonkajšia a vnútorná nerovnomernosť a mechanicko-fyzikálne vlastnosti.

INTERACTION OF PARTICLES IN PIGMENTED POLYESTER

Hricová M., Marcinčin A., Brejka O.*

Slovak University of Technology in Bratislava, Department of Fibres and Textile Chemistry,
 Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK
 e-mail: marcela.hricova@stuba.sk

* Research Institute for Man-Made Fibres, Štúrová 2, 059 21 Svit, SK,

The paper deals with the preparation conditions and interactions of components in pigmented polyesters. Polyester – black pigment – dispersant composition and interactions of these components in concentrate dispersion and in pigmentation of fibres are interesting from the academic and also from the practical points of view. In the experimental work the rheological method has been used for estimation of the interactions of components in polyester black pigment concentrates and for evaluation of the aggregation ability of pigment particles in polymer melt. Further, the correlation of the selected rheological parameters of pigment concentrates and the mechanical – physical properties of pigmented polyethylene terephthalate (PET) fibres are discussed. In the case of pigmented polyester fibres the micro and nano dispersion level of the black pigment particles is assumed.

Key words: black pigment, concentrate, pigmented polyester.

Introduction

Black pigments are very often used for mass colouring of polyester products such as fibres and foils. An extremely high degree of dispersion of the solid particles close to nano size is perpetually requested, mainly for fibres with a low linear density. In general, a two-step process is needed to obtain an extremely high degree of dispersion of the solid particles in polymer melt. The first step consists in the preparation of the concentrate dispersion of the solid particles (30–50%) in the polymer carrier as a rule. In the second step the pigment concentrate is dispersed in the basic polymer; and the final concentration of the solid particles depends on the ratio of the polymer–concentrate. The properties of the components and mixing conditions have to be selected

and optimised to get a high degree of solid particle dispersion without large agglomerates. On the other hand, the higher the degree of dispersion, the greater the ability to create particles agglomerates in the dispersion and the lower stability of the dispersion (Figs. 1, 3).


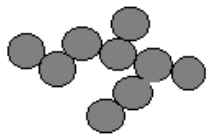


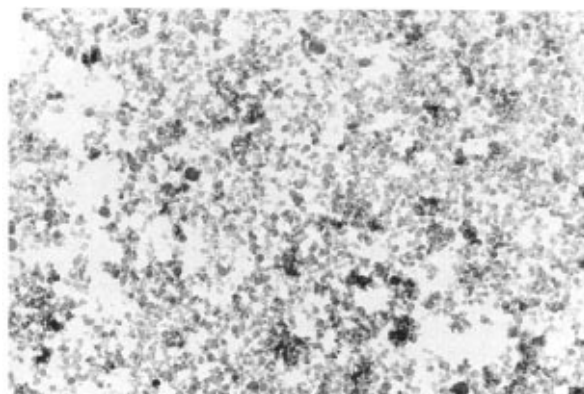
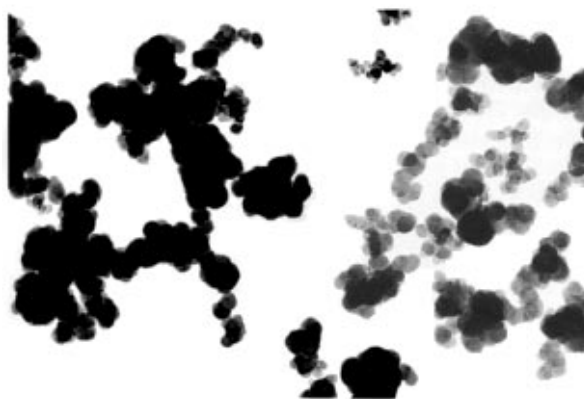
<p>large size, low structure, lowest viscosity, highest loading, least electrically conductive</p> 	<p>easiest to disperse, weakest colour, bluest tone</p> 
<p>most difficult to disperse, strongest colour, brownest tone</p> 	<p>highest viscosity, lowest loading, most electrically conductive</p> 

Fig. 1 Basic performance of C.I. Pigment Black 7



2a



2b

Fig. 2 Black pigment with an average particle size about: 14 nm (small particle size) 2a, 50 nm (large particle size) 2b.

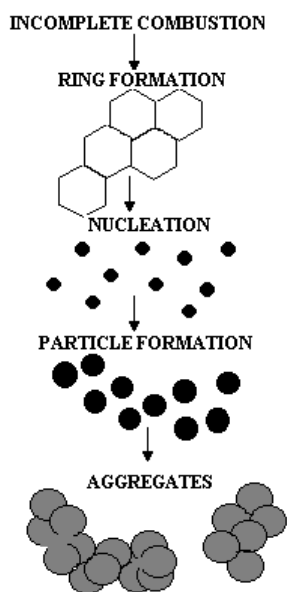


Fig. 3 Carbon black aggregate formation

Recently, selected rheological parameters were used for the indirect estimation of the degree of change in the dispersion of the solid particles during the dispersal of the pigments in polymer melt [1, 2]. Changes in the viscosity of the dispersion, in the power law index and in the „agglomeration coefficient“ indicate the aggregating ability of solid particles in a polymer medium. They also provide basic information about the rheological behaviour of dispersion in the mixing process of concentrate solid particle dispersion with a polymer in a melt state. The technological miscibility of concentrate dispersion with basic polymer can be estimated using a three-layer model for immiscible polymers. The model provides information about the shear rate in components in dependence on total shear stress under laminar flow conditions [3, 4].

In this paper the rheological properties of polyester black pigment concentrates from the point of view of pigment dispersability are investigated. The selected rheological parameters related to the technological miscibility of the concentrate with polyethylene terephthalate to the structural unevenness and the basic mechanical properties are discussed as well.

Experimental

Polymers and additives used:

- Polyethylene terephthalate (PET A), SH Senica, SK, $[\eta] = 0,65 \text{ l.g}^{-1}$
- Polyethylene terephthalate (PET L), carrier, SH Senica, SK, $[\eta] = 0,55 \text{ l.g}^{-1}$
- Polybutylene terephthalate (PBT), carrier, Celanese, USA
- Licowax E (LiE), polyester wax (montane wax).

Pigments:

C.I. Pigment Black 7

- Black Pearls 4560 (B.P.), Cabot, USA, BET surface area $250 \text{ m}^2/\text{g}$, average primary particle size 18 nm
- Printex L6 (P.L6), Degussa, D, BET surface area $115 \text{ m}^2/\text{g}$, average primary particle size 25 nm

Preparation of polyester concentrates and polyester fibres

The pigment concentrates in the polyester carriers PET L and PBT were prepared using the Werner Pfleiderer twin screw extruder ($\phi = 28 \text{ mm}$) at $280 \text{ }^\circ\text{C}$. The polymer powder and pigment with dispersant and stabiliser were mixed in a fluid mixer 3 min and subsequently melted and mixed in a twin screw extruder $\phi = 28 \text{ mm}$. The concentrate dispersion in a chips form contained 30 wt.% of black pigment.

The laboratory spinning equipment with an extruder, $\phi = 30 \text{ mm}$, was used for preparation of the pigmented PET fibres (based on PET A). The polymer and concentrates were dried at $170 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours before spinning. A low speed spinning method with a take up of 1000 m.min^{-1} with standard cooling under a spinneret was used. The fibres were drawn on a ratio of 1:3 at a temperature of $140 \text{ }^\circ\text{C}$. The linear density of the fibres was $T_{\text{dt}} = 160 \text{ dtex} \times f40$. $T_{\text{ind}} = 4,0 \text{ dtex}$. The total concentration of the pigment in the PET fibres was 1 wt.%.

Methods

The Göttfert-type rheoviscosimeter for measurement of the rheological properties of the polyester concentrates and PET A was used. The equipment is based on a single extruder for melting and pressure development in front of the capillary ($\phi = 2 \text{ mm}$). The melt is extruded through the capillary continuously. The pressure in front of the capillary and the extrudate volume was used for an evaluation of the basic rheological parameters of the polymer melt.

The basic mechanical – physical properties of the PET pigmented fibres were measured using an Instron 1112 instrument. The fibres before measurement were annealed at $120 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min without shrinking (at a constant length). Their tenacity, elongation and coefficients of variance for estimation of the internal (structural) unevenness of the fibres were evaluated.

Results and conclusion

The concentrate dispersion of pigments both Printex L6 and Black Pearls 4560 in the PET L carrier exhibit in comparison with a similar composition of PBT concentrates: a higher deviation from Newtonian behaviour, a higher agglomeration ability and a higher viscosi-

Table 1 Rheological characteristics of PET L pigment concentrates: power law index n , agglomeration coefficient λ and viscosity η

Sample	n	[Pa.s]				λ
		$\dot{\gamma} = 50$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 100$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 150$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 300$ [s ⁻¹]	
PET A	0,91	292	274	264	248	0,02
PET L	0,91	122	115	111	105	0,01
PET L + P.L6	0,45	827	566	453	310	0,43
PET L + P.L6 + 1%LiE	0,30	798	490	369	227	0,49
PET L + P.L6 + 3%LiE	0,28	688	418	312	190	0,56
PET L + B.P.	0,49	591	415	337	236	0,30
PET L + B.P. + 1%LiE	0,42	559	373	294	196	0,31
PET L + B.P. + 3%LiE	0,39	558	366	286	187	0,35

Table 2 Rheological characteristic of PBT pigment concentrates: power law index n , agglomeration coefficient λ and viscosity η

Sample	n	[Pa.s]				λ
		$\dot{\gamma} = 50$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 100$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 150$ [s ⁻¹]	$\dot{\gamma} = 300$ [s ⁻¹]	
PET A	0,91	292	274	264	248	0,02
PBT	0,88	157	144	137	126	0,02
PBT + P.L6	0,76	330	280	255	216	0,21
PBT + P.L6 + 1%LiE	0,52	560	401	330	236	0,24
PBT + P.L6 + 3%LiE	0,48	681	474	384	268	0,34
PBT + B.P.	0,64	430	336	290	227	0,14
PBT + B.P. + 1%LiE	0,62	410	315	270	207	0,16
PBT + B.P. + 3%LiE	0,33	327	205	156	98	0,18

ty in the entire investigated range of the shear rate (Tables 1, 2) in spite of the lower viscosity of the PET L in comparison with the PBT. The effect of the pigment's structure on the rheological properties of the black pigment concentrates is characterised by a significantly higher viscosity of pigment dispersion based on Printex L6 in both the PET carrier and the PBT carrier with the dispersant LiE in spite of the lower viscosity of the Printex L6 dispersion in the PBT carrier compared with the PET L one without any dispersant (Tables 1, 2). The polyester wax Licowax E in the concentrate pigment dispersion in the polyester carriers significantly increases the deviation from the Newtonian flow and also the agglomeration ability of the pigments. In this case the polyester wax behaves as a typical dispersant of the solid particles in the polymer carrier.

In general, the viscosity of the pigment dispersion decreases depending on the concentration of LiE, except for the dispersion of Printex L6 in the PBT carrier where the viscosity significantly increases at a higher content of LiE (Tables 1, 2, Figs. 1, 2).

The increase in the deviation from the Newtonian flow and the increase in the agglomeration coefficient by the dispersant LiE indicate an increase in degree of the dispersion of the solid particles in the polymer medium. The increase in the interface in the pigment dispersion also leads to a higher viscosity of the dispersion in spite of the low molecular weight and the low concentration of the dispersant LiE in the case of the PET L – Printex L6 dispersion. The viscosity of the PES concentrates containing LiE is a result of the higher degree of dispersion of the solid particles (leads to higher viscosity) and the

Table 3 Effect of Licowax E (LiE) in PET L concentrates (30% of pigments) on tenacity T , elongation E and their coefficients of variation for PET A fibres

PET concentrate composition	T [cN/dtex]	CV_T [%]	E [%]	CV_E [%]
P.L6 30%	2,65	5,6	16	15,7
P.L6 30%, LiE 1%	2,93	4,1	25	11,1
P.L6 30%, LiE 3%	2,70	3,8	18	13,4
B.P. 30%	2,98	4,9	20	11,4
B.P. 30%, LiE 1%	3,08	4,3	26	12,4
B.P. 30%, LiE 3%	2,87	3,5	29	10,4

Table 4 Effect of Licowax E (LiE) in PBT concentrates (30% of pigments) on tenacity T , elongation E and their coefficients of variation for PET A fibres

PBT concentrate composition	T [cN/dtex]	CV_T [%]	E [%]	CV_E [%]
P.L6 30%	2,82	4,0	19	13,3
P. 30%, LiE 1%	2,65	5,4	25	12,2
P.L6 30%, LiE 3%	2,64	5,6	18	17,7
B.P. 30%	3,12	4,8	22	15,2
B.P. 30%, LiE 1%	3,16	4,6	27	13,8
B.P. 30%, LiE 3%	2,84	4,3	24	17,5

degradation effect of LiE on polyesters (leads to lower viscosity).

The technological miscibility of polyester pigment concentrates with the polymer PET A before spinning is expressed by the unevenness of the fibre structure, which is reflected in the tenacity, elongation and coefficient of the variance of these quantities under measurement conditions. PET fibres pigmented by B.P. concentrate in both PET and PBT

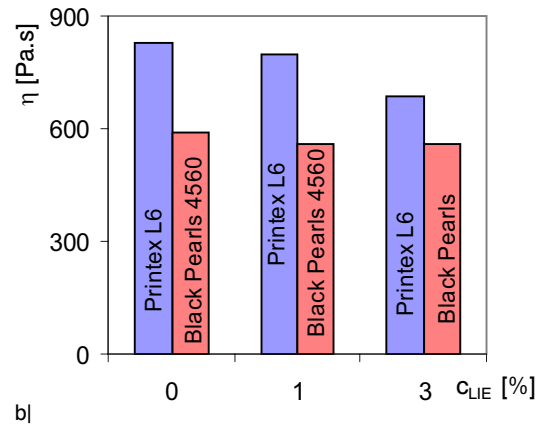
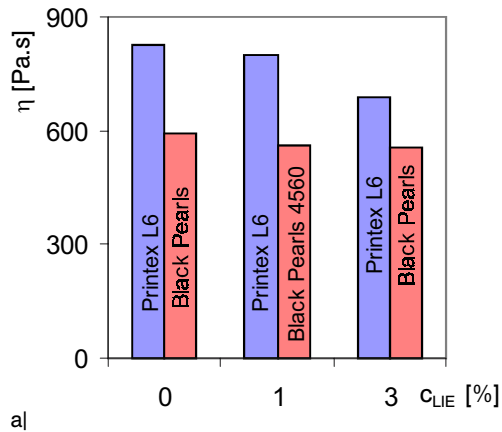


Fig. 1 Dependence of viscosity on the concentration of dispersant (LiE) in the concentrates in PET (a) and PBT (b) carrier at 275 °C

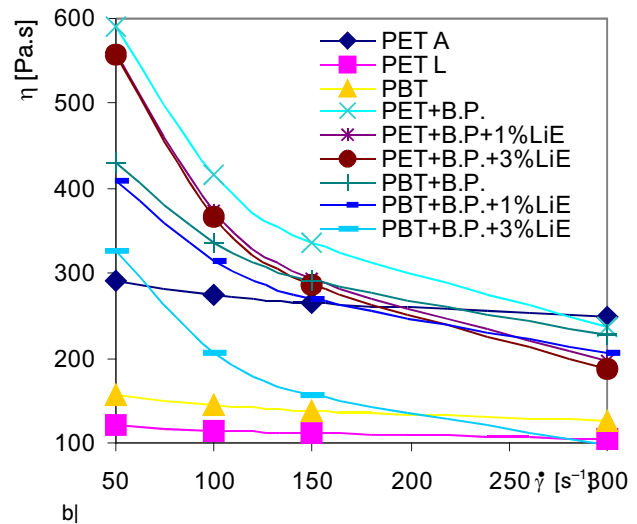
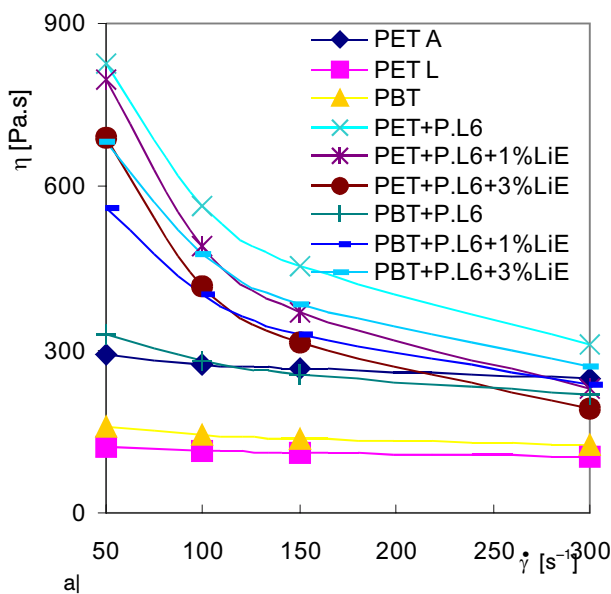


Fig. 2 Dependence of viscosity on the shear rate for PET L and PBT concentrates of pigments Printex L6 (a) and Black Pearls 4560 (b)

provide a totally higher tenacity and higher elongation at a break as well as a lower coefficient of the variation of the tenacity. The lower tenacity, elongation and higher coefficient of the variance of these quantities of PET fibres pigmented by Printex L6 correspond with the higher viscosity of these concentrates in both PBT and PET L. The lower viscosity and evenness of the Black Pearls 4560 concentrates correspond with the higher tenacity and evenness of PET pigmented fibres (Tables 3, 4).

Conclusion

- The rheological properties of concentrate dispersion and the structural unevenness of the pigmented fibres are proposed as a method for the evaluation of the processing of the pigment concentrates in spun dyed or pigmented fibre preparation.

- The lower viscosity of the concentrates corresponds with the higher tenacity of the fibres and lower structural unevenness of the fibres. (In this case the viscosity of the concentrate is in general higher than the viscosity of the pigmented polymer).
- Oligomeric polyester wax can be used as an effective dispersant for concentrates based on C.I. Pigment Black 7 and polyester carrier.

Acknowledgements

The support of the Slovak grant agencies APVT (grant 20-010102) and VEGA (1/9147/02) is appreciated

References

1. Marcinčin A.: Modification of fiber-forming polymers by additives, Prog. Polymer Sci. 27 (2002), pp. 853–913
2. Marcinčin A., Hricová M., Luivjanský J: Influence of the Rheological Properties of Pigment Concentrates on

- Unevenness of Polypropylene Spun Dyed Fibres, *Fibres & Textiles in EE*, 1, Vol. 13, 2005, in press
3. Elemans P.H.M.: Modelling of the processing of incompatible polymer blends, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 1989, pp. 1–15
4. Torner V.R.: Teoreticeskije osnovy prerabotky polimerov, Moskva, Vol. 210, 1977

Received: December 2004

Vzájomné interakcie častíc v pigmentovanom polyesteru

Translation of abstract: Interaction of particles in pigmented polyester

Článok sa zaoberá podmienkami prípravy a interakciami jednotlivých komponentov pri príprave pigmentovaných polyesterov. Zloženie polyester – čierny pigment – dispergátor a ich vzájomné interakcie sú zaujímavé nielen z akademického, ale i praktického hľadiska.

V experimentálnej práci bola na skúmanie vzájomných interakcií komponentov v polyesterových koncentrátoch čiernych pigmentov a na hodnotenie agregáčnej schopnosti pigmentových častíc v polymérnej tavenine použitá reologická metóda.

Ďalej sa článok zameriava na koreláciu vybraných reologických parametrov koncentrátov pigmentov a mechanicko-fyzikálnych vlastností pigmentovaných polyetyléntereftalátových vlákien. V prípade pigmentovaných polyesterových vlákien sa predpokladá stupe rozptylu častíc čierneho pigmentu v mikro a nano oblasti.

UTILIZATION OF FENTON REACTION FOR THE DEGRADATION OF DYES UNDER ACIDIC AND NEUTRAL pH CONDITIONS

Prousek, J., Palacková, E.

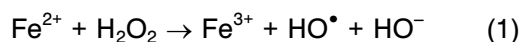
*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
E-mail: jozef.prousek@stuba.sk*

Fenton and modified Fenton-like systems such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ have been studied for oxidative degradation of the following dyes: Methyl Orange, Isolan Orange S-RL, Isolan Gelb S-GL, and Isolan Marineblau S-RL. Both ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) and Mohr's salt ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) have been used as Fe^{2+} ion sources. With Mohr's salt the Fenton reaction has been successfully carried out under both acidic (pH 3) and neutral (pH 7) conditions. The degradation and decolourization abilities of the new Fenton-like system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ have also been tested. The main results of this study are the use of Mohr's salt under neutral conditions and practical utilization of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ system in the Fenton-like reaction. All runs have led to the complete decolourization of the model coloured wastewaters. The Fenton reaction was also successfully tested for the treatment of actual wastewater from washing raw cotton.

Introduction

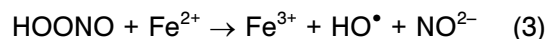
The textile dyeing and finishing industry produces large volumes of discharge effluents, and is considered one of the major industrial polluters. Among the different dyes and pigments available, azo dyes constitute over 50 % of all textile dyes used in the industry. Azo dyes are characterized by nitrogen-to-nitrogen double bonds ($-\text{N}=\text{N}-$), their superior fastness to the applied fabric and high photolytic stability. However, due to the dye's fixation rates, ranging between 60 % and 90 % [1], amounts of the dyestuff used remain in the spent dye bath after the dyeing process. Treatment of the spent dye bath effluent is difficult and ineffective with biological (activated sludge) processes [2] and results in about 15 % of the unfixed dyes being discharged into the environment [3]. Thus, conventional wastewater treatment facilities are unable to meet effluent colour standards for discharge. This is a reason for the development of more effective decolourization treatment technologies.

Advanced oxidation processes (AOPs) of dye effluents have been explored as a potential solution. One of these AOPs, Fenton oxidation, has recently become the focus of increased attention, because of its ability to effectively generate HO^\bullet radicals, which react rapidly and unselectively with most organic compounds. Due to the non-specific and high electron affinity of the hydroxyl radical, the degradation products can be hydroxylated or partially oxidized intermediates, dimerized compounds, carbon dioxide, and mineral acids. Fenton oxidation involves a reaction between Fe^{2+} and H_2O_2 to produce the HO^\bullet radicals in an acidic medium of about 3 pH (Equation 1) [4, 5]:



Generally, the Fenton oxidation process is composed of four stages: pH adjustment, oxidation reaction, neutralization and coagulation, and precipitation. Therefore, the organic substances are removed at two stages of the oxidation and the coagulation [6]. In this AOP, the organic substances (such as dye) reacted to the Fenton reaction to reduce toxicity (or phototoxicity) and COD.

The use of Mohr's salt instead of ferrous sulfate at a neutral pH is a new approach. Similarly, a new Fenton-like oxidation system such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ has been tested as a strong source of hydroxyl radicals. It is well known that the reaction of H_2O_2 with nitrous acid at an acidic pH leads to the peroxyntous acid HOONO, which is a much more powerful oxidant than hydrogen peroxide [7]. Peroxyntous acid also plays a crucial role in biological systems as a strong oxidant capable of modifying most biological molecules and compounds [8,9]. On the basis of Gould's results [10], we also proposed the Fenton chemistry in the new AOP system such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$:



The approach presented here is basically different in that the short-lived oxidant HOONO is generated in situ as a very reactive intermediate according to Equation (2). This reaction is a rapid process. After its generation, HOONO is used for the rapid and direct oxidation of the organic substrate or for the generation of reactive hydroxyl radicals by a Fenton-like reaction according to Equation (3). Thus, a new AOP system such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ produces hydroxyl radicals in two similar ways, i.e., by the Fenton reaction (reaction of Fe^{2+} with

H₂O₂) and by the Fenton-like reaction (reaction of Fe²⁺ with HOONO).

Apart from the above hydroxyl radical-mediated oxidations, high-frequency sonolysis can also degrade dyes, such as eosin B [11].

In this study, the Fenton and Fenton-like reactions have been used for the colour and COD removal in model coloured wastewaters for the following dyes: Methyl Orange, Isolan Orange S-RL, Isolan Gelb S-GL, and Isolan Marineblau S-RL. It was found that the substitution of ferrous sulfate by Mohr's salt led to the better efficiency of the COD removal. It was also found that the use of Mohr's salt under neutral pH conditions resulted in an almost identical COD removal efficiency such as under acidic pHs.

Finally, the new Fenton-like system H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ has also been studied and described in our work [12].

Experimental

The Methyl Orange, Isolan Orange S-RL, Isolan Gelb S-GL, and Isolan Marineblau S-RL dyes were provided by Bayer Germany. The ferrous sulfate (FeSO₄·7 H₂O), Mohr's salt (MS) (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6 H₂O, sodium nitrite (NaNO₂), NaOH, 30 % hydrogen peroxide and sulfuric acid were from Lachema (Brno, Czech Republic). Polyaluminium chloride (PAC-10, Novaflok, Nováky, Slovak Republic) was used as a coagulant and a 0.1 % solution of Zetag 57 (Allied Colloids, The Netherlands) was used as a flocculant. All the stock solutions were prepared in deionized water. Chemical Oxygen Demand (COD) was conducted by the semi-micro method [13] in a thermoreactor (MERK TR 200) at 150 °C, and the pH value was measured by pH-meter (Ion-Activity Meter MS 20). The pH level of the reaction solution was adjusted by either 20 % of the sodium hydroxide or 5 % of the sulfuric acid. Peroxynitrous acid was generated *in situ* by the addition of NaNO₂ to the acid solution of hydrogen peroxide. Each experiment was carried out in a 500 ml Erlenmeyer flask, and the water-coloured solution was continuously stirred with a magnetic stirrer (MM 2A, at 300 r.p.m.), ensuring the uniform mixing of the degrading dye solution. The reaction temperature was 25 °C. All the experiments were carried out at pH 3 or pH 7. The dye concentration was measured at its maximum absorbancy using a UV spectrophotometer (Specol 11, Germany) for Methyl Orange at 464 nm, Isolan Orange S-RL at 475 nm, Isolan Gelb S-GL at 439 nm, and Isolan Marineblau S-RL at 575 nm. All of the chemicals were used as received, without further purification.

Oxidative degradation and decolourization of dyes

For each experiment the sample pH was adjusted to pH 3 by 5% sulfuric acid, and 300 ml of the coloured

acidic solution was placed in the Erlenmeyer flask. Amounts of ferrous sulfate and then 30% hydrogen peroxide were added to the well-stirred solution. After 2 hours of the reaction, the resulting colourless solution was allowed to rest 1 hour without stirring; then it was neutralized by 20% NaOH to a neutral pH. After mixing, the polyaluminium chloride (PAC) as a coagulant (2 drops) and 2 drops of flocculant were added to the resulting bulky sludge mixture. After sedimentation of the sludge (approx. 2 hrs), the COD removal was measured in the final colourless solution (the colour removal in all experiments was about 100 %). The results of all the experiments are summarized in Tables 1–5.

Note 1. In the case of utilization of the Mohr's salt the experiments were conducted at pH 3 or 7.

Note 2. For the oxidative system H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ the optimal amount of NaNO₂ observed was 167 mg·l⁻¹. In this case, hydrogen peroxide and NaNO₂ (HNO₂) and the required amount of Fe²⁺ salt was finally added by stirring to the acidic solution of dye.

Results and discussion

The Fenton system (Fe²⁺/H₂O₂) has been frequently used for treating industrial dye wastewater. The key features of the Fenton system for treating polluted water are believed to be its reagent conditions, i.e., concentrations of Fe²⁺ and H₂O₂, and the characteristics of the wastewaters (pH, type and quality of organic and inorganic constituents, and temperature). Because these parameters determine the overall efficiency of the reaction, it is important to understand the mutual relationships between these parameters in terms of HO• production and consumption. This starts from a good understanding of the reactions involved in the Fenton system. The optimal conditions for the Fenton reaction were observed as pH 3, a temperature of about 30 °C and a molar concentration ratio of Fe²⁺/H₂O₂ near 1. If an excessive hydrogen peroxide concentration is used, the hydroxyl radicals may react with H₂O₂ to form water and oxygen, or hydroperoxyl radicals (HOO•) may be formed, which are much less reactive [14]. A radical-radical recombination as a competitive reaction must also be taken into account.

There are also a number of factors that can have potentially negative effects on the hydroxyl radical oxidation of wastewaters. In this connection some alternative Fenton-like reactions (FLRs) are searched for as new AOP methods.

In this study, new Fenton reaction conditions at a neutral pH utilizing Mohr's salt as a source of Fe²⁺ have been studied, and a modified Fenton system such as H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ has also been investigated for oxidative degradation of the above-mentioned dyes. The peroxynitrous acid HOONO was generated *in situ*. It is

well know that HOONO is a strong oxidation species [15], which occurs in biological systems and also in the environment. The oxidation power of this species is higher in the utilization of Fe^{2+} as a catalyst. In our investigation of the optimal required amount of NaNO_2 , it appeared that the best results were obtained by the addition of 167 mg.l^{-1} to the system. A very important observation is the fact that the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}$ system is strong oxidation system only in the presence of the Fe^{2+} catalyst. To the best knowledge of the authors, no work has been published on the practical utilization of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ system, with the exception of our very recently published work [12].

Degradation of Methyl Orange

Methyl Orange is a commercially available azo dye 4-[4-(dimethylamino)phenylazo]benzene sulfonic acid (sodium salt) (Acid Orange 52, C.I. 13025). The experiments have been conducted at pH 3 and 7 with the application of ferrous sulfate (pH 3) and Mohr's salt (pH 3 and 7) (Table 1). The starting concentration of dye was $c_0 = 300 \text{ mg.l}^{-1}$. It appeared that the best results in colour and COD removal were obtained with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ system with a weight ratio of 875/500 mg.l^{-1} at pH 3 (the COD removal was 74 %) and with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ system at pH 3 or 7 with a weight ratio of 1750/2580 mg.l^{-1} (the COD removal was 89 or 92 %, respectively). It is interesting to note that at neutral pH, the efficien-

Table 1 COD removal (%) for Methyl Orange at pH 3 or 7

		AOP System			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ (mg.l^{-1})	η (%)
pH = 3		pH = 3		pH = 7	
875/500	74	875/1290	88	875/1290	75
1750/1000	71	1750/2580	89	1750/2580	92
875/1000	57	875/2580	72	875/2580	76

Table 2 COD removal (%) for Methyl Orange at pH 3

		AOP System		η (%)
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}/\text{NaNO}_2$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4/\text{NaNO}_2$ (mg.l^{-1})	η (%)	
875/1290/167	88	875/500/167	82	
1750/2580/167	92	1750/1000/167	85	
875/2580/167	76	875/1000/167	64	

Table 3 COD removal (%) for Isolan Orange S-RL at pH 3 or 7

		AOP System			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ (mg.l^{-1})	η (%)
pH = 3		pH = 3		pH = 7	
875/500	59	875/1290	73	875/1290	86
1750/1000	79	1750/2580	80	1750/2580	84
875/1000	71	875/2580	76	875/2580	79

cy of the COD removal was higher than at pH 3. Very good results have also been obtained for the new $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOONO}/\text{Fe}^{2+}$ system (Table 2). Thus, for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}/\text{NaNO}_2$ system with a weight ratio of 1750/2580/167 mg.l^{-1} , the COD removal was 92 %, and for the same system in which the ferrous sulfate (1000 mg.l^{-1}) was used instead Mohr's salt, the COD removal was 85 %.

Degradation of Isolan Orange S-RL

A Further investigated dye was Isolan Orange S-RL with a starting concentration of $c_0 = 300 \text{ mg.l}^{-1}$. The best results were obtained with the utilization of Mohr's salt at pH 7 (Table 3). For example, the weight ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS} = 875/1290 \text{ mg.l}^{-1}$ led to 86 % of the COD removal, while the application of the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ system with a weight ratio of 875/500 mg.l^{-1} led only to 59 % of the COD removal. Similarly, better results have been obtained for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}/\text{NaNO}_2$ system than for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4/\text{NaNO}_2$ system (Table 4). For example, in the case of the former system the COD removal reached 77 to 93 % in contrast to the latter system, in which the efficiencies of the COD removal ranged from 73 to 85 %. The colour was again removed totally.

Degradation of Isolan Gelb S-GL and Isolan Marineblau S-RL

For both dyes tested the initial concentration was 300 mg.l^{-1} , and the experiments were only conducted at pH 3 (Table 5). Here again the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ AOP systems were tested. The main difference in this case was a better degradation ability for the Isolan Marineblau S-RL in relation to the Isolan Gelb S-GL. Thus, the highest degradation efficiency was reached for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ system with the weight ratio of 1750/2580 mg.l^{-1} , namely for Isolan Gelb S-GL (87 %) and Isolan Marineblau S-RL (93 %).

Table 4 COD removal (%) for Isolan Orange S-RL at pH 3

		AOP System	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}/\text{NaNO}_2$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4/\text{NaNO}_2$ (mg.l^{-1})	η (%)
875/1290/167	91	875/500/167	80
1750/2580/167	93	1750/1000/167	85
875/2580/167	77	875/1000/167	73

Table 5 COD removal (%) for Isolan Gelb S-GL (Isolan Marineblau S-RL) at pH 3

		AOP System	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ (mg.l^{-1})	η (%)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{MS}$ (mg.l^{-1})	η (%)
875/500	75(84)	875/1290	78(86)
1750/1000	82(90)	1750/2580	87(93)
875/1000	76(71)	875/2580	80(84)

Treatment of actual wastewater from washing raw cotton

The Fenton reaction was also tested for the treatment of actual wastewater from washing raw cotton with an initial COD value of 21 545 mg.l⁻¹. This is a very good example in which the utilization of the Fenton reaction is limited. After application of the H₂O₂/FeSO₄ system with a weight ratio of 1750/1000 mg.l⁻¹, the efficiency of the COD removal was 44 %. In the second experiment the acid coagulation by the sulfuric acid was applied in the first step of the treatment and then the Fenton reaction. The total COD removal of the two steps of treatment was 88 %.

From the above-mentioned results it appeared that the catalysis by Fe²⁺ ions is crucial for all the oxidation systems used and that peroxyntrous acid increases the oxidative ability in the new H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ system.

4. Conclusion

In this study, the degradation of some dyes, namely Methyl Orange, Isolan Orange S-RL, Isolan Gelb S-GL, and Isolan Marineblau S-RL, were investigated. Fenton and modified Fenton systems such as H₂O₂/FeSO₄, H₂O₂/Mohr's salt, and H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ were tested for the oxidative degradation of the above-mentioned dyes. With Mohr's salt the Fenton reaction was successfully conducted under both acidic (pH 3) and neutral (pH 7) conditions. The degradation ability of the new Fenton-like system H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ was also studied. The main results of this study are the use of Mohr's salt under neutral conditions and the practical utilization of the H₂O₂/HOONO/Fe²⁺ system in the Fen-

ton reaction. Finally, the Fenton reaction was tested in actual wastewater treatment in an arrangement of coagulation-Fenton reaction with a total efficiency of 88 % of COD removal. The colour in all the tested dyes was totally removed.

Acknowledgement

Financial support from VEGA grant 1/1382/04 (the Ministry of Education) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Tang C., Chen V.: *Water Res.* 38, 2775–2781 (2004)
- [2] Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W.: *Dye Pigments* 47, 207–218 (2000)
- [3] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M.: *Appl. Catal. B: Environ.* 31, 145–157 (2001)
- [4] Prousek J.: *Vlákná a textil* 8, 190–194 (2001)
- [5] Prousek J., Ivanová E., Kocmaniková M.: *Chem. Listy* 91, 48–53 (1997)
- [6] Kang Y.W., Hwang K-Y.: *Water Res.* 34, 2786–2790 (2000)
- [7] Vayssié S., Elias H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 2088–2090 (1998)
- [8] Beckman J.S., Beckman T.W., Chen J., Marshall P.A., Freeman B.A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 1620–1624 (1990)
- [9] Radi R., Peluffo G., Alvarez M.N., Naviliat M., Cayota A.: *Free Radical Biol. Med.* 30, 463–488 (2001)
- [10] Al-Ajlouni A.M., Gould E.S.: *Inorg. Chem.* 36, 362–365 (1997)
- [11] Goel M., Hongqiang H., Mujumdar A.S., Ray M.B.: *Water Res.* 38, 4247–4261 (2004).
- [12] Prousek J., Palacková E.: *Chem. Listy* 98, 349–353 (2004)
- [13] Horáková M., Lischke P., Grunwald A.: *Chemical and Physical Methods for Water Analysis*. SNTL, Prague 1986
- [14] Prousek J.: *Chem. Listy* 90, 307–315 (1996)
- [15] Radi R., Cassina A., Hodara R., Quijano C., Castro L.: *Free Radical Biol. Med.* 33, 1451–1464 (2002)

Received: November 2004

Použitie Fentonovej reakcie na degradáciu farbív v kyslých a neutrálnych podmienkach pH

Translation of abstract:

Fenton reaction utilization for the degradation of dyes under acidic and neutral pH conditions

Fentonova reakcia a modifikovaná Fentonova reakcia, ako je systém H₂O₂/HOONO/Fe²⁺, boli študované v rámci oxidanej degradácie nasledujúcich farbív: metyl oranž, Isolan Orange S-RL, Isolan Gelb S-GL a Isolan Marineblau S-RL. Ako zdroje Fe²⁺ boli použité síran železnatý a Mohrova soľ. S Mohrovou soľou bola Fentonova reakcia úspešne uskutočnená v kyselých (pH = 3) a neutrálnych (pH = 7) podmienkach. Bola tiež testovaná degradácia a odfarbovacia schopnosť nového Fentonovského systému H₂O₂/HOONO/Fe²⁺. Za hlavné výsledky tejto štúdie je považované použitie Mohrovej soli v neutrálnych podmienkach a praktické použitie systému H₂O₂/HOONO/Fe²⁺. Všetky pokusy viedli ku kompletnému odfarbeniu modelových farebných odpadových vôd. Fentonova reakcia bola taktiež úspešne testovaná na čistenie reálnej odpadovej vody z prania surovej bavlny.

SHEARING PROPERTIES OF SKEWED WOVEN FABRIC

A. Alamdar-Yazdi

Department of Textile Engineering, the University of Yazd, Yazd, Iran.

This experimental work deals with the effects of skewness on the shearing properties of worsted woven fabric. The shearing properties of 160 samples are measured by two methods (KES and concentrated loading methods) and the results are compared. Both methods show a positive correlation between skewness and shear rigidity, indicating that as the skewness goes up, the Shearing Rigidity also increases. The correlation between shear rigidity evaluated by KES and skewness was 0.725, but new parameter (EML) extracted from the concentrated loading curve (Extension at a 200 gram-load) showed more sensitivity to the fabric's skewness and gave a higher correlation (-0.866) to it. In other words, the concentrated loading method shows the relationship between skewness and the shearing rigidity (G).

Key words: Skewness, Shear rigidity, Concentrated Loading method, KES method, Fabric deformation.

1. Introduction

Woven fabrics are constructed with lengthwise and crosswise yarns interlaced at right angles. Skewness in woven fabric is a condition where the warp and weft yarns, although straight, are not at right angles to each other [1] (Fig.1).

Skewness leads to difficulties during tailoring, sewing and three-dimensional forming processes. Garments made from skewed fabric may behave differently on each part of the body and, as a result, lose the proper shape of the body. This work investigates the relationship between a fabric's skewness and the shearing property of worsted woven fabrics.

Skewness can occur in warping, weaving and finishing processes. The main cause during any step of the finishing process is the variation in the running speed across the width of the fabric. In the finishing process, skewness often results when wet fabric is attached to chain-driven tentering frames and run through a heated oven. Fabric will become skewed if it is attached to frames so that the filling yarns are pulled off a 90-degree alignment or if the chains on either side move at diffe-

rent speeds. However, skewness takes place through the mechanism of the fabric shear as the warp and filling yarns rotate at the intersections from a right angle position to form an obtuse or acute angle.

During the process of forming a fabric (yarn, making to woven fabric –warping & weaving-), the main element causing such a problem is the variations in tension across the width of the warp beam [2]. (In the case of sectional warping, an improper slope or tension applied to each band of the warp can cause skewness [3].)

Fabric skewness is common, and because it is difficult to control in the production process, the amount may vary within continuous yardage. Textile producers try to avoid this problem, especially in the case of high-quality fabrics, and in order to help alleviate it, automatic weft straightening devices are used during the finishing processes [4]. Nevertheless, no mandatory standards are used by the industry to define excessive fabric skewness, but the Worth Street Textile Rules [5] state that tolerances of 2.5% to 3% of a fabric's width are reasonable. Powderly [6] believes that for some fabrics, more restrictive standards should be required. This is expressed as a percentage of the greatest distance

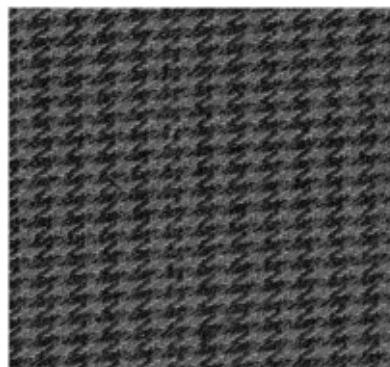
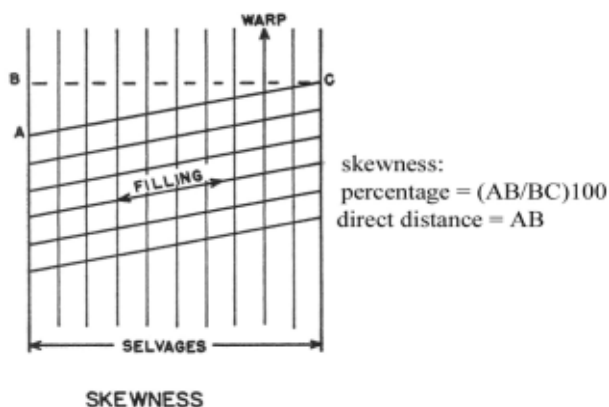


Fig. 1 Skewed fabric

of angularity displacement from a line of the fabric divided by the width of the fabric.

A search of the literature reveals a paucity of studies on skewness in woven fabrics. No studies have been found that investigated the effects of skewness on the shearing properties of woven fabrics. The only work done on draping [7], shows that the properties of woven fabrics are affected by skewness. However, when woven fabric shear is measured, the hysteresis diagram is generally symmetrical, because the fabric is sheared at the same angle to left and right. But when the yarns are not at right angles, the hysteresis will be asymmetrical [8].

2. Materials and Measurements

2.1. Materials

A fabric manufacturer induced different levels of skewness into each of ten 60 meter rolls of woven fabric. The fabrics were gray but the yarns were dyed (no finishing treatment was done on the fabrics).

All of them were all, 2/2-twill weave, 28 warp/cm, 22 weft/cm and 1.5 meter width, and were woven on the Dornier SW5 weaving machine (200 picks per minute).

The warp and filling yarns were the same and were made of 45% wool and 55% polyester with the specifications shown in Table 1.

2.2. Measurements

2.2.1 Skewness

The fabric's skewness was measured according to the ASTM D-3882-88 test method [9]. Based on the level of skewness, the fabrics were cut, arranged and labeled so that a total of 160 sets of samples (3 pieces per each level of skewness) were ready to be tested.

2.2.2 Shearing

a) Concentrated loading method [10]

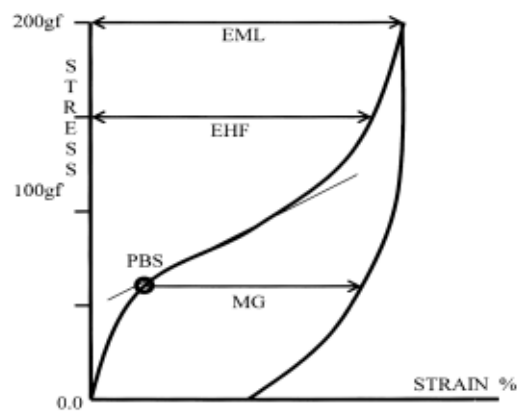
After 24 hours of conditioning, a rectangular specimen 24 cm long and 5 cm wide was cut from every sample

fabric, at an angle of 45° to the warp direction (which is the same as the weft direction) using a special template. The strip was then folded in half to form a double ply of face-to-face fabrics 12 cm. long. A puncher inserted an eyelet 1 cm from the ply ends opposite the fold, and the second eyelet was inserted 10 cm from the first one after any possible slack was removed. (doubling the strip makes the samples free from any shear strain which could develop under tensile stress).

The samples were then subjected to a single loading-unloading cycle at a rate of 10 mm/min with a 200 g maximum force using a simple attachment to the jaws of Testometric-micro 350 made in the Shirly developments, with a 10 kg load cell.

Features of the loading-unloading curve

Fig. 2 shows a typical load extension curve of the concentrated loading method and the parameters extracted from the curve.



Sym.	Parameters	Unit
PBS	Slope at critical point [11]	gf
EML	Strain at 200-gram load	%
EHF	Strain at 150-gram load	%
MG	Maximum distance (strain) between loading-unloading curves	%

Fig. 2 Typical load extension curve of the Concentrated Loading Method.

Table 1 Specifications of the fibers and yarn produced.

Material used	Yarn specifications		
Australian merino fleece wool top as per international standard (IWTO) Wool specification: 22 microns (maximum average), 65 mm (minimum average), sliver weight 20 gr/m	Twist/meter Single 48/2	Plied 600 (Z)	Count 550 (S)
Dupont Polyester Tops, 20 gr/m Polyester tops, 3 den, 76 mm, raw white, semi-dull, low pilling.			

Table 2 Correlation coefficients between Skewness & Shearing Properties.

	KES shearing parameters			EHF	Concentrated loading method		
	G	HG.5	HG5		PBS	MG	EML
Skewness	0.725	0.787	0.744	-0.712	0.561	-0.754	-0.866

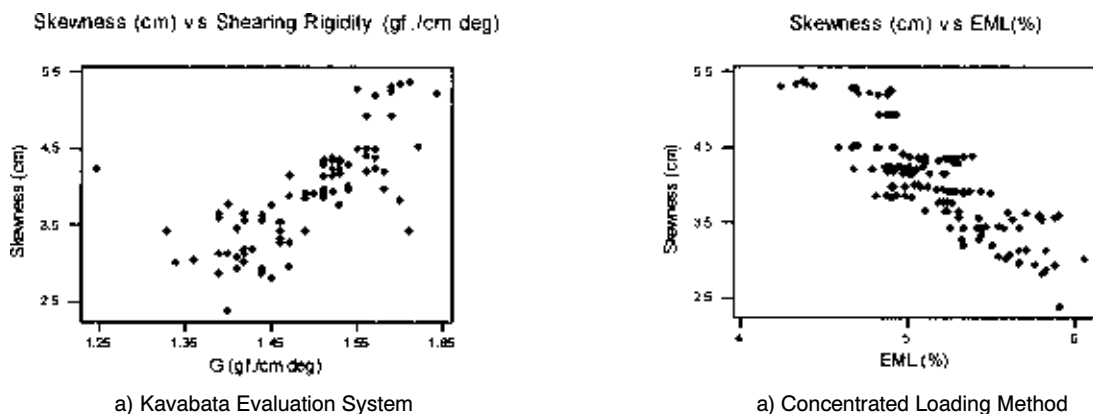


Fig. 3 The plots of the skewness versus the shearing parameters

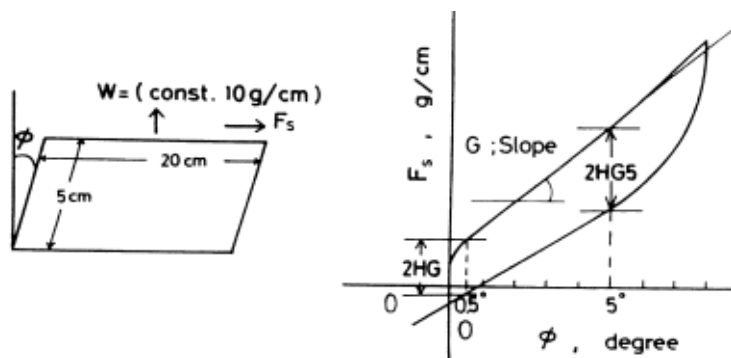


Fig. 4 Shearing deformation modes (Kavabata Evaluation System)

b) KES method

The shearing behavior of the samples was also measured on a Kavabata Tensile and Shear tester according to the testing instruction manual [12]. The results of the two methods of testing are shown in Appendix I.

3. Results and Discussion

Table 2 shows the correlation coefficient between skewness and the parameters measured by the two methods. The results show a direct relationship between skewness and shearing rigidity (G) i.e., as the skewness goes up, the shearing rigidity increases. It also shows a high correlation between skewness and the EML extracted from the loading-unloading curve of the Concentrated Loading Method.

Fig. 3 shows the plots of the skewness against the G (shearing rigidity evaluated by KES) and EML (strain at 200 gram force, extracted from the Concentrated Loading Curve).

The difference between the KES and Concentrated Loading Method indicates the sensitivity of the last method. The shearing rigidity is mainly caused by the resistance against the change of the interlacing angle, which is caused by friction and some elastic restriction to the rotation of the interlacing angle between the warp and weft yarns. The difference between the two

methods is due to the manner of the deformation. The modes of the deformation are shown by Figs. 4 and 5.

The shearing deformation mode adopted in the KES-F testing system (Fig 4) is based on the interlacing change in the angle (the yarns are almost straightened by the pre-tension load inserted). This type of deformation shows the force needed to overcome the friction between yarns, especially at contact points.

In the case of the concentrated loading method, the deformation is completely different (Fig. 5). It contains yarn compression and straightening, yarn movement and slippage at the contact point, and a change in the angle. Therefore, the final extension (EML) contains the maximum possible change in the configuration, which includes warp and weft straightening, yarn slippage or movement (at the cross points toward the center of the

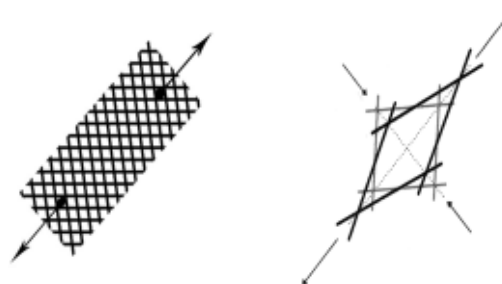


Fig. 5 Shearing deformation modes (Concentrated Loading Method)

rectangle), and movement or possible slippage of the fibers inside the yarns.

The negative sign of the correlation value (between the skewness and strain at a 200 gram force) indicates that as the value of the skewness raises the value of the extracted feature (EML) decreases. This means that as the skewness increases, the chance for yarns to move and rotate on each other is decreased.

4. Conclusions

1. The shearing behavior is related to the warp and weft alignment so that as the skewness increases, the shearing rigidity also increases.
2. The correlation between the skewness of the fabrics and the maximum extension of the concentrated loading curves denotes that the behavior of the fabric due to tensile load is affected by the skewness.
3. The concentrated Loading Method could be a valuable tool to evaluate the shearing properties of woven fabrics. In addition, textile producers can take advantage of this and use this method to control the effect of the production parameters on the quality of their woven fabric products.

5. References

1. Kaswell E R., "Wellington Sears Handbook of Industrial Textiles", Wellington Sears Company (1963), p. 455

2. Ghavamnia S, "Parameters Resulting in Skewed Fabric", Master's Dissertation, Azad University, Yazd, Iran (1998)
3. Alavi, F. and Abdolmotalabi, N., "Role of Warping on Weaving Quality", Department of Textile Engineering, The University of Yazd (1999)
4. Riedel D., "Revolutionary process for automatic straightening of weft-distorted fabric". International Textile Bulletin, 32, 17–20 (1986)
5. Worth Street Textile Rules, Washington, D.C.: American Textile Manufacturers Association (1986)
6. Powderly, D. "Fabric: Inspection and Grading". Columbia, SC: Bobbin International (1989)
7. Moore, C. L., Gurel, L. M. and Lentner, M., "Effect of Fabric Skewness on the Drape of Four-Gore Skirts", Clothing and Textile Research Journal 13 (2) 131–138 (1995)
8. Cusick, G. E., "Resistance of Fabrics to Shearing Forces", Journal of the Textile Institute 52 T395–T406 (1961)
9. American Society for Testing and Materials (Yearbook of ASTM standards), Vol. 07.01 (1989)
10. Alamdar-Yazdi A., A new methodology for the evaluation of the low stress mechanical properties of woven fabrics, Ph.D. thesis, the University of Manchester Institute of Science and Technology (1998)
11. Alamdar-Yazdi, A., "Effective Features of Concentrated Loading Curves (Woven Fabric Objective Measurement)", International Journal of Engineering 16 (3) 197–208 (2003)
12. Kawabata S and Niwa M, "Objective Measurement of a Fabric's Mechanical Properties and Quality-Its Application to Textile and Apparel Manufacture", International Journal of Clothing Science and Technology 3 (1) 5(1991)

Acknowledgement

The author is thankful to Karkhanegat Pashmbafi Afshar (spinning, weaving & finishing Company, Yazd, Iran) for its support.

Received: October 2004

Strihové vlastnosti zošikmených tkaných textílií

Translation of Abstract:

Shearing properties of skewed woven fabric

Experimentálna práca je venovaná efektom zošikmenia na strihové vlastnosti česaných tkaných textílií. Strihové vlastnosti 160 vzoriek boli merané dvomi metódami (KES a koncentrované zaťažované metódy) a výsledky boli porovnávané. Obe metódy dávajú kladnú koreláciu medzi zošikmením a strihovou tuhosťou. S rastom zošikmenia stúpa strihová tuhosť. Korelácia medzi strihovou pevnosťou a zošikmením podľa KES metódy bola 0,725, ale nový parameter (EML) vychádzajúci z koncentrovacej zaťažovacej krivky (predĺženie pri zaťažení 200 g) ukázal vyššiu citlivosť na zošikmenie textílie a dáva vyššiu koreláciu (–0,866). Inými slovami koncentrovaná zaťažovacia metóda ukazuje vzťah medzi zošikmením a strihovou tuhosťou (G).

Appendix

Art. no	Fw.gr	Concentrated Loading Method				Kavabata Eva.System			Skewness Cm
		PBS	MG	EHF	EML	HG5	HG.5	G	
5525	360	34.130	2.780	4.890	5.900	3.880	1.900	1.40	2.38
5525	360	34.130	2.780	4.890	5.900	4.990	1.990	1.40	
5418	370	36.100	2.730	4.660	5.800	4.440	1.960	1.45	2.80
5418	370	36.100	2.730	4.660	5.800	4.580	2.040	1.45	
5440	367	35.700	2.740	4.280	5.830	3.990	1.980	1.44	2.87
5440	367	35.700	2.740	4.280	5.830	4.050	2.310	1.44	
5441	360	35.660	2.630	4.430	5.820	4.210	1.920	1.39	2.88
5441	360	35.660	2.630	4.430	5.820	4.390	2.020	1.39	
5466	362	35.880	2.700	3.930	5.760	4.380	1.990	1.41	2.92
5466	362	35.880	2.700	3.930	5.760	4.700	2.120	1.41	
5391	360	36.010	2.730	4.180	5.880	4.100	2.050	1.44	2.93
5391	360	36.010	2.730	4.180	5.880	4.320	2.200	1.44	
5483	365	36.100	2.710	4.330	5.660	4.600	2.120	1.47	2.96
5483	365	36.100	2.710	4.330	5.660	4.750	2.230	1.47	
5392	362	36.500	2.730	3.870	5.590	4.500	2.110	1.42	3.00
5392	362	36.500	2.730	3.870	5.590	4.750	2.320	1.42	
5480	367	36.890	2.710	4.330	6.050	4.240	2.080	1.34	3.00
5480	367	36.890	2.710	4.330	6.050	4.140	2.120	1.34	
5489	370	36.600	2.680	3.680	5.550	3.880	1.920	1.36	3.03
5489	370	36.600	2.680	3.680	5.550	4.080	2.100	1.36	
5492	380	36.730	2.730	3.970	5.610	4.300	1.980	1.41	3.06
5492	380	36.730	2.730	3.970	5.610	4.530	2.100	1.41	
5504	372	36.780	2.680	4.300	5.660	4.150	2.170	1.42	3.12
5504	372	36.780	2.680	4.300	5.660	4.500	2.320	1.42	
5505	362	35.130	2.660	4.810	5.830	4.280	2.200	1.40	3.14
5505	362	35.130	2.660	4.810	5.830	4.510	2.310	1.40	
5510	360	32.600	2.910	4.630	5.700	4.320	2.130	1.39	3.14
5510	360	32.600	2.910	4.630	5.700	4.600	2.200	1.39	
5514	362	33.610	1.990	4.460	5.330	4.490	2.330	1.43	3.18
5514	362	33.610	1.990	4.460	5.330	4.510	2.500	1.43	
5519	362	34.660	2.160	4.880	5.500	4.350	2.180	1.42	3.18
5519	362	34.660	2.160	4.880	5.500	4.590	2.300	1.42	
5395	367	36.990	2.190	4.730	5.320	4.600	2.120	1.47	3.26
5395	367	36.990	2.190	4.730	5.320	4.860	2.220	1.47	
5546	360	36.740	2.830	4.330	5.420	4.630	2.270	1.46	3.28
5546	360	36.740	2.830	4.330	5.420	4.890	2.380	1.46	
5526	350	35.900	2.440	4.380	5.440	4.660	2.210	1.46	3.32
5526	350	35.900	2.440	4.380	5.440	4.900	2.300	1.46	
5394	360	36.600	1.920	4.330	5.330	4.700	2.290	1.49	3.42
5394	360	36.600	1.920	4.330	5.330	4.800	2.360	1.49	
5401	360	37.400	2.040	4.160	5.410	4.590	2.220	1.33	3.42
5401	360	37.400	2.040	4.160	5.410	4.780	2.410	1.33	
5397	367	41.800	2.470	4.320	5.250	4.800	2.310	1.61	3.42
5397	367	41.800	2.470	4.320	5.250	5.300	2.440	1.61	
5402	360	38.600	1.990	4.010	5.440	4.850	2.280	1.49	3.43
5402	367	38.600	1.990	4.010	5.440	5.100	2.260	1.49	
5527	360	36.200	2.010	4.090	5.570	4.900	2.320	1.46	3.43
5527	360	36.200	2.010	4.090	5.660	5.130	2.500	1.46	
5399	360	36.110	1.980	4.020	5.460	4.980	2.270	1.41	3.44
5399	360	36.110	1.980	4.020	5.550	5.170	2.400	1.41	
5430	370	35.140	2.110	4.250	5.630	4.580	2.330	1.46	3.54
5430	370	35.140	2.110	4.250	5.800	4.800	2.500	1.46	
5432	370	34.600	2.180	4.290	5.880	4.680	2.300	1.44	3.55
5432	370	34.600	2.180	4.290	5.790	4.900	2.510	1.44	
5439	377	37.900	2.040	4.060	5.310	4.970	2.310	1.42	3.56
5439	377	37.900	2.040	4.060	5.420	5.250	2.500	1.42	
5448	362	32.300	2.110	4.420	5.900	4.880	2.390	1.39	3.60
5448	362	32.300	2.110	4.420	5.790	5.100	2.440	1.39	

Continuation of the appendix

Art. no	Fw.gr	Concentrated Loading Method				Kavabata Eva.System			Skewness Cm
		PBS	MG	EHF	EML	HG5	HG.5	G	
5451	367	35.100	2.160	4.130	5.700	5.100	2.400	1.44	3.61
5451	367	35.100	2.160	4.130	5.600	5.330	2.520	1.44	
5464	360	38.100	1.980	3.870	5.310	4.870	2.200	1.39	3.64
5464	360	38.100	1.980	3.870	5.240	5.110	2.410	1.39	
5462	360	38.400	1.990	3.880	5.100	5.110	2.420	1.42	3.66
5462	360	38.400	1.990	3.880	5.220	5.100	2.490	1.42	
5488	365	38.120	1.860	3.910	5.260	5.010	2.380	1.40	3.77
5488	365	38.120	1.860	3.910	5.240	5.240	2.440	1.40	
5485	367	38.060	1.880	3.920	5.270	4.980	2.470	1.45	3.77
5485	367	38.60	1.880	3.920	5.190	5.200	2.620	1.45	
5490	375	38.80	1.970	3.900	5.210	5.180	2.570	1.53	3.77
5490	375	38.80	1.970	3.900	5.240	5.360	2.630	1.53	
5497	372	39.00	1.910	4.010	4.900	5.030	2.610	1.60	3.83
5497	372	39.00	1.910	4.010	5.020	5.240	2.800	1.60	
5501	380	38.90	1.930	3.920	4.810	4.980	2.530	1.51	3.84
5501	380	38.90	1.930	3.920	4.880	5100	2.670	1.51	
5498	380	38.70	1.910	3.900	4.930	4.730	2.310	1.49	3.86
5498	380	38.70	1.910	3.900	4.980	4.950	2.480	1.49	
5499	370	36.550	2.130	4.100	5.330	5.150	2.440	1.47	3.88
5499	370	36.550	2.130	4.100	5.490	5.360	2.600	1.47	
5504	372	37.990	2.230	3.900	5.240	5.050	2.560	1.50	3.91
5504	372	37.990	2.230	3.900	5.330	5.250	2.700	1.50	
5515	365	37.110	2.420	4.010	5.440	4.990	2.480	1.49	3.92
5515	365	37.110	2.420	4.010	5.370	5.050	2.600	1.49	
5507	365	37.820	2.130	4.110	5.260	5.080	2.520	1.51	3.92
5507	365	37.820	2.130	4.110	5.290	5.220	2.600	1.51	
5520	355	37.940	1.930	3.860	5.210	4.300	2.550	1.52	3.94
5520	355	37.940	1.930	3.860	5.170	4.520	2.540	1.52	
5516	365	38.010	1.910	3.870	5.080	5.100	2.560	1.58	3.96
5516	365	38.010	1.910	3.870	5.120	5.320	2.550	1.58	
5511	365	38.100	1.920	3.810	4.910	4.990	2.490	1.54	3.97
5511	365	38.100	1.920	3.810	4.980	5.170	2.680	1.54	
5524	355	38.200	1.900	3.830	4.900	5.120	2.510	1.51	3.98
5524	355	38.200	1.900	3.830	4.920	5.300	2.620	1.51	
5428	365	38.110	1.930	3.820	5.060	5.190	2.590	1.54	4.00
5428	365	38.110	1.930	3.820	5.040	5.370	2.720	1.54	
5398	370	37.700	2.090	4.100	5.220	5.080	2.520	1.51	4.13
5398	370	37.700	2.090	4.100	5.010	5.210	2.640	1.51	
5404	365	37.960	1.930	3.880	5.130	4.490	2.470	1.47	4.14
5404	365	37.960	1.930	3.880	5.210	4.610	2.500	1.47	
5407	360	37.950	1.900	3.890	4.970	5.180	2.510	1.52	4.15
5407	360	37.950	1.900	3.890	5.030	5.310	2.550	1.52	
5408	365	38.300	1.810	3.790	4.880	5.200	2.540	1.53	4.16
5408	365	38.300	1.810	3.790	4.920	5.430	2.750	1.53	
5413	367	38.220	1.800	3.830	4.680	5.130	2.490	1.58	4.20
5413	367	38.220	1.800	3.830	4.790	5.330	2.720	1.58	
5421	367	38.100	1.880	3.780	4.990	5.180	2.530	1.56	4.21
5421	367	38.100	1.880	3.780	5.050	5.220	2.650	1.56	
5419	347	37.890	1.910	3.810	4.940	4.980	2.490	1.25	4.22
5419	347	37.890	1.910	3.810	4.960	5.100	2.510	1.25	
5422	370	38.240	1.950	3.840	4.890	5.270	2.540	1.57	4.22
5422	370	38.240	1.950	3.840	4.910	5.400	2.600	1.57	
5425	370	38.300	1.940	3.720	4.860	5.500	2.560	1.52	4.23
5425	370	38.300	1.940	3.720	4.880	5.720	2.650	1.52	
5429	372	37.400	1.970	4.110	5.010	5.370	2.510	1.53	4.24
5429	372	37.400	1.970	4.110	5.090	5.500	2.600	1.53	

Continuation of the appendix

Art. no	Fw.gr	Concentrated Loading Method				Kavabata Eva.System			Skewness
		PBS	MG	EHF	EML	HG5	HG.5	G	Cm
5438	370	37.550	1.910	4.120	5.100	5.220	2.490	1.54	4.30
5438	370	37.550	1.910	4.120	5.110	5.180	2.530	1.54	
5445	367	37.030	2.030	4.230	5.280	4.990	2.510	1.51	4.30
5445	367	37.030	2.030	4.230	5.300	5.150	2.550	1.51	
5455	362	37.440	1.940	4.130	5.110	5.100	2.520	1.53	4.32
5455	362	37.440	1.940	4.130	5.190	4.980	2.610	1.53	
5378	369	37.660	1.990	4.070	5.290	5.050	2.550	1.52	4.33
5378	369	37.660	1.990	4.070	5.230	5.200	2.400	1.52	
5388	365	37.960	2.020	4.080	5.060	5.120	2.560	1.53	4.33
5388	365	37.960	2.020	4.080	5.110	5.060	2.610	1.53	
5457	367	37.170	2.100	4.180	5.240	4.990	2.480	1.51	4.34
5457	367	37.170	2.100	4.180	5.270	5.180	2.380	1.51	
5458	362	37.910	2.230	3.900	5.380	5.200	2.440	1.57	4.37
5458	362	37.910	2.230	3.900	5.330	5.410	2.340	1.57	
5465	365	37.650	1.970	4.050	5.110	5.050	2.540	1.52	4.37
5465	365	37.650	1.970	4.050	5.010	5.320	2.660	1.52	
5463	365	38.120	1.870	3.780	4.970	5.100	2.510	1.56	4.40
5463	365	38.120	1.870	3.780	4.970	5.420	2.700	1.56	
5473	365	37.890	1.920	3.810	4.920	5.170	2.570	1.55	4.49
5473	365	37.890	1.920	3.810	4.910	5.320	2.720	1.55	
5476	372	38.340	1.930	3.710	4.810	5.060	2.520	1.56	4.50
5476	372	38.340	1.930	3.710	4.830	5.300	2.750	1.56	
5481	370	38.350	1.840	3.620	4.590	5.180	2.540	1.57	4.50
5481	370	38.350	1.840	3.620	4.660	5.200	2.550	1.57	
5482	355	38.400	1.810	3.610	4.710	5.200	2.550	1.62	4.51
5482	355	38.400	1.810	3.610	4.680	5.320	2.490	1.62	
5420	350	38.340	1.950	3.700	4.830	5.190	2.530	1.59	4.91
5420	350	38.340	1.950	3.700	4.880	5.180	2.490	1.59	
5377	365	38.100	1.870	3.780	4.900	5.210	2.540	1.56	4.93
5377	365	38.100	1.870	3.780	4.930	5.400	2.600	1.56	
5474	357	38.120	1.850	3.790	4.880	5.060	2.550	1.57	5.18
5474	357	38.120	1.850	3.790	4.830	5.400	2.700	1.57	
5393	360	38.330	1.850	3.700	4.770	5.300	2.580	1.64	5.20
5393	360	38.330	1.850	3.700	4.710	5.510	2.720	1.64	
5472	365	38.110	1.930	3.770	4.910	5.220	2.600	1.59	5.24
5472	365	38.110	1.930	3.770	4.890	5.250	2.550	1.59	
5442	360	38.320	1.900	3.600	4.690	5.270	2.550	1.55	5.28
5442	360	38.320	1.900	3.600	4.660	5.300	2.600	1.55	
5373	365	38.310	1.810	3.570	4.240	5.130	2.490	1.59	5.30
5373	365	38.310	1.810	3.570	4.440	5.200	2.600	1.59	
5456	357	38.400	1.790	3.610	4.400	5.500	2.700	1.60	5.32
5456	357	38.400	1.790	3.610	4.330	5.550	2.900	1.60	
5409	367	38.600	1.760	3.580	4.370	5.480	2.780	1.61	5.35
5409	367	38.600	1.760	3.580	4.380	5.600	2.770	1.61	

G = Shear rigidity in (gf./cm deg)

HG.5 = Hysteresis of shear force at 0.5° shear angle in gf./cm

HG5 = Hysteresis of shear force at 5 shear angle in gf./cm

Fw.gr = Fabric length weight in grams

Art no. = Article number

EML = Strain at 200-gram load in percentage

EHF = Strain at 150-gram load in percentage

MG = Maximum distance (strain) between loading-unloading curves in percentage

PBS = Slope at critical point in g

Vplyv pigmentov na štruktúru a vlastnosti syntetických vlákien. III. časť

Hricová, M., Marcinčin, A.

FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
email: marcela.hricova@stuba.sk

1 ÚVOD

Molekulová štruktúra chemických vlákien je determinovaná chemickým zložením polyméru, molekulovou hmotnosťou a sterickým usporiadaním segmentov resp. funkčných skupín makromolekulového reťazca. Molekulová štruktúra ovplyvňuje ohybnosť polymérneho reťazca a nadmolekulovú štruktúru polyméru. Nadmolekulová štruktúra je ďalej významne ovplyvňovaná podmienkami prípravy chemických vlákien.

Parametre molekulovej štruktúry patria k základným faktorom podmieňujúcim vlastnosti polymérov a vlákien a ovplyvňujúcim aj voľbu podmienok prípravy vlákien, ktorých vplyv sa môže spätne prejavíť na zmenách molekulovej štruktúry, na vlastnostiach vlákien ako i na ekonomike výroby.

Nadmolekulová štruktúra orientovaných polymérov je charakterizovaná vzájomným usporiadaním reťazcov makromolekúl v priestore a k osi vlákna. Stupeň usporiadania reťazcov (segmentov) makromolekúl je rôzny, od amorfného cez mezomorfné (dvojmerný orientačný poriadok) po kryštalické usporiadanie (trojmerný poriadok). Usporiadanie elementov štruktúry orientovaných polymérov je zvláštne tým, že jednotlivé reťazce makromolekúl môžu prechádzať cez niekoľko elementov štruktúry. Z toho vyplýva, že orientovaný polymér predstavuje polymorfny systém bez možnosti oddelenia jednotlivých fáz [1].

Nadmolekulovú štruktúru vlákien (fólií) tvoria: štruktúrne kryštalické modifikácie, orientácia kryštalických a amorfných oblastí a kryštalický podiel K_p (%) alebo kryštalinita β .

Kvantitatívnu mierou orientovaného polyméru je orientačný faktor alebo stupeň orientácie (f). Pre faktor orientácie kryštalických oblastí f_k podľa Hermansa platí:

$$f_k = \frac{3}{2} \cos^2 \phi \quad (1)$$

kde ϕ - uhol medzi smerom deformácie a osou štruktúrneho elementu.

Pre ideálne orientovaný systém $f_k = 1$.

Pre orientáciu amorfných oblastí vo vlákne platí vzťah:

$$f_{(am)} = \frac{f_{(0)} - \beta f_{(x)}}{1 - \beta} \quad (2)$$

Na fázový stav polyméru vplyvajú tiež vonkajšie podmienky, ako napätie a teplota pri deformácii a stupeň orientácie. V procese kryštalizácie sa zvyšuje hustota, mení sa merné teplo, tepelná vodivosť a mechanicko-fyzikálne vlastnosti polymérov. Kryštalický podiel pri orientovaných kryštalických polyméroch (vlákna, fólie) sa pohybuje v rozmedzí 40–80%.

Organizáciou nadmolekulových útvarov, kryštalitov a amorfných oblastí vznikajú morfológické útvary alebo sekundárne elementy štruktúry: sferolity, mikrofibrily, fibrily, lamely, pásy (listová štruktúra). Rozmery takýchto útvarov sa pohybujú v rozmedzí od 10 do 10^5 nm.

Pre orientované polyméry (vlákna a fólie) je charakteristická fibrilárna štruktúra, ktorá predstavuje striedania kryštalických a nekryštalických oblastí v smere orientácie vlákna vo forme mikrofibril. Mikrofibrily sú spojené do väčších celkov – fibril kohézny silami alebo interfibrilárnymi reťazcami. Stupeň usporiadania makromolekúl v interfibrilárnej oblasti je spravidla nižší ako v intrafibrilárnej oblasti. Zväzky týchto reťazcov často vytvárajú mezofázu nematického alebo smektického typu s určitou anizotropiou.

Makromorfologickú štruktúru tvoria najmä mikro a makro defekty vlákien, členitosť povrchu vlákien, priečna a pozdĺžna geometria vlákien a pri heterogénnych viaczožkových vláknach i tvar dispergovaných častíc a ich rozloženie.

2 VPLYV PIGMENTOV NA NADMOLEKULOVÚ ŠTRUKTÚRU VLÁKIEN

Polypropylénové vlákna sa farbja pomocou pigmentov, alebo pigmentových koncentrátov v hmote. Je logický predpoklad, že pigmenty prítomné v hmote vlákna majú vplyv na jeho štruktúru. Podľa výskumov [2, 3] pigmenty ovplyvňujú štruktúru vlákna na kryštalografickej a lamelárnej úrovni a je predpoklad, že by sa to malo odraziť aj na morfológickej úrovni.

Pri kryštalizácii z taveniny vzniká prevažne stabilná α -kryštalická modifikácia s teplotou topenia približne 165 °C. Vplyvom špecifických podmienok kryštalizácie, najmä zmenou teplotného režimu alebo vplyvom nukleačných prísad je možné získať štruktúrne modifikáciu s nižšou teplotou topenia kryštálov (okolo 152 °C), najmä β -modifikáciu [4, 5, 6]. Vzhľadom na význam kryštalizácie pre spracovanie polypropylénu i vplyv na štruktúru a mechanické vlastnosti je tejto problematike venovaný veľký počet prác. Týkajú sa najmä selektívneho účinku nukleačných činidiel a mechanizmu prechodu $\beta \rightarrow \alpha$ [7–9]. Niektorí autori [10, 11] tvrdia, že počas kryštalizácie z taveniny najprv vzniká β -modifikácia, ktorá je následne konvertovaná na stabilnejšiu α -formu. Táto konverzia je však veľmi ťažko experimentálne pozorovateľná. Tento prechod prebieha v niekoľkých následných stupňoch: premiestnenie reťazcov paralelných k svojej osi, premiestnenie a rotácia reťazcov kolmých k svojej osi, úbytok reťazcov kolmých k svojej osi, čiže dochádza k formovaniu monoklinickej α -formy. Prvý stupeň je sprevádzaný expanziou usporiadaných oblastí kolmých k osi makromolekulových reťazcov.

Najdôležitejší faktor na prechod $\beta \rightarrow \alpha$ je zahriatie na požadovanú teplotu. Odchýlku od kritickéj teploty redukuje transformačný stupeň. β -forma sa u polypropylénu objavuje pri teplote okolo 145 °C a preto je táto teplota považovaná za teplotu fázového prechodu β -formy na α -formu [5]. Z toho vyplýva, že relatívne nízka hodnota teploty kryštalizácie podporuje tvorbu β -formy.

Druhým dôležitým faktorom je rýchlosť ohreву. Formovanie β -hexagonálnej modifikácie je podmienené tiež prítomnosťou špecifických aditív alebo usmernenou kryštalizáciou.

Optická analýza a širokouhlová (WAXS) difrakčná metóda boli použité pri skúmaní vplyvu rôznych organických pigmentov na obsah β -kryštálov v polypropylénových vláknach farbených v hmote [5]. Na základe meraní bola zistená prítomnosť β -formy vo všetkých analyzovaných vzorkách farbených i nefarbených vlákien. Pretože sa predpokladá, že transformačný proces $\beta \rightarrow \alpha$ je veľmi rýchly, nemala by byť po kryštalizácii čistého polypropylénu prítomná žiadna β -forma. Keďže polyméry bežnej kvality obsahujú rôzne nečistoty a proces transformácie $\beta \rightarrow \alpha$ môže byť brzdený fyzikálno-chemickými procesmi, zostatková β -forma je prítomná aj po prechode $\beta \rightarrow \alpha$. To znamená, že pigmenty s aktívnou štruktúrou pôsobia ako činidlá spomaľujúce transformačný proces prechodu $\beta \rightarrow \alpha$ a taktó zvyšujú obsah β -formy vo farbených vláknach. Počiatočná a konečná teplota zmeny fázy a proces spomaľovania závisia na type pigmentu. Zvyšovanie obsahu β -fázy je viac evidentné pomocou zmeny rozmerov usporiadaných oblastí kolmých na os reťazca, ktorá je zapríčinená napriamovaním reťazcov.

Na výskum morfológie polypropylénových vlákien v práci [12] bola použitá elektrónová skenovacia mikroskopia a širokouhlová (WAXS) difrakčná metóda. Skúšky boli uskutočnené na nefarbených vláknach a vláknach farbených v hmote pripravených pri rôznych odťahových rýchlostiach (OR) v rozsahu od 100 do 1350 m/min, ako aj na vláknach odťahovaných iba silou gravitácie. Na farbenie boli použité chinakridónové a ftalocyanínové pigmenty.

Na základe týchto výskumov môžeme konštatovať, že vo vláknach s nízkym odťahom sa formuje sferolitická morfológia. V tomto prípade dochádza k rastu sferolitov podobne ako v nepohyblivej tavenine. V skorších fázach rastu jednoduchá lamela množí ďalšie lamely do zárodku sferolitu. Zárodok rastie spolu s dĺžkou lamely na oboch koncoch, pričom sa nahromadené lamely šíria do strán a vetvia sa, čím vznikajú lamelárne zväzky. Ďalší rast, šírenie a vetvenie vedie k formovaniu sferolitickej konštrukcie [13–15].

Pri nefarbených vláknach neodťahovaných a vláknach s nízkou odťahovou rýchlosťou boli zaznamenané veľké a okrúhle sferolity so zreteľnými okrajmi, ktoré sú náhodne rozmiestnené po povrchu vlákna. Veľkosť sferolitov sa pohybovala v rozmedzí 10–30 nm u neodťahovaných a 5–10 nm u vlákien s OR = 100 m/min. Pri týchto vláknach dochádza ku kryštalizačnému procesu pri najnižšej rýchlosti chladenia a najnižšej orientácii. Pri takýchto podmienkach je hustota nukleácie nízka a priestor pre rast sferolitov veľký. Rast sferolitov prebieha až do ich stretu so susednými sferolitmi a vedie k hrubozrnej štruktúre. Zvyšovanie odťahovej rýchlosti spôsobuje vzrast v rýchlosti chladenia, výsledkom čoho je zvýšenie hustoty nukleácie a zníženie veľkosti sferolitov. So znižovaním veľkosti sferolitov sa zmenšujú aj medzery (krátery) medzi nimi, čím dochádza aj k zníženiu drsnosti povrchu vlákien. Z charakteristických pík WAXS diagramu je zrejme, že sferolity pozostávajú z monoklinickej α -formy. So zvyšovaním odťahovej rýchlosti na 300 m/min dochádza k predlžovaniu sferolitov smerom k osi vlákna. Pre vlákna formované pri OR = 800 m/min sferolitická štruktúra koexistuje s fibrilárnou. Na povrchu vlákien sú pozorované natiahnuté sferolity a v častiach blízko koncom vlákna sa zjavuje fibrilárna štruktúra. Navzájom separované fibrily s priemerom rovným 150 nm sú rozložené paralelne k osi vlákna. Pri väčších zväčšeniach bolo možné vidieť ešte tenšie fibrily s priemerom 40–50 nm. Takéto fibrily korešpondujú s nanofibrilami zaznamenanými Hautojävím [16, 17] pomocou atómovej mikroskopie (AFM). Je možné konštatovať, že nanofibrily sú formované zo striedajúcich sa lamelárných

kryštálov a amorfných vrstiev a podľa Crámera [18] a Hautojävriho [16, 17] odhaľujú shish-kebab morfológiu obsahujúcu priečne lamely rastúce z centrálného lineárneho pásu [19]. Pri vláknach zvláknovaných pri najvyšších odťahových rýchlostiach 1050 a 1350 m/min sa už neobjavuje sferolitická štruktúra, ale je pozorovaná iba fibrilárna štruktúra, ktorá podľa WAXS meraní obsahuje kryštály α -formy polypropylénu.

Vo vláknach farbených v hmote pôsobia pigmenty ako typické nukleačné prostriedky a zapríčiňujú zvýšenie teploty kryštalizácie a hustoty nukleácie. Chinakridónový pigment vykazuje veľmi dobrú nukleačnú schopnosť pre kryštalizáciu polypropylénu a podporuje tvorbu polymórfnej β -formy.

V prípade vlákien farbených chinakridónovým pigmentom pre vlákna neodťahované ako i pre vlákna s OR = 100 m/min sú pozorované zreteľné sferolity s priemerom nepresahujúcim 3 mm. WAXS diagram pre tieto vlákna vykazuje prítomnosť dvoch polymérnych foriem polypropylénu: monoklinickej α -formy a hexagonálnej β -formy. Píky β -formy sú veľmi výrazné, čo vyplýva z vysokého obsahu β -formy. Podľa Vargu [20] má tvorba β -formy hornú a dolnú kritickú teplotnú hranicu (T_c^* a T_c^{**}). Počas izotermickej kryštalizácie nepohybujúcej sa polypropylénovej taveniny pri teplote medzi T_c^* a T_c^{**} je tvorená čistá β -forma. Pri teplote trochu nižšej ako T_c^{**} vzniká pri kryštalizácii zmiešaná polymórfna štruktúra. Vo vláknach farbených chinakridónovým pigmentom začína kryštalizácia pri teplote nad T_c^{**} a produkuje zväzkové (sheaf-like) sferolity. Vplyvom chladenia filamentov teplota klesá pod T_c^{**} , dosiaľ nevykryštalizovaný materiál existujúci vo vlákne kryštalizuje pri nižšej teplote a vytvára malé množstvo α -formy. Výsledné α -kryštály sú značne rozdispergované v existujúcich β -sferolitoch a nie sú viditeľné na povrchu vlákna [21].

Zväzková (sheaf-like) štruktúra sferolitov je tvorená zo zväzkov lamelárných kryštálov, ktoré vytvárajú počiatočnú road-like (tyčinkovú) štruktúru a pomocou vetvenia lamiel sa rozvíjajú medzi zväzky [22–24]. Pri vláknach s vyššími odťahovými rýchlosťami (200, 300 m/min) dochádza k rýchlejšiemu chladeniu, kryštalizácia sa začína skôr a teplota kryštalizácie taveniny rýchlejšie klesá pod T_c^{**} . Pri takýchto podmienkach začínajúcej kryštalizácie časť materiálu vytvára β -sferolity a zvyšok materiálu kryštalizujúci pri nižšej teplote vytvára α -sferolity náhodne rozmiestnené po povrchu vlákna. Zväzkové (sheaf-like) sferolity pozorované u vlákien s nižšími odťahovými rýchlosťami sa strácajú a na povrchu vlákien sa vyskytujú iba okrúhle sferolity α -modifikácie. Pri vyšších OR nad 1050 m/min sa sferolitická štruktúra, podobne ako u nefarbených vlákien, transformuje na fibrilárnu štruktúru a priemer fibríl dosahuje rozmery 100–150 nm.

Vplyvom ftalocyanínového pigmentu je teplota kryštalizácie nižšia než u vlákien farbených chinakridónovým pigmentom, ale napriek tomu je nad T_c^{**} . U týchto vlákien je pri najnižších odťahových rýchlostiach formovaná sferolitická štruktúra. Podľa WAXS diagramu sa vo vlákne nachádzajú dva druhy sferolitov a dve polymórfne formy. Jemné a okrúhle sferolity s priemerom 1–3 mm sú zložené z α -modifikácie a zväzkové (sheaf-like) sferolity z β -modifikácie. Pri OR > 200 m/min kryštalizácia prebieha pod T_c^{**} , zväzkové sferolity sa strácajú a prevláda α -forma štruktúry. U vlákien s OR > 300 m/min sa usporiadaním segmentov polypropylénového reťazca formujú nukleačné centrá, ktorých počet je ovplyvňovaný molekulovou orientáciou závislou na parametroch formovania. Pri stredných odťahových rýchlostiach, keď počet týchto nukleí ešte nie je veľmi veľký, rastú lamelárne kryštály najprv kolmo k nukleačnému centru a potom sa roz-

širujú do strán a vetvia sa. Výsledkom je tvorba morfológických útvarov s cylindrickou štruktúrou, ktoré je možné vidieť na povrchu vlákna ako pretiahnuté sferolity. So zvyšovaním odťažov rýchlosti vzrastá orientácia polypropylénových reťazcov a následne vzrastá aj počet nukleačných centier ležiacich paralelne k osi vlákna. Keď je počet nukleí veľký lamelárne kryštály rastúce kolmým smerom sa rýchlo stretnú s kryštálmi rastúcimi pozdĺžne. Avšak rast kryštálov je zastavený ešte predtým než sa začnú vetviť a rozširovať. Dochádza k tvorbe orientovaných a nerozvetvených lamelárnych kryštálov. Pri vláknach s najvyšším odťahom sa vplyvom ťahových síl môžu kryštály ukladať pozdĺž osi vlákna a takto vytvárať fibrilárnu štruktúru s priemerom fibril 100–150 nm.

Na základe toho môžeme konštatovať, že pigmenty pridané do polymérnej taveniny ovplyvňujú morfológiu vlákien iba pri nízkych odťahových rýchlostiach. Vplyvom pigmentov sa tvorí značný počet nukleačných centier, čo má za následok zvýšenie nukleačnej hustoty a formovanie štruktúry pozostávajúcej z jemných sferolitov. So zvyšovaním odťažovej rýchlosti dochádza ku kryštalizácii na rade nukleí formovaných orientáciou polypropylénových reťazcov, vplyv pigmentov slabne a pri najvyššej rýchlosti (1350 m/min) sa stáva bezvýznamným.

Vplyv pigmentov, ako nukleačných centier, na kinetiku kryštalizácie polypropylénu bol študovaný v prácach [4, 6, 25–27]. Ukázalo sa, že rýchlosť kryštalizácie a tiež selektívnosť pôsobenia významne ovplyvňuje štruktúra pigmentu v polypropyléne, ktorá závisí najmä od interakcií pigmentu s dispergátorom. Vplyv týchto interakcií na kryštalizáciu polypropylénu, významný z teoretického i praktického hľadiska, sa študoval pomocou metódy DSC. Vhodným experimentom sa pri DSC analýze našli celkovo štyri teplotné prechody, zodpovedajúce štyrom kryštalickým modifikáciám. Súčet tepelných efektov spojených s jednotlivými modifikáciami veľmi dobre korešpondoval s celkovou entalpiou topenia pre jednu najstabilnejšiu α -modifikáciu. Tvorba rozvetvených kryštalických modifikácií polypropylénu silne závisí od štruktúry pigmentu a je tiež významne ovplyvňovaná teplotou pri homogenizácii koncentráta a polyméru. Orientované polypropylénové vlákna vykazujú pri DSC meraní len jeden prechod, ktorý korešponduje so stabilnou α -modifikáciou bez ohľadu na typ pigmentu a jeho koncentráciu vo vláknach. Pri neorientovaných polypropylénových vláknach sa stanovili nižšie teploty prechodov, ktoré sú spojené s rozdielmi v rámci jednej modifikácie (α , α_1) alebo s rozdielnymi modifikáciami [4, 25]. Tieto výsledky podporujú poznatok, že pri vzniku stabilnej α -kryštalickej modifikácie polypropylénu vznikajú v prvej fáze nestabilné formy. Cieľom týchto prác bolo aj stanovenie nukleačnej účinnosti pigmentov na základe podielu tavných entalpií jednotlivých kryštalických modifikácií [25]. Zistilo sa, že najväčší nukleačný účinok na polypropylén majú ftalocyanínové pigmenty (napr. C.I. Pigment Green 7 alebo niektoré modré pigmenty) [28]. Naopak, veľmi malý nukleačný efekt a zanedbateľný vplyv na rýchlosť kryštalizácie vykázal čierny pigment (C.I. Pigment Black 7), čo sa vysvetľuje nevýraznou kryštalickou štruktúrou sadzí [27].

Polyamidové vlákna sa správajú ako polymórfny polymérny systém, t.j. ich makromolekuly môžu vytvárať viac modifikácií. U polyamidových vlákien boli stanovené štyri základné štruktúrne modifikácie: amorfná, α - monoklinická, β - monoklinická, γ - hexagonálna.

Kolektív A. Wlochowicza metódami WAXS a SAXS skúmal polyamidové vlákna farbené v hmote troma rozdielnymi pigmentami [29,30]. Pretože sú pri kryštalizácii taveniny poly-

midu prítomné cudzie častice dochádza k zmene kinetiky kryštalizácie a morfológie kryštalických oblastí.

Na základe širokouhlovej (X-ray) röntgenovej difrakcie možno tvrdiť, že pigmenty sú kryštalické. C.I. Pigment Blue 15 vykazuje α -formu štruktúry [31]. Pigmenty sú aplikované vo forme granúl, ktoré sú na mikroskopických snímkach viditeľné ako neregulárne bloky. Predpokladá sa, že počas tvorby vlákna dochádza k zmenšovaniu veľkosti granúl pigmentu. Z termického pozorovania (DTA) možno odvodiť, že teplota rozkladu každého z použitých pigmentov je vyššia ako teplota taveniny polyméru počas zvláknovania. Začlenenie pigmentov do polymérnej taveniny v neorientovanom systéme spôsobuje zmeny kinetických parametrov izotermickej kryštalizácie a pokles exotermického piketu pre neizotermickú kryštalizáciu [32]. Tieto zmeny sú spojené s nukleačnou schopnosťou pigmentov.

WAXS výskumy dokázali, že pri tvorbe polyamidových vlákien sa formuje kryštalická štruktúra, pričom kryštalická fáza predstavuje asi 40 % hmoty vlákna a je tvorená α a γ -modifikáciou. Podľa Heuvela [33] sa γ -forma tvorí na orientačne indukovaných nukleačných centrách a α -forma štartuje z heterogénnych nukleí. Prítomnosť oboch polymórfnych foriem vo vlákne indukuje zmiešaný charakter nukleácie.

Pri nedížených vláknach nefarbených i farbených pigmentami C.I. Orange 5 a C.I. Red 53 je obsah γ -formy väčší ako α -formy. Pre nedížené vlákna farbené malým množstvom pigmentu C.I. Blue 15 korešponduje obsah α a γ -formy s hodnotami získanými pre iné vlákna. Zvýšenie množstva modrého pigmentu zapríčiňuje zvýšenie obsahu α -formy, pričom stupeň kryštalinity sa nemení. Nárast obsahu α -formy u vlákien farbených pigmentom C.I. Blue 15 je spojený s nukleačnou aktivitou tohto pigmentu. Môžeme povedať, že vďaka začleneniu tohto pigmentu do hmoty vlákna dochádza k heterogénnej nukleácii a k finálnemu nárastu obsahu α -formy.

Stupeň kryštalinity má stúpajúcu tendenciu so zvyšujúcim sa dĺžiacim pomerom, avšak vykazuje podobné hodnoty pre farbené i nefarbené vlákna. To znamená, že použitý pigment nemá vplyv na stupeň kryštalinity. Zmeny stupňa kryštalinity sú spojené so zmenami obsahu polymórfnych foriem. Zvýšenie dĺžiaceho pomeru spôsobuje zníženie obsahu γ -formy a zvýšenie obsahu α -formy.

Hodnoty dĺžky periódy zo SAXS výskumov poukazujú na prítomnosť vysoko usporiadanej lamelárnej štruktúry. WAXS výskumy potvrdili prítomnosť dvoch typov amórfnej fázy, jeden je umiestnený vnútri mikrofibril a druhý medzi fibrilami. Keďže pigmenty v hmote vlákna neexistujú ako disperzie jednotlivých častíc ale tvoria zhluky s oveľa väčšími rozmermi, nemôžu byť umiestnené vo vnútri lamiel. Môžeme teda predpokladať, že zhluky pigmentov sú umiestnené v amórfnych interfibrilárnych oblastiach. To potvrdzuje zistenie, že zmeny štruktúrnych parametrov pre dĺžené farbené vlákna prebieha tým istým spôsobom ako pre nefarbené vlákna a sú nezávislé od prítomnosti pigmentov.

3 VPLYV PIGMENTOV NA VYBRANÉ VLASTNOSTI VLÁKIEN

Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti vlákien závisia od molekulovej a nadmolekulovej štruktúry vlákien. Dôležitými faktormi ovplyvňujúcimi pevnosť vlákien sú dĺžka reťazca, distribúcia molekulovej hmotnosti a stereoregularita. Vo všeobecnosti sa pevnosť vlákien zvyšuje so zväčšujúcou sa dĺžkou reťazca,

stereoregularitou a zúžením distribúcie molekulej hmotnosti. Okrem nadmolekulej štruktúry je dôležitá aj kryštalinita a orientácia vlákien. Ich zvyšovanie vedie k zvýšeniu pevnosti vlákien.

Vplyvom tepelného ustaloovania (termofixácie) na nadmolekulovú štruktúru a následne aj na mechanické vlastnosti vlákien farbených v hmote sa zaoberali v prácach [3, 34].

Počas tepelného ustaloovania dochádza k prestavbe nadmolekulej štruktúry vlákien. Zmeny vedú k vyššiemu usporiadaniu makromolekúl v kryštalických oblastiach, pričom sa formuje spravidla stabilnejšia a dokonalejšia štruktúra. V menej usporiadaných oblastiach dochádza spravidla k zníženiu usporiadanosti reťazcov. V kryštalických oblastiach sa eliminujú defekty a zdokonaľuje sa kryštalická mriežka. Zároveň dochádza k nárastu veľkosti kryštalitov a kryštalinity vlákien.

V polypropylénových vláknach sa vyskytuje buď mezofázová štruktúra alebo čiastočne kryštalická štruktúra obsahujúca dve rozdielne polypropylénové polymórfne formy: α a β formu. Ich tvorba je závislá na podmienkach tvorby vlákna a materiálových parametroch. Mezofázová štruktúra a β -forma môžu byť podrobené transformácii na oveľa stabilnejšiu α -formu. Počas tepelného ustaloovania môže rekryštalizácia kryštalitov β -formy prebiehať v dvoch smeroch, ako $\beta\beta$ rekryštalizácia, alebo $\beta\alpha$ rekryštalizácia [35]. $\beta\beta$ rekryštalizácia sa vyskytuje vo vnútri β -formy a vedie k jej zdokonaleniu. Počas ohrevu nad 70 °C sa mezofázová štruktúra mení na α -formu. Stupeň konverzie je funkciou času a teploty. $\beta\alpha$ rekryštalizácia je spojená s polymórnou transformáciou $\beta \rightarrow \alpha$ [36], ktorá nastáva pri chladení kryštalizujúcej taveniny pod kritickú teplotu 100 °C.

V procese tvorby vlákien sa orientácia vláknitého materiálu zvyšuje s narastajúcou odťahovou rýchlosťou. Pri vysokých odťahových rýchlostiach dochádza ku kryštalizácii vo vnútri tuhnuceho polymérneho prúdu, hlavne na nukleačných centrách vytvorených počas orientácie. Pigmenty prítomné v tavenine kryštalizujúceho polyméru sú vytlačané mimo rastúce kryštály. Častice agregovaných pigmentov s rozmermi porovnateľnými s priemerom fibríl sú lokalizované v interfibrilárnej zóne [37]. Počas dĺženia vlákien prebieha proces fibrilizácie. Pretože interfibrilárna kohézia je nízka, čo je výsledkom nízkej hodnoty prepojenia reťazcov a slabých interfibrilárnych väzieb, fibrilizačný proces polypropylénových vlákien prebieha ľahko. Počas fibrilizácie dochádza k posuvu susedných fibríl a k ich vzájomnému prešmykovaniu, pričom za sebou nechávajú voľné miesta. Vplyvom lokalizovaných napätí spôsobených defektmi sa prázdne miesta natiahnu kolmo k osi vlákna a dochádza k separácii zväzkov fibríl. Pri nízkych zaťaženiach sa na povrchu vlákien objaví nepravidelná sieť s trhlinami [38]. Trhliny môžu byť definované ako rozťahnuté zóny okolo vyrovnaných fibríl striedajúcich sa s predĺženými prázdnymi miestami, pričom obe sú paralelné s osou dĺženia [39]. Čím je väčšia ťahová deformácia, tým viac sa vlákna orientujú, priečne trhliny sa zväčšujú až nastáva prietrh vlákna. Pigmenty situované v interfibrilárnych oblastiach bránia vzájomnému preloženiu fibríl. Početné postranné prázdne miesta sú teda formované prítomnosťou pigmentov, čo vedie k zníženiu pevnosti vlákien.

Tepelné ustaloovanie vlákien vedie k prestavbe nadmolekulej štruktúry, eliminácii defektov a zdokonaleniu kryštalickej siete. Rozsah zaznamenaných zmien závisí na teplote ustaloovania, pričom zmeny sú väčšie so zvyšujúcou sa teplotou ustaloovania od 120 do 140 °C. Pri ustaloovaní nad 150–160 °C nastáva proces dekompozície vlákien, nastávajú značné zmeny štruktúrnych parametrov a zhoršenie pevnosti

nefarbených vlákien. Pigmenty podporujú zlepšenie štruktúry vlákien. Pri tvorbe vlákna je vplyv pigmentov na nadmolekulovú štruktúru kryštalizujúceho polyméru oveľa menší než počas kryštalizácie z nepohybujucej sa taveniny. Prítomnosť pigmentov počas tepelného ustaloovania vedie k zdokonaleniu nadmolekulej štruktúry a k tvorbe stabilnejšej štruktúry s vyššou kryštalinitou. Ako výsledok tepelného ustaloovania dochádza k zvýšeniu energie medzifibrilárnej kohézie, čo má za následok zníženie prietrhovosti vlákien. Nad teplotou ustaloovania 150 °C sa začína taviaci proces, čo vedie k prudkému zníženiu napäťovo-deformačných vlastností vlákien.

Optické vlastnosti

Okrem mechanicko-fyzikálnych vlastností môže morfológická štruktúra vlákien vplyvať aj na optické vlastnosti, napr. brilanciu vyfarbenia. Aj keď pojem brilancia nie je presne vysvetlený rozumie sa pod ním sýtosť a výraznosť vyfarbenia doprevádzanú transparentiou a leskom. Farebnosť ľubovoľného telesa je v podstate určená dvoma základnými fyzikálnymi javmi: adsorpciou svetla a rozptylom svetla. V prípade vlákien farbených v hmote závisí konečný farebný vnem od koncentrácie a špecifických rozptylových koeficientov jednotlivých pigmentových komponentov, ale aj od optických vlastností vlastného polymérneho prostredia. Špecifické optické a koloristické vlastnosti pigmentov sú charakterizované hlavne ich chemickou stavbou, indexom lomu, veľkosťou častíc a distribúciou veľkosti častíc pigmentu. Pre všetky pigmenty pre transparentné vyfarbenie je rozptyl svetla nežiadúci. Naopak, rozptyl svetla je želanou vlastnosťou bielych pigmentov, pretože určuje ich bieliacu a kryciu schopnosť. Priemer častice optimálne rozptyľujúcej viditeľné svetlo je možné získať z nasledujúceho vzťahu:

$$D \approx \frac{\lambda}{\pi/2(n_A - n_B)} \quad (3)$$

kde λ – vlnová dĺžka viditeľného svetla, n_A – index lomu rozptyľujúcej častice, n_B – index lomu polymérneho prostredia.

Okrem faktorov súvisiacich s prítomnosťou pigmentových častíc v hmote vlákien vplyvajú na brilanciu ich vyfarbenia povrchové a vnútorné štruktúrne efekty.

Vnútorné štruktúrne efekty sú vyvolané prítomnosťou izotropných alebo anizotropných nehomogenít, ktoré majú odlišný index lomu svetla ako polymérne prostredie, čo zapríčiňuje rozptyl svetla a zaraďuje tieto efekty medzi príčiny zhoršenia optických vlastností vlákien [40]. Tvar, veľkosť a množstvo vznikajúcich nehomogenít závisí od kryštalizačnej schopnosti polyméru, od podmienok zvlákňovania a prítomnosti interagujúcich aditív.

Technikou SALS boli sledované optické vlastnosti polypropylénových vlákien v závislosti od ich vnútornej morfológickej štruktúry [41]. Z výsledkov vyplýva, že prítomnosť sferulitických morfológických štruktúr vznikajúcich v procese tvorby vlákna má významný vplyv na brilanciu vyfarbenia polypropylénových vlákien. Ich prítomnosť znižuje brilanciu a lesk konečného efektu vyfarbenia vlákien z dôvodu rozptylu svetla na týchto štruktúrnych útvaroch. Zlepšenie optických vlastností a zvýšenie homogenity vnútornej morfológickej štruktúry polypropylénových vlákien je možné zvýšením odťahovej rýchlosti pri nižšom stupni dĺženia, alebo zvýšením teploty dĺženia pri nižšej odťahovej rýchlosti kontinuálneho spôsobu prípravy vlákien. Treba však mať na zreteli, že zlepšenie optických vlastností vlákien nemusí korešpondovať aj so zlepšením mechanických vlastností vlákien.

Povrchové efekty sú veľmi dôležité faktory, ktoré možno ovplyvňovať predovšetkým zmenou profilu vlákien (vlákna s nekruhovým prierezom). Pre hodnotenie efektívnosti profilovania boli hľadané rôzne spôsoby vyjadrenia tejto vlastnosti a z najčastejšie používaných treba spomenúť stupeň rozvetvenia R, stupeň zaplnenia Z, stupeň členitosti Č a stupeň deformácie D [41]. Sledovaním vplyvu geometrických faktorov na farebnosť vlákien farbených v hmote sa zaoberal Steinlin [42], ktorý zaviedol pre charakterizovanie priečného profilu vlákna tvarový index FI:

$$FI = 28,2 \frac{U}{\sqrt{F}} - 100 \quad (4)$$

kde U – obvod priečného profilu vlákna, F – plocha priečného profilu vlákna.

Tvarový index je bezrozmerná veličina, ktorú možno ľahko stanoviť z mikroskopických fotografií, pretože je nezávislá na zvolenom zväčšení a dĺžkovej hmotnosti vlákien. Knopp [43] meraním intenzity odrazeného svetla na polyamidovom hodvábe zistil, že u vlákien s tzv. trojuholníkovým profilom stúpa intenzita odrazeného svetla s približovaním sa tvaru priečného profilu vlákna ku geometrickému trojuholníku.

Sledovaním vplyvu priečného profilu polypropylénových vlákien na ich farebnosť na základe merania celkového farebného rozdielu a jeho zložiek pomocou Spektrofotometra RFC 1631 sa zistilo, že okrem zmeny priečného profilu vlákna majú na jeho koloristické vlastnosti veľký vplyv i technologické operácie úpravy vlákien, napr. tvarovanie [44]. Tvarovanie spôsobuje značné zmeny v koloristických vlastnostiach spracovaných vlákien deformáciou povrchu vlákna a tým zhoršením pomerov pre odraz svetla v neprospech brilancie vyfarbenia.

Pigmenty prítomné vo farbených vláknach neovplyvňujú iba mechanické a koloristické vlastnosti, ale vplyvajú i na povrchové vlastnosti vlákien. Tento vplyv závisí od ich množstva, veľkosti častíc a taktiež vzájomnej znášanlivosti s prostredím.

V procese prípravy i spracovania syntetických vlákien dochádza k ich kontaktu s vodiacimi prvkami a ostatnými časťami strojných zariadení. Vzájomná interakcia je sprevádzaná trením vlákna na styčných plochách. Zväčšovaním drsnosti povrchu vodiacich prvkov dochádza k narúšaniu povrchu vlákien, vzniku prietrhov, chlpatosti a zníženiu pevnosti vlákien. Na základe dosiahnutých výsledkov hodnotenia vplyvu obsahu organických sadzí o rôznej veľkosti primárnych častíc na trecie vlastnosti viacerých druhov syntetických vlákien (PP, PA6 a PET) sa dá povedať, že s narastajúcim obsahom sadzí klesá u PET vlákien koeficient trenia [45]. Do obsahu 1,5% hm. sadzí má koeficient trenia menšiu hodnotu ako u nemodifikovaného vlákna. Pravdepodobne majú sadze stužujúci charakter a vyrovnávajú povrch vlákna. Nad 1,5% hm. sadzí sa začína na povrchu vlákna objavovať čoraz viac nerovnomerností. Samozrejme treba brať do úvahy aj charakter povrchu styčných plôch. Najväčšie hodnoty trenia boli namerané u súčiastok z lesklého chrómu, hliníka a mosadze. Najnižšie hodnoty koeficienta trenia sa dosiahli na zariadeniach z matného chrómu.

Taktiež sa potvrdilo, že zvyšovaním styčnej plochy zariadenie/vlákno a teda i vytvarovaním vlákna sa zvyšuje koeficient trenia. Na veľkosť koeficientu trenia vplyva i typ zvláňovaného polyméru. Závisí to od polárneho charakteru sadzí a polyméru a ich vzájomnej znášanlivosti. V prípade polyamidových vlákien sa dá povedať, že znižovaním veľkosti primárnych častíc sadzí klesá aj koeficient trenia.

Preto pri príprave vlákien farbených v hmote s požadovanými vlastnosťami je treba brať do úvahy všetky tieto faktory.

4 TLAČ TEXTILNÝCH MATERIÁLOV

Tlač textilných materiálov môžeme zaradiť do odvetvia zušľachtovania textílií a rozdeliť ju podľa [46–48]:

- a) použitého strojného zariadenia: – filmová tlač, valcová hĺbkotlač a prenosová tlač
- b) podľa techniky vytvárania vzorov: – priama tlač, tlač rezervou, tlač leptom, hĺbkotlač a filmová tlač

Tlač pigmentovými farbivami

Pigmentová tlač predstavuje dôležitý technologický postup potlačania textílií. Pri potlači sa pigmenty zachytávajú na povrchu vlákien čisto mechanicky, pomocou vhodných pojidiel. Úlohou pojidla je vytvoriť film, ktorý spojí vlákno a častice pigmentu a zafixuje ich. Musí mať dobrú schopnosť k tvorbe transparentného bezfarebného filmu takej hrúbky, aby nebol priveľmi tvrdý ani lepkavý, ale aby bol elastický a stabilný k mechanickému a chemickému pôsobeniu. Najpoužívanejšie pojidla sú akrylátové a butadiénové. [49]. Poskytujú dobré stálosti za mokra, pri chemickom čistení a na svetle. Výber pojiva pre tlač je rozhodujúcim krokom pri zostavovaní receptúr pre uspokojenie špecifických požiadaviek. Pojivá výrazne ovplyvňujú vlastnosti finálnej textílie. Stálosť textílie v otere súvisí s jeho zosieťovacou schopnosťou. Pre stálosť vyfarbenia je zase rozhodujúci typ a množstvo pojiva. Dôležitá je tiež jeho adhézia k pigmentom. Pojivá môžu degradovať pôsobením UV žiarenia a unikajúce vedľajšie produkty spôsobujú zmenu farebného odtieňa textílie [50].

Na zlepšenie úžitkových vlastností tlačových farieb sa používajú aj ďalšie prísady:

Zahusťovadlá – najskôr sa používali natívne makromolekulové látky koloidnej povahy alebo ich deriváty, neskôr sa prešlo k emulzným zahusťovadlám obsahujúcim lakový benzín a ktoré sa z ekologických a bezpečnostných dôvodov už nepoužívajú. Uplatnenie našli syntetické zahusťovadlá na báze polykarbónových kyselín, výhodou ktorých je vysoká čistota, dobré tokové vlastnosti a ekologická nezávadnosť. Koncom 90. rokov minulého storočia bol na trh uvedený nový zahusťovací prostriedok s obchodným názvom Lutexal, vyznačujúci sa dobrou stabilitou a malým sklonom k sedimentácii [51].

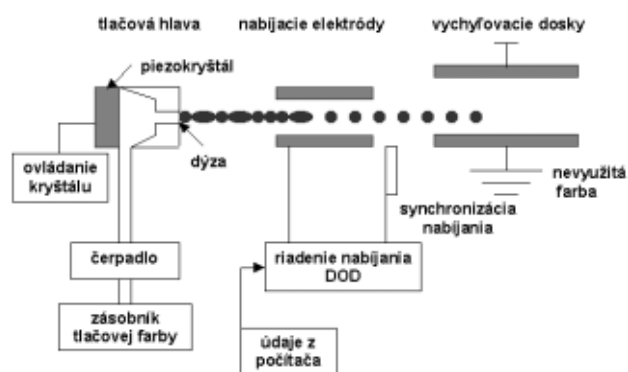
Fixačné prostriedky – na zosietenie pojidiel a syntetických zahusťovadiel, čím sa dosiahnu výborné stálosti za mokra

Zmäkčovadlá – pre lepší ohmat potlačených textílií

Modifikátory reologických vlastností a odpeňovače.

Vplyv tokových vlastností zahusťovadiel a tlačových farieb na tlač

Kvalita tlače je v značnej miere ovplyvnená reologickým správaním zahusťovadiel a tlačových pást. Tokové vlastnosti zahusťovadiel sa môžu meniť účinkom prísad používaných do tlačových farieb [52]. Tlačové farby sú pri tlači vystavené mechanickému namáhaniu, pričom šmyková rýchlosť a šmykové napätie sú závislé na druhu postupu tlače. Okrem ostroty tlače [53] je od tokových vlastnostiach závislá aj rovnomernosť tlače. Sledovaním vplyvu vybraných ostacetových farbív na tokové vlastnosti bolo zistené, že všetky skúmané farbivá znižovali viskozitu zahusťovadiel [54]. Pri použití syntetického zahusťovadla na báze kyseliny polyakrylovej pri



Obr. 1 Kontinuálna ink jet technológia

potlači textílií reaktívnymi farbivami sa zistilo, že je citlivé na elektrolyty a iné chemické látky prítomné v paste a preto je veľmi ťažké kontrolovať výslednú viskozitu tlačovej pasty. Východiskom sa ukázalo použitie zmesi alginátového a syntetického zahusťovadla [55, 56].

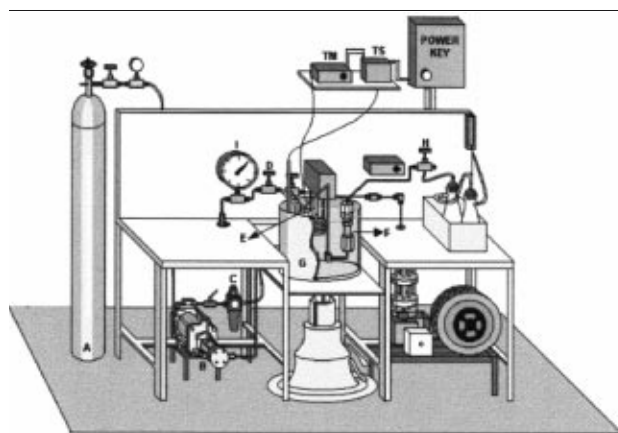
Digitálna tlač

V posledných rokoch veľmi vzrástol záujem o aplikáciu digitálnych tlačových technológií, hlavne INK JET technológie z polygrafického priemyslu prispôsobenej pre potlač papiera a textilných materiálov. Ink jet je technológia, pri ktorej sa tlačová farba nanáša na substrát v presne vymedzených miestach vo forme kvapiek produkovaných dýzami, ktoré sú riadené počítačom. Jej výhoda je v tom, že je to bezdotyková priama tlač s veľkými vzorovacími možnosťami, ktorá umožňuje v jednom kroku tlačiť vzor bez ohľadu na opakovanosť dĺžku. Tlač je nehlukná a dá sa aplikovať na rôzne typy povrchov. Ink jet technológie možno rozdeliť do dvoch základných skupín:

1. *Continuous ink jet (CIJ)* – kvapky sa tvoria nepretržite a selektívne sa nanášajú. Tvorba kvapiek je stimulovaná piezoelektrickým prevodníkom s vysokou frekvenciou. Sú známe dva spôsoby CIJ. Pri prvom sa pre tlač využívajú kvapky, ktoré sú elektricky nabité a ich výchylka v elektrickom poli je úmerná ich elektrickému náboju. Kvapky, ktoré nie sú elektricky nabité sa hromadia v zberači. Ide o multifunkčný spôsob. Pri druhom spôsobe tzv. binárnom sa na potlači podieľajú kvapky bez elektrického náboja a nabité kvapky sa zachytávajú v zberači.

2. *Drop-on-demand (DOD)* – kvapky sa tvoria a nanášajú prerušovane. Na vytvorenie a vytlačenie kvapky cez dýzu boli vyvinuté štyri systémy: elektrický impulz, expanzia piezoelektrických materiálov, spojenie tlakového zásobníka s dávkovacím ventilom a elektrostátický ink jet (vplyv elektrostátického potenciálu medzi dýzou a elektródou).

Oproti klasickým postupom potlače sa pri použití ink jet technológie riešilo niekoľko problémov. Prvá zásadná zmena je v receptúre tlačových farieb, ktoré musia vyhovovať požiadavkám na povrchové napätie a viskozitu. Pre obe technológie sa vyžaduje vysoké povrchové napätie pri potlači, ale po natlačení má byť jeho hodnota pod úrovňou povrchovej energie potláčaného materiálu. Pri všetkých dejoch, ktoré sa odohrávajú pri tvorbe kvapky a jej aplikácii na materiál je významným parametrom viskozita. V porovnaní s pastami pre tradičné textilné tlačové techniky musia mať farby pre ink jet viskozitu veľmi nízku. Ďalším problémom pri potlači je potreba väčšieho počtu farieb. Pre tlač na textílie musí byť škála dosiahnutých odtieňov oveľa väčšia ako pre tlač na papier, ktorá využíva trichromatickú koncepciu miešania fa-

Obr. 2 Schéma zariadenia na farbenie syntetických vlákien v nadkritickom CO₂

rieb (CMYK). Veľký vplyv má i druh použitých farbív. Pri potlači reaktívnymi farbivami sa vyžaduje dokonalá predúprava tkanín a po tlači parenie a záverečné pranie. Pigmentové tlačové farby musia obsahovať polymerizovateľnú prísadu, ktorá fixuje farbivo na povrchu textílie po vytvrdení teplom alebo UV žiarením. Zvlášť zaujímavý je preto vývoj živočíšnych spojív, ktorými sa dosiahnú vysoké oterové stálosti a dobrý ohmat. Pre hardwarové vybavenie v prípade potláčania textílií je rozhodujúcim parametrom rýchlosť tlače [57].

5 FARBIENIE SYNTETICKÝCH VLÁKIEN V NADKRITICKOM CO₂

Nadkritický CO₂ pri tlakoch okolo 200–300 bar a teplotách nad 30 °C predstavuje podľa viacerých výskumov [58–64] vynikajúce farbivé médium na farbenie syntetických vlákien. Je to proces analogický s procesom farbenia syntetických vlákien vo vodných systémoch, avšak s celou radou výhod. Tento farbiaci systém umožňuje pružný spôsob práce s ekonomickými a ekologickými prednosťami. Keďže sa v tomto procese nepoužíva voda nedochádza k jej znečisteniu, odpadá potreba redukčného prania a sušenia, nenaabsorbované farbivo a CO₂ je možné znovu použiť.

CO₂ v nadkritickom stave má špecifické vlastnosti. Jeho hustota a rozpustnosť je podobná kvapalinám, ale viskozita a difúzne vlastnosti podobné plynom. Kľúčovou vlastnosťou nadkritického CO₂ (SC CO₂) ako farbivacieho média je schopnosť rozpúšťať hydrofóbne látky, vrátane disperzných farbív. Nadkritická tekutina má v procese farbenia dve úlohy:

1. zahrieva substrát, ktorý zvyšuje pohyb makromolekúl vlákna a tak zväčšuje voľný objem polyméru
2. transportuje farbivo [65].

V procese farbenia v SC CO₂ sú dôležité informácie o chovaní vlákien a ich fyzikálnych vlastnostiach v SC CO₂ [66, 67] a údaje o rozpustnosti použitých farbív [68]. Výskum smeruje k rozšíreniu sortimentu použitých farbív [69, 70], lepšiemu poznaniu difúzných procesov pri farbení [71] a tiež k rozšíreniu aplikácie nadkritického CO₂ [72].

Vplyv potlače a farbenia chemických vlákien v hmote na ich štruktúru a vlastnosti je zatiaľ málo preskúmaný a publikovaný.

Podakovanie

Tento článok vznikol za podpory grantovej agentúry VEGA 927 (projekt 1/9147/02) a APVT (projekt 20-010102).

LITERATÚRA

1. A. Marcinčin, I. Hudec. J. Majling: *Technológia materiálov* 2002, s. 82
2. J. Broda, A. Wlochowicz: *Eur. Polym. J.* 36, 2000, s. 1283
3. J. Broda, C. Ślusarczyk, A. Wlochowicz: *J. Appl. Polym. Sci.* 73, 1999, s. 477–488
4. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, T. Marcinčinová: *Vlákna a textil* 2, 1994, s. 81–88
5. B. Lazić, R. Jovanović: *Meliand Textilberichte* 9, 1994, s. 754–762
6. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, K. Marcinčin, T. Marcinčinová: *Vlákna a textil* 3 (3), 1996, s. 92–99
7. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, E. Zemanová, T. Marcinčinová: *Vlákna a textil* 8 (4), 2001, s. 267–272
8. B. Fillon et al.: *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Phys.* 31, 1993, s. 1047
9. J. Varga, J. Karger-Kocsis: *Polymer Bulletin* 30, 1993, s. 105
10. J. Garbacz et al.: *Colloid and Polymer Science* 263, 1985, s. 985–990
11. J. Garbacz et al.: *Polymer Communications* 30, 1989, s. 153–157
12. J. Broda: *Polymer* 44, 2003, s. 1619–1629
13. L. Li, et al.: *Macromolecules* 32, 1999, s. 8240
14. L. Li, et al.: *Macromolecules* 34, 2001, s. 316
15. I.A. Al-Raheil et al.: *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1998, s. 1259
16. J. Hautojärvi, A. Leijala: *J. Appl. Polym. Sci.* 74, 1999, s. 1242
17. J. Hautojärvi, H. Niemi: *Tex. Res. J.* 70 (9), 2000, s. 820
18. K. Crämer, M. Schneider, R. Mülhaupt, H.J. Cantow, S.N. Magonov: *Polym. Bull.* 32, 1994, s. 637
19. A.W. Monks, H.M. White, D.C. Bassett: *Polymer* 37, 1996, s. 5933
20. J. Varga: *J. Therm. Anal.* 35, 1989, s. 1981
21. B. Lotz, B. Fillon, A. Therry, J.C. Wittman: *Polym. Bull.* 25, 1991, s. 101
22. G. Shi, X. Zang, Z. Qiu: *Macromol. Chem.* 193, 1992, s. 583
23. J. Varga, G.W. Ehrenstein: *Colloid Polym. Sci.* 275, 1997, s. 511
24. D. Trifonova Van Haeringen, J. Varga, G.W. Ehrenstein, G.J. Mancso: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 38, 2000, s. 672
25. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, K. Marcinčin, P. Alexy: *J. Thermal Anal.* 46, 1996, s. 581–595
26. A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, M. Kišš, T. Marcinčinová: *J. Thermal Anal.* 46, 1996, s. 612–626
27. K. Marcinčin, A. Marcinčin, E. Pašková: *Proc. In: Modified Polymers, IUPAC, Bratislava, 1988, s. 47–48*
28. A. Marcinčin a i.: *Vlákna a textil* 6 (3), 1999, s. 119–124
29. A. Wlochowicz, J. Broda: *Acta Polymer.* 43, 1992, s. 252–257
30. A. Wlochowicz, C. Ślusarczyk, J. Broda: *Chemické vlákna* 4, 1988, s. 265–273
31. B. Honigmann, H.U. Lenne, R. Schrodell: *Z. Kristallogr.* 122, 1965, s. 185
32. M. Eder, A. Wlochowicz: *J. Therm. Anal.* 35, 1989, s. 751
33. H.M. Heuvel, R. Huisman: *J. Appl. Polymer Sci.* 26, 1981, s. 713
34. J. Broda et al.: *Fibres and Textiles in EE, January/March* 1999, s. 29–32
35. J. Varga: *J. Thermal Anal.* 31, 1986, s. 165
36. J. Karger – Kocsis: *J. Polypropylene: Structure, Blend and Composites*; Chapman and Hall, 1995, London UK
37. J. Broda, E. Sarna, A. Wlochowicz: *Fibres and Textiles in EE* 6, 1998, s. 55
38. D. Gregor-Svetec, S. Malej-Kveder, P. Zipper, A. Jánosi: *Colloid Polym. Sci.* 275, 1997, s. 617
39. A. Garton, D.J. Carlson, P.Z. Sturgeon, D.M. Wiles: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 15, 1977, s. 2013
40. R.J. Tabar, C.T. Murray, R.S. Stein: *J. Polym. Sci., Part B Physics Edition* 21, 1983, s. 831
41. A. Blažej, Š. Šutá: *Vlastnosti textilných vlákien*, Alfa Bratislava, 1982
42. F. Steinlin: *Meliand Textilberichte* 64, 1983, s. 212–216
43. H. Knopp: *Lenziger Berichte* 36, 1974, s. 160–167
44. M. Macura: *Chemické vlákna* 3–4, 1990, s. 102–109
45. O. Brejka: *Vlákna a textil* 4 (1), 1997, s. 2–8
46. V. Havlík: *Filmový tisk v českoskalickém Textilním múzeu*
47. kolektiv autorov: *Průručka pro textilní barvíře a tiskaře*, Praha, 1976
48. P. Hodul: *Vlákna a textil* 6 (1), 1999, s. 47–50
49. M. Prášil, R. Pastrnák: *Technologie zušlechťování*, Liberec
50. *America's Textiles International* 3, 1996, s. 70–72
51. *Meliand Textilberichte* 3, 1999, s. 192–194
52. J. Bella: *Správa VÚZ Dvůr Králové n. L.*, 1970
53. D. Higginbotham: *J. Soc. of Dyers and Colourist* 69, 1953, s. 569–575
54. M. Prášil, T.L. Dang: *Vlákna a textil* 3 (2), 1996, s. 89–91
55. E.P.A. Kumbasar, M. Bide: *Dyes and Pigments* 47, 2000, s. 189–199,
56. S. Šostar, P. Plajněk: *Tekstilec* 40, 1997, s. 342–345
57. P. Hodul: *Vlákna a textil* 6 (1), 1999, s. 47–50
58. D. Knittel et al.: *Meliand Textilberichte* 5, 1994, s. 388–391
59. Uhde: *Färben mit überkritischem CO₂*: *Meliand Textilberichte* 10, 1995, s. 889
60. D. Knittel, E. Schollmeyer: *Meliand Textilberichte* 12, 1995, s. 1092–1096
61. D. Fiebig: *Meliand Textilberichte* 76 (1), 1995, s. 55–56
62. V. Golob, L. Tušek: *Vlákna a textil* 8 (4), 2001, s. 250–253,
63. W.L.F. Santos et al.: *J. of Supercritical Fluids* 19, 2001, s. 177–185,
64. Uhde at ITMA'95: *Chem. Fibres Int. (CFI)* 45, 1995, s. 399
65. D. Knittel, et al.: *Journal of Textile Institute* 84, 1993, s. 534–552
66. M.J. Drews, C. Jordan, The effect of CS CO₂ dyeing conditions on the morphology of PET fibres, *AATCC, Book of Papers*, 1994, s. 261–272
67. M.S. Šfiligoj, P. Zipper: *Colloid Polymer Sci.* 276, 1998, s. 144–151
68. L. Tušek, V. Golob: *Chem. Technik* 51, 1999, s. 79–83
69. B. Wagner, et al.: *Fluid Phase Equilibria* 158–160, 1999, s. 707–712
70. M.R. De Giorgi et al.: *Dyes and Pigments* 45, 2000, s. 75–79
71. J von Schnitzler, R. Eggens: *Journal of Supercritical Fluids* 16, 1999, s. 81–92
72. F.S. Mandel, J.D. Wang: *Inorganica Chimica Acta* 294, 1999, s. 214–223

Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vlákien klasickým postupom z kúpeľa

I. časť

Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.

STU Bratislava, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Katedra vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
Slovenská republika
e-mail: eva.bolhova@stuba.sk

1. Úvod

V súčasnosti je polypropylén (PP) jeden z najpoužívanejších polymérov na výrobu syntetických vlákien. K jeho výhodám patria: možnosť výroby širokého sortimentu vlákien (textilné, technické, BCF, netkané textílie, vlákna z fólií a pásy), nízka špecifická hmotnosť, dobré transportné i tepelnoizolačné vlastnosti a jeho nízka cena. Polypropylénové vlákna nachádzajú široké uplatnenie v bytovom textíle a v poslednom období sa ich využitie zvýšilo aj v automobilovom priemysle. Malú časť predstavujú nekonečné vlákna vo forme multifilamentov s aplikáciou pre odevné i bytové textílie. Nové impulzy pre rozšírenie sortimentu PP vlákien poskytujú najmä modifikačné postupy pri ich výrobe, ktoré umožňujú pripraviť PP vlákna so zlepšenými vlastnosťami ako napr. elastickými, sorpčnými, vlákna so zníženým elektrostatickým nábojom, zlepšenou vyfarbitelnosťou z kúpeľa resp. potlačou. Posledné dva faktory sú z hľadiska aplikácie polypropylénu a PP vlákien v odevnom a bytovom textíle veľmi významné a priamo sa dotýkajú vývoja nových postupov farbenia PP vlákien. Výber a aplikácia vhodného modifikačného postupu na zlepšenie vlastností PP závisí predovšetkým od požiadaviek, ktoré sú kladené na využitie vlákien. Pri posudzovaní výhod alebo nevýhod modifikačného postupu je dôležité poznanie fyzikálnych a chemických zmien, ktoré pri modifikácii nastanú, prístrojovej náročnosti a metodiky. Niektoré modifikačné postupy z hľadiska farbenia PP vlákien klasickým postupom našli v širšom rozsahu uplatnenie aj v praxi.

Zlepšená farbitelnosť PP vlákien z kúpeľa umožní využitie nových progresívnych technológií kolorovania textílií ako napríklad všetky druhy potlače ink jet print technológie, ktoré sa doteraz na nemodifikované PP vlákna nedajú použiť. Zvlášť je zaujímavá potlač kobercov a bytových textílií na báze PP vlákien.

Zlepšenie vyfarbitelnosti PP vlákien z kúpeľa sa dá dosiahnuť chemickou a fyzikálnou modifikáciou PP vlákien alebo farbením nemodifikovaných PP vlákien najmä antrachinónovými typmi disperzných farbív s dlhým uhlíkovým reťazcom. Vo všeobecnosti platí, že pre schopnosť vyfarbenia syntetických vlákien klasickým postupom musia byť splnené nasledovné podmienky [1]:

- priestorová prístupnosť vo vlákne pre molekuly farbiva, teda dostatočná amorfná časť polyméru s pohyblivými polymérnymi segmentami pri teplote farbenia nad teplotou sklovitého prechodu. Preto napr. pri farbení polyesterových vlákien sa vyžaduje tlakové farbenie bez alebo s prenášačmi.
- tvorba chemických alebo fyzikálnych interakcií medzi makromolekulami polyméru a farbivom, ktoré zabezpečujú viazanie farbiva vo vlákne.

2. Chemická modifikácia

Pri chemickej modifikácii dochádza k vytvoreniu aktívnych polárnych funkčných skupín v základnom reťazci, alebo na bočných substituentoch. Chemické zavedenie polárnych skupín alebo reťazcov do makromolekuly PP je možné dosiahnuť niekoľkými spôsobmi. Pri radikálovej reťazovej reakcii vznikajú reakčné miesta s aktívnym voľným radikálom, ktoré sa použijú na spájanie polárnych komponentov. Na získavanie reakčných centier sa využíva kopolymerizácia monomérovej jednotky s aktívnou skupinou (najčastejšie s voľnou dvojitou väzbou) a reťazec PP. Pretože na výrobu polyolefínov sa používajú Ziegler-Nattove (Z-N) typy katalyzátorov [2–4], kopolymerizácia je nerealizovateľná pri použití polárnych komonomérov.

Pri kopolymerizácii, ktorá sa uskutočňuje novými postupmi využitím riadenej syntézy pomocou metalocénových katalyzátorov, sa dá kontrolovať stericke usporiadanie a dĺžka makromolekulového reťazca, ako aj distribúcia komonomérov v polymérnom reťazci. Kopolymerizácia PP pomocou metalocénových katalyzátorov umožní získať kopolymér s požadovanými vlastnosťami [5].

Chemická modifikácia PP polárnymi monomérmi bola rozdelená do dvoch skupín:

1. funkcionalizácia PP (naviazanie nízkomolekulových funkčných skupín)
2. očkovanie PP vlákien polárnymi monomérmi.

Chlorácia PP patrí k najstarším a relatívne jednoduchým metódam zavedenia polárneho heteroatómu do PP reťazca. Proces je taký istý ako pri chlorácii nízkomolekulového uhľovodíka za použitia radikálovej reakcie. Chlorácia je iniciovaná UV žiarením alebo termickým rozkladom peroxidu v prítomnosti chlórnatého rozpúšťadla (hlavne ataktikom PP). Halogenovaný PP je možné podrobiť ďalšej chemickej reakcii napr. s aminotriazolmi, kde vznikajú príslušné deriváty polyolefínov, ktoré viažu kyslé farbivo z roztoku.

Ďalšou vhodnou metódou na zvýšenie sorpčnej schopnosti PP vlákien a ich afinity ku kationovým farbivám je fotobromácia polypropylénu [6]. Pri použití rôznych kationových farbív a rôznom pH farbiaceho kúpeľa sa hodnotili vlastnosti vyfarbených vlákien v závislosti od typu kationových farbív a podmienok farbenia. Medzi farbivom a modifikovaným PP vláknom vzniká kovalentná väzba. Pri hodnotení koloristických vlastností, stálosti v praní, odfarbovaní v morskej vode a vo vriacej vode s obsahom sódy sa dosiahli výborné výsledky.

Väzba maleinanhidridu (MA) s polymérnym reťazcom PP patrí medzi najštudovanejšie funkcionálne reakcie. Takto modifikovaný PP predstavuje kompatibilizátor pri príprave polymérnych zmesí s PP a kompozitných materiálov. PP s MA sa môže funkcionalizovať v tavenine (vstrekovací model), v pevnej fáze alebo v roztoku [7].

Cieľom očkovania PP pre zlepšenie jeho vyfarbenia klasickým postupom je zaviesť také funkčné skupiny do PP, ktoré sú schopné tvoriť väzbu s farbivom. Aktívne centrum na základnom polymernom reťazci sa môže získať prenosovou reakciou, pôsobením žiarenia (gama alebo UV žiarenie v prítomnosti fotosenzibilizátora) na polymér v prítomnosti monoméru (styrén, vinylpiridín, MA, kyselina akrylová, akrylamid, 1-vinyl-2-pyrrolidón, atď.) [8] alebo zavedením peroxidických väzieb do reťazca. Naočkovaním PP reťazca dochádza k zmene morfolologickej štruktúry a zníženiu stupňa usporiadanosti makromolekúl v porovnaní s pôvodným PP, čím sa zlepší difúzny proces molekúl farbiva do polymérnej matrice. Výsledkom očkovania polypropylénu je produkcia vlákien vyfarbiteľných klasickým postupom [9].

Očkovanie za pomoci žiarenia sa úspešne použilo pri modifikácii povrchu PP vlákien kyselinou metakrylovou, akrylonitrilom a vinylacetátom. Vzástla schopnosť vlákien absorbovať vlhkosť a schopnosť vyfarbovať PP vlákna z roztoku [10].

Vplyvom očkovania PP vlákien hydrofilnými monomérmi ako 1-vinyl-2-pyrrolidón, akrylonitril a akrylová kyselina sa ich vyfarbiteľnosť klasickým postupom (z kúpeľa) zvýšila niekoľkokrát [11, 12]. Pri polypropyléne očkovanom 1-vinyl-2-pyrrolidónom sa dosiahli dobré výsledky difúzie viacerých farbív do vlákna. Dobré výsledky stálosti v prani sa však získali len pri naftolových a kypových farbivách.

Modifikácia hydrofóbných PP vlákien plazmou otvára nové možnosti zavedenia funkčných skupín do povrchu PP vlákien. Polárna vrstva na povrchu vlákien zlepšila zmáčanie a afinitu povrchu vlákien k vode a látkam rozpustných vo vode. Po zavedení funkčných skupín plazmou sú molekuly farbiva fixované na povrchu vlákna. Keďže plazma pôsobí len na povrch vlákien, neovplyvňuje mechanické vlastnosti vlákien [13].

3. Fyzikálna modifikácia aditívami

Pre zlepšenie vyfarbiteľnosti PP vlákien z kúpeľa sa využíva aj fyzikálna modifikácia prídavkom reaktívnych látok s dostatočnou termostabilitou do polyméru pred alebo počas spracovania na vlákno. Modifikátorom pre farbenie polypropylénových vlákien z kúpeľa je chemická látka, ktorá vo vlákne vytvára „farbotvorné centrá“ so schopnosťou viazať molekuly farbiva v polymernom systéme. Táto látka sa disperguje v základnom polyméri, pričom mení podstatu jeho nadmolekulovej štruktúry. Z fyzikálneho hľadiska vytvára s polymérom heterogénnu zmes. Stupeň heterogenity je funkciou chemickej a fyzikálnej štruktúry, ako i stupňa dispergácie modifikátora [14].

Fyzikálna modifikácia sa môže uskutočniť pomocou:

1. nízkomolekulových organických zlúčenín hliníka, medi, zinku a hlavne niklu vo forme solí organických kyselín, alkoholátov, fenolátov, amínov a triazolov. Táto modifikácia si vyžadovala vývoj špeciálnych farbív s možnosťou tvorby chelátových komplexov Ni a modifikátora [15],
2. oligomérnych, kopolymérnych a polymérnych aditív s vhodnými funkčnými skupinami,
3. dendrimérov a rozvetvených polymérov,
4. špeciálnych anorganických plnív – nanoaditív.

Technológia modifikácie je podobná ako pri farbení PP vlákien v hmote. Aditíva sa do PP vlákien pridávajú vo forme koncentrátov. Od technológie a technologických zariadení sa vyžaduje vysoká homogenačná účinnosť. Čím sa modifiká-

tor lepšie rozdisperguje v hmote, tým je účinnejší. Získané modifikované vlákno prijíma viac farbiva.

Ďalšou z možných fyzikálnych modifikácií je zmena geometrie vlákien v priečnom profile vlákna. Priečne profilované vlákna vykazujú zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach v porovnaní s vláknami s kruhovým profilom. Je to spôsobené zmenou makroštruktúry vlákien a vlastnosťami, ktoré s ňou súvisia. Zmena priečného profilu PET vlákien ovplyvní rozptyl svetla v zmysle Kubelka-Munkovej rovnice a tým aj silu vyfarbenia. Profilované vlákna vytvárajú lepšie podmienky pre rozptyl svetla než kruhové vlákna. Rozptylový koeficient vzrastá s prechodom k členitejšiemu profilom vlákien [16].

3.1 Vysokomolekulové modifikátory pre povrchové vyfarbenie PP vlákien

Vysokomolekulový modifikátor ako jedna zo zložiek pri príprave polymérnych zmesí za účelom ich lepšieho vyfarbenia z kúpeľa sa musí vyznačovať určitými fyzikálnymi, chemickými a štruktúrnymi vlastnosťami. Medzi základné požiadavky na takýto modifikátor patria [14]:

- schopnosť viazať molekuly farbiva – vyžaduje sa od neho, aby mal vysokú afinitu k farbivu a vzniknuté väzby medzi jeho funkčnými skupinami a farbivom boli stále,
- molekulová hmotnosť modifikátora – dispegovateľnosť modifikátora, jeho znášateľnosť s polymérom, ako aj jeho difúzna stálosť v systéme je funkciou molekulovej hmotnosti,
- znášateľnosť modifikátora s polymérom – jeho znášateľnosť závisí prevažne od dĺžky molekuly, od pomeru hydrofóbných a hydrofilných skupín, od hodnoty povrchovej energie. So zvyšujúcou sa znášateľnosťou modifikátora s polymérom klesá jeho migrácia zo systému, zlepšuje sa stálosť vyfarbenia vlákna,
- difúzna stálosť modifikátora – stálosť vyfarbenia PP vlákien je podmienená nerozpustnosťou modifikátora v praciach prostriedkoch,
- uľahčiť spracovateľnosť polyméru – mal by znižovať treciu silu polymérnych častíc pri spracovaní polyméru na vlákno.

Zmes polypropylénu s oligocyklopentadiénom

Príprava a analýza PP vlákien modifikovaných s rôznym obsahom (10, 15% hm.) oligocyklopentadiénu (HOCP), ktoré boli pripravené za účelom zlepšenia vyfarbenia PP vlákien klasickým spôsobom, poukazujú na ich vzájomnú znášateľnosť [17–23].

Vzájomná znášateľnosť PP a HOCP pri príprave modifikovaných PP vlákien bola sledovaná viacerými metódami termické, WAXS, SAXS, dynamické a statické mechanické skúšky. Pri termických analýzach modifikovaných PP vlákien HOCP boli získané termogramy s jedným pikom tavenia a zároveň bol sledovaný pokles T_g v závislosti od obsahu HOCP. Pri izotermickej kryštalizácii sledovanej optickou mikroskopiou dochádza k tvorbe sferolitov samostatných zložiek HOCP a PP. Vplyvom HOCP v tavenine iPP dochádza k poklesu rýchlosti rastu sferolitov, k zníženiu rýchlostnej konštanty kryštalizácie ako aj poklesu teploty tavenia iPP. Tieto výsledky ako i Flory-Hugginsové interakčné parametre znova potvrdzujú miešateľnosť zložiek zmesi iPP a HOCP v tavenine. Pri kryštalizácii tejto zmesi je amorfná fáza tvorená obidvoma zložkami homogénne a kryštalický podiel je tvorený samostatne kryštalizujúcimi zložkami [20]. Na zmeny v nadmolekulovej štruktúre PP vlákien modifikovaných HOCP poukazujú i ďalšie parametre stanovené metódami WAXS a SAXS. Dĺžka periódy amorfnej a kryštalickej oblasti rastie ako funkcia obsahu HOCP v dôsledku distribúcie

HOCP v amorfných interlamelárnych oblastiach. Počas jednosmernej deformácie nemodifikovaných a modifikovaných PP vlákien sa zmení sferolytická štruktúra na fibrilárnu štruktúru a HOCP nemá vplyv na ich orientáciu [21, 24, 25]. Dynamické a statické mechanické skúšky ukázali pokles T_g a zvýšenie tuhosti modifikovaných PP vlákien vplyvom zvýšeného obsahu HOCP [18, 19].

Hlavným dôvodom prípravy modifikovaných PP vlákien s HOCP bolo hodnotenie procesu farbenia a kvality vyfarbenia týchto vlákien [17]. Sila vyfarbenia vlákien vyfarbených disperznými farbivami bola väčšia u modifikovaných ako u nemodifikovaných PP vlákien. Zvýšenie obsahu amorfnej fázy a zníženie ohybnosti PP refazcov v modifikovaných PP vlákienach umožnilo zvýšenie absorpcie farbiva z roztoku. HOCP v zmesi pôsobí ako zmäkčovadlo. Zmäkčovaci efekt spôsobuje zníženie celkovej kryštalinity a zvýšenie plastického podielu modifikovaných PP vlákien, čo umožňuje fixáciu farbiva. Zvýšenie pohyblivosti segmentov (98 °C) homogénnej amorfnej fázy spôsobené nízkou viskozitou HOCP, podporí difúzny proces farbiva do vlákna. Porovnateľnosť stálosti na svetle a v praní (pri 40 a 60 °C) a odolnosti voči špíne s PES vláknami je možné vysvetliť zvýšením teploty T_g danej zmesi a znížením pohyblivosti molekúl farbiva. Znížená pohyblivosť molekúl farbiva v amorfných oblastiach modifikovaných PP vlákien zabraňuje migrácii k povrchu vlákien a tým aj jeho následnej degradácii na svetle. Znížená migrácia farbiva vo vlákne je aj dôvodom zníženej difúzie farbiva z polymérnej matrice do pracieho kúpeľa.

Modifikátory na báze polyaminotriazolov

Jednou z významných skupín polymérnych látok, ktoré spĺňajú základnú požiadavku viazať kyslé farbivo pri farbení PP klasickým postupom z kúpeľa, sú poly-4-amino-1,2,4-triazoly (PAT). PAT sú charakteristické vysokou kryštalinitou, chemickou odolnosťou a bázickou povahou spôsobenou amínovou skupinou. Špeciálne typy PAT sú vláknotvorné a majú afinitu ku kyslým farbivám, preto boli použité ako základná zložka pre prípravu modifikátorov na zlepšenie vyfarbitelnosti polyakrylonitrilových alebo polypropylénových vlákien [26].

Ďalšia modifikácia PAT mala zlepšiť znášateľnosť PAT s PP. Bola sledovaná aditívacia alkylových alebo aminoalkylových skupín na koncové hydrazidové skupiny, resp. na defektné štruktúry v PAT použitím kyseliny steárovej, oktadecylamínu alebo kyseliny 6-aminokaprónovej. Hlavným kritériom pre posudzovanie vlastností modifikátora na báze poly-4-amino-1,2,4 triazolov boli vyhodnocovacie testy pri jeho aplikovaní v polypropylénových vlákienach a to z hľadiska spracovania a povrchového vyfarbenia vlákien. Hrubo a nehomogénne rozdispergovaný modifikátor vo vlákne viaže menej farbiva, pretože plocha povrchu zhlukov je prakticky nevýznamná z hľadiska množstva prijatého farbiva vo vzťahu k sýtosti vyfarbenia. Hrubočná distribúcia rozdelenia modifikátora vytvára určitú nehomogenitu v štruktúre vlákna, ktorá svojím spôsobom ovplyvňuje distribúciu farbiva na povrchu a v celom priereze vlákna [27].

Modifikátory na báze kopolymérov etylénu

Zlepšenie kompatibility zložiek v polypropylénových kompozitoch je možné podľa niektorých navrhovaných postupov dosiahnuť použitím modifikátorov na báze kopolymérov etylénu s akrylátovými alebo metakrylátovými komonomérmi obsahujúcimi bázický dusík [28]. Tieto modifikačné prísady viažu silami medzimolekulovej interakcie molekuly najmä kyslých farbív pri farbení PP vlákien z kúpeľa. Patentované

je využitie vyfarbitelných zmesí polypropylénu s modifikátormi na báze kopolymérov etylénu s vinylpyridínom, N-vinylkarbazolom, akrylamidom [29].

Boli získané aj menej náročné postupy prípravy kopolymérov etylénu obsahujúcich dusík, využívajúce polyméranalógové reesterifikačné reakcie východiskových etylén-etylakrylátových alebo etylén-vinylacetátových kopolymérov. K príprave modifikátorov sa použili chemické transformácie technických kopolymérov etylénu, ktoré neobsahovali dusík. Nižší obsah dusíka v kopolyméroch, ktoré boli použité pri príprave modifikovaných PP vlákien za účelom vyfarbenia z kúpeľa, sa prejavil poklesom zafixovaného farbiva v modifikovaných PP vlákienach a poklesom koloristických stálostí pri praní v benzíne. Na zavedenie štruktúrnych článkov s terciárnymi aminoskupinami sa použili reesterifikačné reakcie. Získali sa bázické kopolyméry pripravené odlišným postupom, nie priamou syntézou z etylénu a vinylových monomérov obsahujúcich dusík. Na syntézu modifikátora s vyšším obsahom terciárnymi aminoskupin je potrebné použiť pre polyméranalogickú transformáciu kopolymér s vyšším obsahom akrylátovej zložky. Vlákna modifikované kopolymérom s obsahom dusíka 2,24 % vykazujú veľmi dobrú afinitu ku kyslým farbivám. Pri zvýšení koncentračného gradientu farbiva a za použitia prídavku salicylanu sodného do kúpeľa sa zvýši obsah viazaného farbiva pri farbení modifikovaných PP vlákien z kúpeľa [30]. Veľmi dobrá znášateľnosť etylénaminoakrylátových kopolymérov s izotaktickým polypropylénom naznačuje možnosti aplikácie týchto modifikátorov na zvýšenie povrchovej farbitelnosti PP vlákien.

Modifikátory na báze akrylátových kopolymérov

Za účelom zlepšenia vyfarbitelnosti PP vlákien boli pripravené modifikátory na báze akrylátových a metakrylátových kopolymérov obsahujúcich dialkylamino skupiny alebo štruktúrne jednotky stéricky tieneneho piperidínu so stabilizačným účinkom. Bola hodnotená spracovateľnosť kopolymérov pri zvlákňovaní s polypropylénom a vyfarbitelnosť PP vlákien a fólií [31].

Na modifikáciu polypropylénu boli použité dvoj- a trojzložkové kopolyméry s oktadecylakrylátom. Trojzložkové kopolyméry obsahovali okrem oktadecylakrylátu a 2-(dietylamino)etylakrylátu ešte komonomér so stabilizačným účinkom (typ HALS) na báze 2,2,6,6-tetra- alebo 1,2,2,6,6-pentametylderivátu-4-piperidylakrylátu. Vlákna modifikované na báze týchto kopolymérov vykazovali postačujúcu výťažnosť farbiva. Vyšší príjem farbiva pri zníženom obsahu modifikátora (5%) bol zaznamenaný pre kopolymér oktadecylakrylátu a 2-(dimetylamino)etylakrylátu (ODA–DMA). Zvýšením acidity kúpeľa v rozmedzí pH 2,5–3,5 sa príjem farbiva zlepšil a znížil sa podiel nefixovaného farbiva, ktoré sa pri praní môže uvoľniť. U týchto kopolymérov v dôsledku relatívne nízkej teploty mäknutia (okolo 30–32 °C) sa okrem efektu zhoršovania dávkovania pri spracovaní prejavilo len zvýšenie ich migrácie na povrch vlákien. K zníženiu tohto efektu došlo použitím zmesi kopolyméru oktadecylakrylátu, 2-(dietylamino)etylakrylátu a (1,2,2,6,6-pentametyl-4-piperidyl)metakrylátu (ODA–DEA–PPMA) alebo oktadecylakrylátu, 2-(dietylamino)etylakrylátu a (2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidil)-akrylátu (ODA–DEA–TPA) v kombinácii s modifikovaným etylén-etylakrylátovým kopolymérom. Teplota mäknutia homogenizovanej zmesi kopolymérov stúpala z 30–32 °C na 60–65 °C. Pri použití týchto modifikačných systémov sa zlepšila spracovateľnosť pri zvlákňovaní a zvýšila sa vyfarbitelnosť vlákien. Zvýšenie acidity kúpeľa (pH = 2,5) priaznivo ovplyvnilo fixáciu farbív vo vlákienach [31].

Pri použití dusík obsahujúcich akrylátových kopolymérov ako modifikátorov alebo stabilizátorov je potrebné rešpektovať kritériá znášateľnosti s úžitkovým polymérom. Na zlepšenie distribúcie polárneho polyméru do PP je možné použiť postup syntézy v kopolymerizačnom systéme. Jeden monomérom obsahujúci dlhší alifatický reťazec umožní zvýšenie kompatibility kopolyméru s polyolefínmi [32].

3.2 Vláknotvorné polymérne zmesi

Zmesovanie polymérov je všeobecne používaná metóda na prípravu nových polymérnych materiálov. V súčasnom období predstavuje významnú oblasť vedeckého a komerčného rozvoja makromolekulevej chémie. Príprava vláknotvorných zmesí má niekoľko výhod, ako sú príprava nových materiálov, poskytuje široký priestor pre variabilitu vlastností materiálov, predstavuje pomerne rýchly vývoj a ich následnú komercializáciu.

Zmesné vlákna sa pripravujú zmesovaním dvoch resp. viacerých polymérov. Môžu byť pritom využité klasické zvlákňovacie zariadenia s typickým kruhovým otvorom hubice alebo špeciálne zvlákňovacie zariadenie využívajúce hubice s rozdielnou geometriou otvoru. Typickým výsledkom zvlákňovania termodynamicky neznášateľnej polymérnej zmesi za použitia klasickej kruhovej zvlákňovacej hubice je polyfibrilárny typ zmesného vlákna. Tvorba jemných vlákien jedného polyméru v matici druhého polyméru nastáva pred vtokom zmesi do kanála hubice a nie po výtok z nej. To znamená, že počet jemných vlákien nie je určený počtom otvorov hubicového bloku, ale je výsledkom pôsobenia reologických síl v podmienkach homogenizácie a toku polymérnej zmesi do zvlákňovacej hubice. Týmto spôsobom pri prechode polymérnej zmesi cez jeden otvor hubice možno získať veľké množstvo ultrajemných vlákien jednej polymérnej fázy v matici druhej fázy. Vo forme jemných vlákien vystupuje dispergovaná fáza, ktorou sa stáva polymér zastúpený v menšom hmotnostnom pomere. Vlastnosti týchto vlákien sú ovplyvnené hmotnostným zastúpením fáz, veľkosťou a distribúciou disperznej fázy a jej adhéziou k matici [33].

Teoretické priblíženie fyzikálnej modifikácie chemických vlákien polymérnymi aditívami zahŕňa tri hľadiská: miešateľnosť zložiek, makroreologické a mikroreologické vlastnosti.

Termodynamickým kritériom miešateľnosti dvoch polymérov je veľkosť zmiešavacej voľnej entalpie, čiže Gibbsovej energie miešania ΔG_m a jej druhej derivácie podľa zloženia. Dva polyméry sú miešateľné pri takých koncentráciách, pri ktorých boli splnené tieto podmienky:

$$\Delta G_m \leq 0 \quad (1)$$

$$\partial^2 G / \partial \Phi^2 > 0 \quad (2)$$

kde Φ je objemový zlomok polyméru [34]. Miešanie dvoch polymérov je určované podobnými termodynamickými princípmi ako miešanie malých molekúl. Vyskytujú sa tu však rozdiely vyplývajúce z vysokej molekulovej hmotnosti polymérov a komplikácie s polydisperzitou molekulovej hmotnosti. Flory a Huggins navrhli termodynamický model, ktorý umožnil opísať správanie sa dvoch polymérov pri miešaní. Miešanie dvoch polymérov je spojené so zmenou Gibbsovej voľnej energie.

Vzájomná znášateľnosť dvoch polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou alebo ich potenciálna forma homogénnej zmesi je určená lokálnymi interakciami, pričom je prevažujúci endotermický efekt interakcie (exotermické podmienky sú výnimkou). Preto väčšina párov polymérov nie je schopná vytvoriť homogénnu zmes. Kompatibilita je možná iba vtedy, ak sa medzi polymérmí A a B uplatňujú špecifické inte-

rakcie vo forme vodíkových väzieb, dipól-dipólových síl alebo donorno-akceptorých interakcií. Flory-Hugginsová rovnica berie do úvahy zmenu kompatibility s poklesom polymerizačného stupňa [35].

Kritéria miešateľnosti polymérov predstavujú rozsah vlastností zmesi, ktoré sú často veľmi blízke priemeru vlastností samotných zložiek. So zreteľom na rozvoj v posledných rokoch bolo navrhnutých niekoľko konceptov pre hodnotenie vzájomnej miešateľnosti polymérov. Vychádzajú z predstavy, že ak majú dva polyméry podobné parametre budú vzájomne miešateľné. Najbežnejšie používané vyjadrenie pre voľnú energiu zmiešavania polymérov je ΔG_m a Flory-Huggins-Stavermanov vzťah zahrňujúci interakčný parameter χ_{12} ako veličinu pre vyjadrenie vzájomnej interakcie polymérov [5]. Parametre rozpustnosti je možné pre polymérové zložky stanoviť experimentálne alebo využitím výpočtových metód [36].

Miešateľnosť polymérnych zložiek môže byť študovaná priamymi a nepriamymi metódami napr. mikroskopické metódy a termická analýza. Rovnako praktické semikvantitatívne metódy boli založené na výpočte parametrov miešateľnosti (MP) zložiek A a B, kde A a B sú kopolyméry. Pre výpočet parametra miešateľnosti (MP) sa požívajú príspevky parametrov rozpustnosti zložiek podľa charakteru interakcií: disperzné δ_d , polárne δ_p a vodíkové δ_h . MP možno vypočítať podľa rovnice: $MP = (\delta_A - \delta_B)$. Parametre rozpustnosti sa vypočítajú zo vzťahov:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

$$\delta_B = \Phi_1 \delta_{11} + \Phi_2 \delta_{12} \quad (4)$$

kde δ_{11} a δ_{12} sú príspevky komonomérovej jednotky ku δ_B , Φ_1 a Φ_2 sú objemové zlomky komonomérov v kopolyméru [37, 38].

Oblasť miešateľnosti je často nájdená pri parametroch miešateľnosti približne 0,1 nm. Miešateľnosť polymérnych zložiek so silne polárnymi a vodíkovými väzbami môže byť určená podľa donorno-akceptorného kritéria. V tomto prípade pri tvorbe silných vodíkových väzieb môže byť predpokladaná miešateľnosť úspešne získaná použitím zvyšných disperzných a polárnych interakcií. Predpokladom pre posudzovanie miešateľnosti polymérnych systémov je existencia určitých vhodných kritérií, ktoré optimálne zhodnotia schopnosť zložiek systému miešať sa a tak vytvoriť vhodnú heterogénnu polymérnu sústavu. Fyzikálne alebo chemické väzby medzi zložkami zmesi sa vytvoria buď ďalšou zložkou pridanou do zmesi polymérov alebo sa polyméry v zmesi modifikujú tak, aby boli schopné spolu reagovať. Tento postup sa nazýva kompatibilizácia [34].

Kompatibilizácia, ktorá znižuje medzifázové napätie pri tvorbe polymérnej zmesi, umožňuje vznik jemnejšej fázovej štruktúry a zlepšenie homogenity zmesi. Kompatibilizácia by nemala viesť k miešateľnosti polymérov na molekulovej úrovni. Určitý stupeň heterogenity je spravidla podmienkou pre dosiahnutie lepších vlastností zmesi ako sú vlastnosti jednotlivých zložiek. Miešateľnosť je definovaná termodynamicky, zatiaľ čo kompatibilita nie je presne vymedzený pojem [39].

3.2.1 Vláknotvorná zmes polypropylén/polyamid

Modifikácia PP polyamidom 6 (PA6) bola sledovaná za účelom zvýšenia sorpčnej schopnosti PP vlákien a tým aj zlepšenia fyzikálnych vlastností textilných materiálov pripravených z týchto zmesných vlákien. Vplyvom zvýšenia koncentrácie (až do 7% hm.) dispergovanej fázy PA6 v polypropyléne sa zlepšuje sorpcia vodných pár a znižuje sa tvorba elektrostatického náboja zmesných PP/PA6 vlákien v porov-

naní s PP vláknami [40, 41]. Pri vyššej koncentrácii (do 30 % hmot.) sa zlepšujú hlavne elastické vlastnosti PP vlákien a vyfarbitelnosť disperznými farbivami [42, 43]. Pri 25–35 % podiele PA6 v PP sa dosiahla dobrá vyfarbitelnosť zmesných vlákien disperznými farbivami [44].

Všeobecne je možné konštatovať, že polypropylén a polyamid 6 tvoria heterogénnu zmes vo forme polymérnych zliaťin. Pre dosiahnutie lepšej adhézie a homogénnej dispergácie polyamidových častíc v polypropylénovej matrici sa hľadajú vhodné medzifázové činidlá. Prítomnosť kompatibilizátora na báze kopolyméru (polypropylén očkovaný maleín anhydridom (PP-g-MA)) v zmesiach polyolefínov s polyamidom 6 znížila povrchové napätie PA6. Polarita PA6 v zmesi sa čiastočne zníži reakciou MA s koncovými amino-skupinami PA6 [45]. So zvýšením obsahu PA6 v PP/PA6 zmesi a pri obsahu kompatibilizátora 2–3% hm. dochádza k zvýšeniu pevnosti a poklesu ťažnosti modifikovaných PP vlákien.

Prítomnosť PA6 zložky v zmesných PP/PA6 vláknach umožnila zvýšenie ich povrchovej farbitelnosti klasickým postupom. Z pohľadu chemickej reakcie, ktorá prebieha medzi NH₂ skupinami PA6 a prítomným medzifázovým činidlom, je potrebné očakávať odlišný mechanizmus viazania farbív ako je známy u PA6 vlákien. Homopolymérne PA6 vlákna sa farbívajú predovšetkým kyslými farbivami, pričom dominujúcu úlohu zohrávajú práve voľné NH₂ skupiny PA6 polymérnych reťazcov. U zmesných PP/PA6 vlákien s prítomným medzifázovým činidlom sa farbiacimi centrami môžu stať len amidické skupiny. Okrem kyslých farbív sa na farbenie zmesných PP/PA6 vlákien môžu použiť aj disperzné farbivá [33].

Okrem mechanicko-fyzikálnych vlastností bola hodnotená aj vyfarbitelnosť zmesných PP/PA6 vlákien s kompatibilizátorom na báze kopolyméru PP-g-MAH. Sila vyfarbenia pre použité farbivá C.I. Disperse Red 13 a C.I. Disperse Blue 3, stálosti na svetle a v praní pri 40, 60 a 90 °C boli porovnateľné s PET vláknami. Dispergácia PA6 v zmesných PP/PA6 vláknach zvýšila schopnosť vyfarbenia týchto vlákien vyťahovacím postupom v porovnaní s PP vláknami [50].

Na zlepšenie spracovateľnosti zmesných PP/PA6 vlákien pri ich príprave sa použilo medzifázové činidlo na základe kopolyméru PP a poly-ε-kaprolaktámu. Boli pripravené zmesné vlákna s 30 hm.% PA6 v PP. Vyfarbitelnosť zmesných PP/PA6 vlákien klasickým postupom sa hodnotila pri použití kyslých, disperzných a kovokomplexných farbív. PA 6 rovnomerne rozdispergovaný vo vnútri kompozitného materiálu umožnil kvalitné vytiahnutie farbiva na vláknitý materiál. Rovnomernosť dispergácie PA6 v PP ovplyvňuje pruhovitú vyfarbenia takýchto vlákien. Pri farbení na svetle odtiene bola sledovaná nižšia výťažnosť kyslých a kovokomplexných farbív v porovnaní s disperznými farbivami [44].

Hodnotenie nadmolekulovej štruktúry PP/PA6 zmesi pomocou rôznych analýz (WAXS, DSC, spektrálne metódy a pod.) potvrdilo termodynamickú neznášanlivosť obidvoch zložiek. Použitie kompatibilizátora pri príprave zmesných PP/PA6 vlákien nemení termodynamickú neznášanlivosť týchto zmesí, ale umožňuje zlepšenie spracovateľnosti pri ich príprave. I napriek zlepšenej dispergácii PA6 v PP matrici WAXS analýza PP/PA6 (70/30) zmesi ukázala počiatočnú separáciu PA6 z PP pri kryštalizácii. Dôkazom toho sú samostatné reflektancie pre jednotlivé zložky. Existenciu interakcií medzi aminoskupinou PA6 a funkčnou skupinou modifikovaného PP demonštrovali spektroskopické metódy. Zvýšila sa teplota kryštalizácie v porovnaní s čistým PP. Rozdispergovaný PA6 sa správa ako nukleačné činidlo pre PP matricu pri kryštalizácii PP/PA6 zmesi [46].

Zlepšenie technologickej znášateľnosti zložiek pri príprave zmesných vlákien sa často dosahuje použitím dispergačného aditíva, ktorý zabezpečuje rovnomernosť dispergácie, požadovaný stupeň disperzity, tvar častíc, homogénnu štruktúru pripravenej zmesi a zlepšenie mechanických vlastností vlákien. Prítomnosť rôznych dispergačných aditív ovplyvňuje tvorbu nadmolekulovej štruktúry zmesných PP/PA6 vlákien. Dispergované a orientované častice PA6 zlepšujú mechanicko-fyzikálne vlastnosti zmesných PP/PA6 vlákien. Dispergátory (kyselina stearová a polypropylénglykol) zasa zvyšujú technologickú znášateľnosť PA6 s PP matricou a zlepšujú pevnosť a ťažnosť vlákien. Pri príprave zmesných PP/PA6 vlákien s rôznymi dispergátormi sa tvorí menej kompaktná štruktúra, čo môže byť potvrdené elongačnými vlastnosťami vlákien [47].

3.2.2 Vláknotvorná zmes polypropylén/polyester

Bikomponentné vlákna reprezentujú v súčasnosti jeden zo spôsobov prípravy syntetických vlákien s vylepšenými vlastnosťami. Modifikácia polypropylénu polyesterami (PES) je zaujímavá z hľadiska lepšej vyfarbitelnosti týchto vlákien z roztoku a zlepšenia niektorých mechanických vlastností PP vlákien. Polymérne aditívum obsahujúce esterovú skupinu je pridávané vo forme koncentráta do taveniny počas zvlákňovacieho procesu. Reologické vlastnosti základného polyméru a polymérneho aditíva majú veľký vplyv pri tvorbe a zvlákňovaní zmesných vlákien ako aj na ich konečné vlastnosti.

Technologická kompatibilita PP a PET, ktorá je dôležitá pre prípravu zmesných PP/PET vlákien, bola hodnotená na základe odchýlky experimentálnej viskozity zmesi od jej aditívnej hodnoty. Trojfázový model pre dvojkomponentnú zmes predpokladá synergické správanie sa zmesi s vyššou experimentálnou viskozitou v porovnaní s aditívnou hodnotou. PP/PET zmes sa chová ako nekompatibilný systém. Pseudo-kompatibilný systém je výsledkom pôsobenia kompatibilizátora, ktorý zvýši viskozitu zmesi nad jej aditívnu hodnotu. Táto modifikácia zredukuje viskozitu polyesterovej zložky a môže vzrásť viskozita na medzifázovej vrstve, ktorá vedie k zlepšeniu kompatibility zložiek. Z trojvrstvového modelu vyplýva, že gradient šmykovej rýchlosti v disperznej fáze počas deformácie polymérnej taveniny závisí od viskozity dispergovanej fázy η_2 a matrice η_1 . Polyesterová fáza značne podporuje deformáciu matrice [48].

Polyfibrilárna štruktúra zmesných PP/PET vlákien s dlhými mikrofibrilami PET v PP matrici je výsledkom interakcie na medzifázovom rozhraní daných komponentov, reologických vlastností zložiek polymérnej zmesi ako aj podmienok pri príprave týchto vlákien. Pevnosť zmesných PP/PET vlákien je závislá na obsahu PET zložky, klesá s vyšším obsahom PET v zmesi. Ťažnosť vlákien je okolo 30% a nemá na ňu značný vplyv koncentrácia PET vo vlákne. Napriek nízkej ťažnosti zmesných vlákien ich elasticita rastie úmerne s obsahom polymérneho aditíva vo vlákne. Modifikované PP vlákna preukázali vyššiu elasticitu ako nemodifikované PP vlákna už pri nízkej koncentrácii PET.

Polyester rozdispergovaný v PP matrici má značný vplyv na silu vyfarbenia. Vytiahnutie farbiva z kúpeľa je 5–10 krát vyššie v porovnaní s nemodifikovanými PP vláknami. Hlavným predpokladom pre difúziu disperzných farbív je amorfná oblasť zmesných vlákien a medzifázové rozhranie zložiek. Afinita disperzných farbív k zmesným vláknam je závislá od obsahu polyesteru vo vlákne, chemickej štruktúry disperzného farbiva a podmienok farbenia.

Adsorpcia C. I. Disperse Red 60 je dvakrát vyššia než C. I. Disperse Blue 56 pri tých istých podmienkach farbenia.

Napriek ich rovnakej molekulovej hmotnosti a rôznej chemickej štruktúre je ich adsorpcia z roztoku na zmesné PP/PES vlákna rozdielna. Polárne funkčné skupiny ($-OH$ a $-NH_2$) v molekulovej štruktúre C. I. Disperse Blue 65 zamedzujú difúziu a prenikaniu molekúl farbiva cez nepolárnu PP maticu a väzbe na aktívnom povrchu dispergovaných častíc polyesterovej fázy. C. I. Disperse Red 60 môže ľahšie prenikať do vlákna, pretože jeho antrachinónová štruktúra s fenylovým substituentom má hydrofóbný charakter [49].

Modifikácia polypropylénových vlákien polyesterom má významný vplyv na silu vyfarbenia už pri nízkych koncentráciach polymérneho aditíva. Morfológia zmesných vlákien je charakterizovaná dlhými orientovanými mikrofibrilami PES fázy v PP matici. Tvorba štruktúry závisí od reologických vlastností zložiek, aditíva a adhézných síl na medzifázovom rozhraní heterogénnej zmesi. Zložky PP a PES zmesných PP/PES vlákien sa pri ich príprave chovajú ako nemiešateľné – tvoria termodynamicky nemiešateľnú zmes. Podiel dispergovanej PES fázy v PP matici je nízky. Adhézne sily na medzifázovom rozhraní PP/PES bez kompatibilizácie zmesi sú slabé. Takéto vlákna vykazujú nepostačujúce mechanické vlastnosti a fibriláciu. Na zlepšenie vzájomných interakcií na medzifázovom rozhraní PP/PES zmesi sa používajú reaktívne a nereaktívne kompatibilizátory. Reaktivita očkovaného kopolyméru – PP očkovaný maleinanhydridom (PP-g-MAM) pri príprave zmesných PP/PET vlákien bola nízka. Zlepšenie kompatibility zložiek PP a PET v zmesných PP/PET vláknoch bolo dosiahnuté použitím kompatibilizátora na báze 2–4 (alkoxyfenyl)oxazolinu, pričom v takomto systéme sa môže zvýšiť nehomogenita taveniny, rozvetvenie a presieťovanie štruktúry polyméru pri zvláknovaní [34].

Kompatibilita polypropylénu a polyetyléntereftalátu a reologické podmienky počas zmiešavacieho procesu a zvláknovania polymérnej zmesi majú vplyv aj na nadmolekulovú štruktúru vlákna. Reaktívny kompatibilizátor znižuje medzifázové napätie medzi zložkami, reguluje molekulovú hmotnosť a tokové vlastnosti dispergovanej PET fázy. Zmesné PP/PET vlákna bez reaktívneho kompatibilizátora vykazujú nižšie hodnoty farebnej sily ako zmesné vlákna, pri príprave ktorých boli použité rôzne typy polárnych nereaktívnych kompatibilizátorov.

Na farebnú silu farbených zmesných PP/PES vlákien má vplyv aj miešanie polymérnej zmesi. Najvyššia farebná sila farbených PP/PES vlákien bola získaná u tých vlákien, ktoré boli pripravené vstrekovacím postupom a pred zvláknením sa tavenina zmesi miešala v dynamickom homogenizéri. Vnútna štruktúra takto pripravených zmesných PP/PES vlákien je pre molekuly farbiva prístupnejšia. Prípravou zmesných PP/PET vlákien, miešaním v dvojfázovom exdrúderi sa dosiahol vysoký stupeň dispergácie PET v PP, ktorý však neposkytol očakávaný vzrast farebnej sily. Rovnaké výsledky boli získané aj pri príprave zmesných PP/PES vlákien použitím rovnakého exdrúdera s pridávaním granúl a aditívnej zmesi z podávacieho zásobníka taveniny a homogenizácie zmesi pred zvláknovaním. Vzniknutá štruktúra pri tomto procese prípravy zmesných PP/PES vlákien nebola vhodná na dostatočné vyťahnutie farbiva pri farbení z kúpeľa. K dosiahnutiu vyššieho stupňa vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien je potrebné zjednotiť pozitívny vplyv reaktívneho aditíva s optimálnymi technologickými podmienkami pri príprave zmesných PP/PET vlákien [49].

Publikácia vznikla za podpory grantov APVT č. 20–010102 a VEGA 927.

4. Literatúra

- Prchal, V., Marcinčin, A.: Krištofič, M., Ondrejmiška, K.: Vlákna a textil, 3, 1994, s. 136–138
- Van Parys, M.: Chemical Fibers International, 48, 1998, s. 317–322
- Schmenk, B., Miez-Meyer, R., Steffens, M., Walfhorst, B., Gleixner, G.: Chemical Fibers International, vol. 30, 2000, s. 233–253
- Gleixner, G., Vollmar, A.: Chemical Fibers International, 43, 1998, s. 393–394
- Lohse, D., J. In: J. Karger-Kocsis, Editor, *Polypropylene an AZ reference*, Kluwer, Dordrecht (1999)
- Shah, C., D., Jain D., K.: Textile Research Journal, 54, 1984, s. 742–748
- Borsig, E., Marcinčin, A., Hodul, P., Fiedlerová, A., Hrdková, L.: Vlákna a textil, 7, 2000, s. 178–183
- Burchill, P., J., Pinkerton, D., M., Stacewicz, R., H.: J. Macromol. Sci.–Chem., A14 (1), 79, 1980
- Chrastová, V., Borsig, E.: Makromolekulová chémia, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 1996, s. 90
- Rao, M., H., Rao, K., N., Teli, M., D., Jog, A., G., Lokhande, H., T.: J. Appl. Polym. Sci., 33, 1987, s. 2743
- Ridwan, M., Sundardi, F., I., Marga Utama: Radiation Physics and Chemistry, 18, 1981, s. 1275–1289
- Ridwan, M., Sundardi, F., I., Marga Utama: Radiation Physics and Chemistry, 14, 1979, s. 747–757
- HYPERLINK „http://trcs.he.utk.edu/textile/nonwovens/polypro.html“ http://trcs.he.utk.edu/textile/nonwovens/polypro.html
- Pikler, A., Šuta, Š., Lodesová, D.: Chemické vlákna, 32, č. 3, 1982, s. 167–175
- Ahmed, M.: Polypropylene Fibers, Sci. and Technol., Elsevier Sci., Amsterdam, 1982, s. 468–503
- Murárová, A., Krištofič, M., Jamblich, M.: Vlákna a textil, 4, 2002, s. 135–141
- Seves A., DE Marco T., Siciliano A.: Dyes and Pigment, 28, 1995, s. 19–29
- Abbate, M., Martuscelli, E., Ragosta, G., Scarinyi, G.: J. Mater. Sci., 26, 1991, s. 1119
- Cecero, A., Greco, R., Tagliatala, A.: Polymer, 33, 1992, s. 1411.
- Martuscelli, E., Silvestre, C., Canetti, M., de Lalla, C., Bonfatti, A., Seves, A.: Makromol. Chem., 190, 1998, s. 2615
- Martuscelli, E., Canetti, M., Seves, A.: Polymer, 30, 1989, s. 304.
- Ivanov, I., Muke, S., Kao, N., Bhattacharya, A.: Polymer, 42, 2001, s. 9809–9817
- Mendes, L., C., Tavares, B., I., M., Mano, M., E.: Polymer Testing 15, 1996, s. 53–68
- Caponetti, E., a kol.: Journal of Molecular Structure, 383, 1996, s. 75–79
- Mendes, L., C., Tavares, B., I., M., Mano, M., E.: Polymer Testing 15, 1996, s. 53–68
- Nakajima, M., Hasegawa, M.: Polyaminotriazoles, Encyklopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, Interscience Publishers, New York, 1976, s. 623
- Borsig, E., Romanov, A., Slama, P., Capuliak, J., Maňasek, Z.: Chemické vlákna, 35, č. 4, 1982, s. 246–254
- Europ. Pat. č. 41345/1984
- Jap. Pat. č. 19173/1967
- Maňasek, Z., Borsig, E., Romanov, A., Sláma, P., Capuliak, J.: Chemické vlákna, 37, č. 1, 1988, s. 1–10
- Maňasek, Z., Romanov, A., Borsig, E., Sláma, P., Capuliak, J.: Chemické vlákna, 37, č. 3, 1987, s. 189–200
- Chmela, Š., Hrdlovič, P., Maňasek, Z.: Polymer Degradation and Stability, 11, 1985, s. 233
- Đurčová, O., Jamblich, M.: Chemické vlákna XLII, 92, č. 3–4, s. 117–128

34. Marcinčin A.: Progress in Polymer Science, 27, 2002, s. 853–913
35. Strobl, G., R.: Physics of Polymers, Verlag, Berlin Heidelberg, 1996
36. Van Krevelen, P., W.: Properties of polymers, Elsevier, Amsterdam, 1976
37. Kórmendyová, E., Marcinčin, A.: Vlákna a textil, 6, (2), 1999, s. 92–97
38. Marcinčin, A., Košťalová, K., Krištofič, M.: Vlákna a textil, 5, (4), 1998, s. 210–212
39. Fortelný, I., Kovař, J.: Polymerní směsi, V: Základy fyziky polyméru II, ÚMCH ČSAV 1988, Praha, s. 183
40. Grof, I., Ďurčová, O., Marcinčin, A.: Acta Polymeric, 40, 1989, s. 344
41. Ďurčová, O., Grof, I., Marcinčin, A.: Acta Polymeric, 41, 1990, s. 166–184
42. Grof, I., Ďurčová, O., Jambrich, M.: Colloid and POLYM. Sci. 270, 1992, s. 22
43. Jambrich, M., Ďurčová, O.: Fibers and Textiles in Esten Europe, 1, 1993, s. 34
44. Prchal, V. a i.: Fibers and Textiles in Esten Europe, 2, 1994, s.42
45. Beltrame, P., L., Castelli, A., Canauz, M., Seves, A.: Macromol. Chem. Phys., 196, 1995, s. 2751
46. Campoy, I., Arribas, J., M. a kol.: Eur. Polym. J., 31, 1995, s. 475–480
47. Ujhelyiová, A., Marcinčin, A., Zemanová, E., Ondrejmiška, K., Marcinčinová, T.: Vlákna a textil, 3, 4, 1996, s. 134–140
48. Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Marcinčinová, T.: Macromol. Symp. 176, 2001, s. 65–72
49. Marcinčin, A., Brejka, O., Murárová, A., Hodul, P., Brejková, A.: Vlákna textil, 6, (3), 1999, s. 119–124

Analýza vplyvu otáčok stroja na niť

Urban G.

TnU A. D. Trenčín, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, T. Vansovej 1054/45, 02032 Púchov

Proces šitia ovplyvňuje vlastnosti použitých materiálov a zvlášť šijacích nití. Tento vplyv narastá s intenzívnosťou šijacieho procesu a má dôsledky na kvalitu výsledného produktu. Pri posudzovaní vhodnosti materiálu v procese prípravy sériovej výroby je však nutné dôsledne oddeliť vplyv počiatočných defektov pred procesom šitia za účelom neskrivenia konečných výsledkov. Následne je možné získať údaje, ktorých použitie umožňuje priamo ovplyvňovať nielen kvalitu, ale aj efektívnosť výrobného procesu

Sewing process influences qualities of used materials and particularly sewing threads. This influence increases with the intensity of the sewing process and has a consequence on the quality of the final product. By judging of suitability of the material in the process of the preparation of the serial production, however, it is necessary to separate consistently the influence of the starting defects before the sewing process for the purpose of misrepresentation of the final results. Subsequently it is possible to obtain data which use enables to influence directly not only the quality but effectiveness of the production process as well.

Úvod

Kvalita produkcie je jedným z dôležitých ukazovateľov výroby a spolu s produktivitou, výrobnou cenou a ziskom slúži ako charakteristika jej efektívnosti.

Kvalita odevných výrobkov sa určuje nielen dokonalosťou konštrukcie, modernou siluetou, módnym vzorom a štruktúrou použitých materiálov, ale tiež schopnosťou zachovávať zadanú formu a zabezpečovať spoľahlivé používanie odevu. Pritom k základným zabezpečujúcim podmienkam patrí spoľahlivosť spojov, prevažne šitých.

Šijacie nite sú nevyhnutnou zložkou pri šití v odevnej i technickej výrobe. Užitočná hodnota šijacích nití je charakterizovaná minimálnou pretrhovosťou pri šití (priemerná dĺžka šva šitého bez pretrhnutia) a spoľahlivosťou niťových švov pri používaní.

V procese šitia sú šijacie nite vystavené faktorom mechanickým, štruktúrnym a termickým, ktoré ovplyvňujú ich šijaciu schopnosť.

Pretrhovosť nití pri použití na šijacích strojoch, má za následok nielen stratu času pri následných manipuláciách na strojoch, ale tiež zhoršuje kvalitu odevných výrobkov.

Bez ohľadu na rad opatrení, zameraných na zlepšenie technológie výroby odevných nití a na zlepšenie konštrukcie šijacích zariadení, zostáva pretrhovosť aj dnes jednou z určujúcich podmienok použitia výkonnej šijacej techniky.

V spojitosti s týmto sa v mnohých podnikoch vysokorýchlostné šijacie stroje používajú pri znížených rýchlostiach, neprevyšujúcich 3000 ot/min [1]. Toto je zaiste faktorom brzdiacim

nie len rast produktivity práce, ale aj vôbec spochybňujúcim účelnosť výroby a používania vysokorýchlostných šijacích strojov.

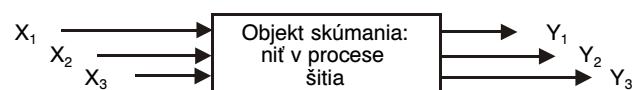
V procese šitia na vysokorýchlostných šijacích strojoch viazaného a retiazkového stehu sa ihlová niť pri uťahovaní stehu presúva s premenlivou značnou rýchlosťou v dosť zložitých trajektóriách, zahrňujúcich trecie páry: niť–kov, niť–zošívávaný materiál, niť–niť.

Okrem toho rastúce nároky spotrebiteľov prispeli k rýchlemu rozvoju nových druhov vlákien, rôznorodosť účelu ktorých vylučuje možnosť použitia univerzálneho druhu šijacej nite. Tak sa dostávame do oblasti dokladovania vlastností celého spektra druhov a výrobcov nití.

Aby sa dali správne interpretovať výsledky experimentálneho skúmania je potrebné sa stručne pozastaviť na probléme počiatočného stavu nití. Tradičný (obecne prijatý) predpoklad o ideálnosti (bezchybnosti) nití je značne približný a, ako bude uvedené ďalej, nezodpovedá skutočnosti. Tento fakt môže značne skresliť interpretáciu výsledkov skúmania technológie odevného priemyslu, transformujúc príčiny zníženia kvality nití pri textilnej výrobe. Zväčšené zobrazenia úsekov nití na obrázkoch 2 a 3 dokumentujú konštrukciu a stav povrchu nití [2].

Pritom platí, že aj keď prípadné deformácie vlákna nenaúšia – v kontaktných plochách vyvolávajú zníženie ich pevnosti.

Nevrätne deformácie nití sú jedným zo zdrojov zníženia kvality hotovej odevnej a technickej produkcie.



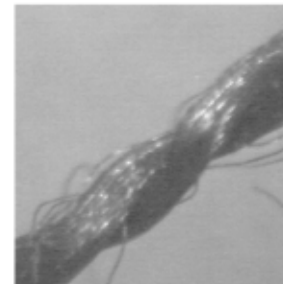
kde je [1]:

X_1 – druh nití, Y_1 – pevnosť, [N],
 X_2 – rýchlosť stroja, [ot/min], Y_2 – ťažnosť, [%],
 X_3 – typ stehu (viazaný retiazkový), Y_3 – dĺžka stehu bez roztrhnutia, [m],
 ε – vektor vzruchov

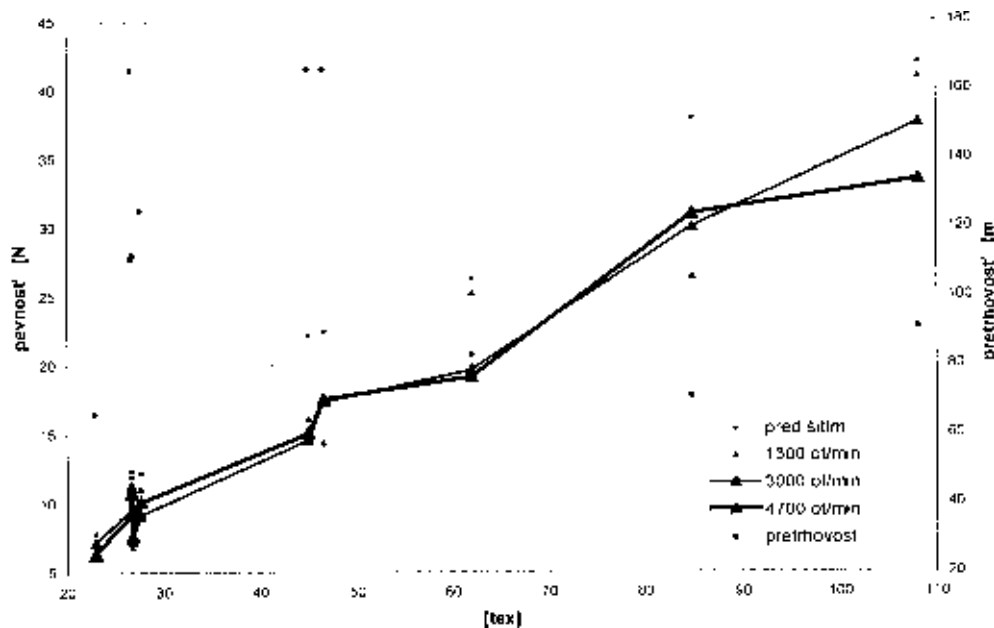
Obr. 1 Schéma objektu skúšania



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4 Závislosť pevnosti od počtu otáčok a pretrhovosti pri 3000 ot/min

Experiment

Čiastočne sa vyššie uvedené skutočnosti dajú dokumentovať na práci [2], v ktorej sa analyzovali vybrané vzorky šijacích nití používaných vo firme Makyta, a. s. zo 100 % PES od rôznych výrobcov z krajín EU. Boli namerané hodnoty mechanicko-fyzikálnych parametrov, ktoré ovplyvňujú šijací proces a bol zisťovaný vplyv otáčok na zmenu mechanicko-fyzikálnych vlastností nití po šijacom procese. Analýza šijacích nití bola vykonaná na syntetickom materiáli s hydrofóbnou úpravou povrchu, použitom vo firme na výrobu dámskych športových bünd. Experimentálne zistené výsledky môžu poslúžiť ako informácie pri zabezpečovaní prípravy výroby s dôrazom na jej efektívnosť i životnosť odevov.

Porovnaním získaných výsledkov experimentálnych meraní pevnostných charakteristík po šití pri troch rôznych otáčkach (1300, 3000 a 4700 ot/min) a pretrhovosti pri šití s 3000 ot/min možno vysloviť názor, že hodnotené poradie, či už samotných vzoriek alebo výrobcov šijacích nití, sa veľmi líši. Na základe týchto rozdielov boli analyzované vzorky rozdelené do dvoch skupín.

Prvú skupinu tvoria ju nite s dobrými pevnostnými charakteristikami po šití, ale s väčšou pretrhovosťou. Odevy alebo súčasti zhotovované použitím takéhoto typu nite majú vysokú životnosť. Nite však nie sú vhodné na plynulé prešívanie dlhých úsekov. Častá pretrhovosť by zhoršovala efektívnosť výroby a zvyšovala stratové časy.

Druhú skupinu tvoria ju nite so zníženými pevnostnými vlastnosťami pri šití, ale s malou pretrhovosťou. Švy a spoje zhotovované takýmto typom nite majú nízku životnosť a znižujú životnosť odevov. Dobré výsledky sú však zaznamenané pri plynulom prešívaní. Teda tento typ je vhodný napríklad na prešívanie výrobkov, ktoré nie sú vystavené takému namáhaniu ako produkty konfekčnej výroby.

Z hľadiska priemyselnej výroby možno uprednostniť nite prvého typu. Najdlhšie švy pri šití odevu sa vyskytnú napríklad pri zošívaní chrbtov výrobkov, šití predných krajov alebo bočných švov. Jedná sa o súvislé prešitie maximálne v dĺžke 2 metre. Teda väčší význam má pre výrobcov konfekcie pev-

nosť zhotoveného šva ako dĺžka prešitia bez pretrhu aj keď i táto vlastnosť je pre šijací proces dôležitá.

Na obrázku 4 sa nachádza vyhodnotenie zmien pevnosti nití zoradených podľa ich hodnoty tex pred šitím, po šití pri 1300 ot/minu, 3000 ot/min a 4700 ot/min a je uvedená zaznamenaná priemerná dĺžka medzi pretrhnutiami pri šití s 3000 ot/min [2].

Záver

Závery sú formulované na základe experimentálnych výsledkov merania a štatistického vyhodnocovania najdlhších šitých švov výrobku zhotovovaného vo firme. Maximálna dĺžka šitia bez pretrhu by mala význam pre špecifický typ výrobku, napríklad pri šití a prešívaní bytových textílií.

Pevnosť švov značne ovplyvňuje i nastavenie otáčok šijacieho stroja vzhľadom na šitý materiál a vykonávanú technologickú operáciu. Nevhodná voľba otáčok pri konkrétnych pracovných podmienkach kvalitu šijacej nite znižuje. Nezabezpečí sa tak potrebná pevnosť spoja, aj keď použitá šijacia niť zodpovedá požiadavkám pre zhotovenie danej operácie.

Správnym výberom a vhodnou kombináciou analyzovaných šijacích nití možno zefektívniť šijací proces a kvalitu zhotovovaných výrobkov, jeho vysokú životnosť a plynulosť výrobného procesu.

Literatúra

- [1] Kočarjan (Urban) G. B.: „Skúmanie kinetiky porušenia šijacích nití“, Autoreferát dizertácie; Moskva, 1993, Moskovská Štátna Akadémia Lahkeho Priemyslu
- [2] H. Backarová: „Analýza spájania odevných súčiastok nitami rôzneho zloženia a štruktúry“, diplomová práca, TnU A. Dubčeka, Púchov, 2004
- [3] STN EN ISO 2062 „Zisťovanie pevnosti a ťažnosti nití pri pretrhnutí“
- [4] Keketkin P. P.: „Teoretické základy technológie a spájania odevných dielov“, doktorská práca, Moskva, 1983

Výchova odborníkov pre textilnú a odevnú prax na FPT TnU A. Dubčeka v Púchove

S prípravou a výchovou absolventov na *Fakulte priemyselných technológií, Trenčianskej univerzity A. Dubčeka* sa už pri jej vzniku v r. 1996 počítalo s tým, že bude cieľená pre potreby regiónu, to znamená pre plastikárske a gumárske podniky (Matador, Vipotest, Vipo-Partizánske), pre textilný a odevný priemysel (Merina, Ozeta, Makyta), pre sklárke podniky (Lednické Rovne a Nemšová).

Postupom času však začala FPT pokrývať aj oblasť východného a severného Slovenska.

Fakulta má akreditované vysokoškolské štúdium v odbore: „Materiálové inžinierstvo“ a okrem iných zameraní v tomto odbore, vychováva aj odborníkov na zameraní „**Textilná a odevná technológia**“. Výuku na tomto zameraní v súčasnosti zabezpečuje **Katedra textilu a odevníctva** v spolupráci s katedrou Chémie a technológie polymérov a gummy. Katedra má desať členov a štyri interné doktorantky. Z toho jeden profesor, jeden docent, ostatní členovia sú odborní asistenti, buď s hodnosťou PhD, alebo sú v externej doktoranskej príprave.

Pri koncepcii tvorby učebných plánov sme od začiatku položili dôraz na spoluprácu s priemyselnou praxou. S jej podporou zabezpečujeme pedagogický proces nasledovne:

- Laboratória odboru II a III**, v Merine, a.s., vo Vipoteste, Matador, a. s. a v Makyte, a. s. Púchov.)
- Vybrané prednášky** zabezpečujú skúsení a uznávaní odborníci z praxe (z Meriny, Makyty, Matadoru, z VÚTCH-Chemitexu).
- Diplomové práce** sa realizujú priamo v textilných a odevných a. s., napr. Chemosvit-Fibrochem, Tatravit Svit Socks, VÚTCH-Chemitex, VÚCHV, Matador, Merina, Ozeta, Quiltex, Trikota Vrbové, Gleistein Trenčín, Slovenska Žilina, Slovenka Banská Bystrica a aj v menších firmách, napr. Luxor v Považskej Bystrici, Texiplast Ivánka pri Nitre. Témy zadávajú uvedené spoločnosti po vzájomnej dohode s katedrou.
- Abstrakty prác** našich doterajších absolventov v r. 2001, 2002, 2003 a 2004 sú publikované v časopise „Vlákna a textil“, na ktorého spoluvydávaní sa od minulého roku Fakulta priemyselných technológií TnU A. D. podieľa.

Doteraz sme vychovali 78 absolventov. Ich umiestnenie a uplatnenie sledujeme a predstavuje 80–90% úspešnosť.

Zväčša sa zamestnávajú naši absolventi v spomínaných akciových spoločnostiach. Táto spolupráca pri riešení diplomových prác v priemyselnej praxi má tú výhodu, že vedenie spoločnosti spozná absolventa oveľa lepšie a skôr, ako až na konkurze. Mnohé firmy sa na nás obracajú s požiadavkami

o kontakt na našich absolventov. Tiež mnohí pracujú úspešne vo firmách zo zahraničnou účasťou.

Máme absolventov – asistentky na katedre, v externej forme doktorandského štúdia. Spolupracujeme s TU v Liberci – detašovaným pracoviskom v Prostějove a Fakultou chemickej a potravinárskej technológie STU Bratislava.

Postupne si katedra vychováva svoje kádre cez doktorandské štúdium. V roku 2005/2006 predpokladáme prvé obhájenie PhD prác a do roku 2010 by sme si chceli vychovať aj docentov.

V súčasnosti sa pripravujeme na reakreditáciu, kde sme od leta 2003 do decembra 2003 vykonali veľa práce.

Záujem študentov o absolvovanie študijného zamerania „Textilná a odevná technológia“ je veľký. Nemôžeme všetkých prijať a uspokojiť. Tiež nechceme vychovávať absolventov pre úrady práce.

Počet študentov na zameraní sa pohybuje od 15–20 v dennej a externej forme štúdia.

Riešené témy diplomových prác sú z nasledovných oblastí:

- Príprava textilných preparácií z prírodných polymérov polysacharidov.
- Príprava chemických špeciálie z biopolymérov pre rôzne aplikácie.
- Príprava technických vlákien pre technické textilie kompozity.
- Príprava nových typov polyolefínových vlákien z novej generácie PO.
- Aplikácia vláknitých materiálov pre riešenie EKO-problémov.
- Príprava bytového textilu so zlepšenými fyziologickými vlastnosťami.

Katedra rieši jeden projekt Vega v spolupráci s CHÚ SAV, jeden projekt APVT v spolupráci s CHU SAV a VUTCH-Chemitex, s.r.o., jeden projekt VTP a pripravuje ďalšie projekty tiež v spolupráci s FCHPT STU v Bratislave.

Na katedre sú 4 doktorandi v dennej a 5 v externej forme štúdia vo vednom odbore technológia makromolekulových látok.

Iva Sroková, Doc. Ing. CSc.
Martin Jambrich, Prof. Ing. DrSc.

Fakulta priemyselných technológií TnU AD v Púchove,
T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov,
e-mail: sroková@fpt.tnuni.sk

Inteligentné textilie pre technické aplikácie*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E66

Jedným z predpokladov pokroku v oblasti odevov so zabudovanou elektronikou je zvládnutie nových technológií spracovania kovových vlákien a vodivých polymérov. V rámci vývoja odevov, uvoľňujúcich aktívne látky s kozmetickými alebo homeopatickými účinkami bol dosiahnutý značný úspech v oblasti modifikácie vlákien a živičných úprav textílií. Do popredia sa dostáva požiadavka komfortu pri nosení odevov. Komfort výrazne zvyšuje použitie membrán a kompozitov, obsahujúcich látky s fázovou premenou. Tie zabezpečujú hrejivý alebo chladivý efekt v závislosti od vonkajších aj vnútorných podmienok. Inteligentné textilie sa používajú aj na výrobu ochranných odevov a prostriedkov pre športovcov, záchranárov, armádu a pracovníkov v rôznych priemyselných odvetviach.

Nové vlákna firmy Honeywell*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E68

Firma Honeywell rozšírila sortiment výrobkov pre náročnú aplikáciu o materiál PE Spectra Shield. Vyrábajú sa z neho platne, ktoré sú súčasťou nepriestrelných viest. Používa ich francúzska armáda i armáda USA. Z PET kopolymérového vlákna SECURUS LE sa vyrábajú materiály s výbornými tlmiacimi účinkami. Firma Honeywell tiež vyvinula vlákno BELTEC vhodné na výstuže pneumatík, ktoré zvyšujú bezpečnosť jazdy pri vysokej rýchlosti.

Acordis Speciality Fibres: Nové antimikrobiálne karboxymetylované vlákna s obsahom striebra*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E68

Firma Acordis Speciality Fibres (VB) modifikuje vlákna tak, že pri zvlákňovaní vnáša aktívne látky do ich jadra, alebo ich na ne nanáša v procese dodatočného spracovania. Príkladom nových možností aplikácie látok, ktoré donedávna nebolo možné používať vo vlákniatej forme je zabudovanie iónov striebra do karboxymetylovaných vlákien. Firma Acordis a Conva Tec ich používajú na výrobu nových obväzových materiálov Aquacel Ag s antimikrobiálnymi účinkami.

Kovový monofilný hodváb na výrobu špeciálnych technických textílií*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E75

Švajčiarska firma Elektro-Feindraht AG vystavovala na výstave Techtextil 2003 kovový monofilný hodváb na výrobu špeciálnych technických textílií. V textilnom priemysle sa používajú najmä postriebrené medené drôty. Rozširuje sa uplatnenie kompozitných priadzí (napr. 100 dtex PES priadza + CuAg, Čm 50/1, bavlna, CuAg), farbených kovových vlákien, textílií z medených vlákien (tkaniny 60 % PET 40 % CuAg chrániace pred elektromagnetickým smogom), pásiek na prenos údajov, ako aj textílií určených na výrobu inteligentných odevov so zabudovanou elektronikou.

Ten Cate: Požiadavky na výsledky skúšok textílií určených na pracovné odevy*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E86

European Textile Services Association (ETSA) publikovala minimálne požiadavky na textilie, používané na výrobu pracovných odevov pre všeobecné použitie. Holandska firma Ten Cate Protect BV je prvým výrobcom, ktorý uverejnil výsledky skúšok, na základe týchto minimálnych požiadaviek, vykonaných na špeciálnom pracom a úpravárenskom zariadení, špecifikovanom v norme ISO 15797 o priemyselnom praní a čistení. Čistiarne majú niekedy čistiť pracovné odevy, ktoré nie sú vhodné na priemyselné čistenie, pretože majú nedostatočnú stálofarebnosť, odolnosť voči žmolkovaniu a pod.. Norma 15797 špecifikuje požiadavky na textilie na pracovné odevy s malými, strednými a vysokými obmedzeniami a zavádza systém kódov na označovanie týchto rozdielov.

Charcoal Cloth International: elektricky vodivé textilie*TECHNISCHE TEXTILIEN*, 46, 2003, č. 2, s. E83

Textilie vyrobené z aktivovaných uhlíkových vlákien firmy Charcoal Cloth International majú výbornú elektrickú vodivosť. Správajú sa ako polovodiče. Potrebne sú len elektródy a zdroj s napätím 10-24 V. Materiál ma mikropórovitú štruktúru a mimoriadne veľký vnútorný povrch. Môžu sa tvarovať aj vrstviť. Používa sa v kondenzátoroch, batériách, palivových článkoch, filtroch, vyhrievaných odevoch alebo sedadlách do vozidiel. Textilie z aktivovaného uhlíka je možné vyhriať alebo ochladiť v priebehu niekoľkých sekúnd. Firma Charcoal ponúka dva typy týchto materiálov: FM z aktivovaného uhlíka bez úpravy a ETC s výrazne zníženým odporom. Elektricky vodivé textilie z aktivovaných uhlíkových vlákien sa môžu prať pri teplote do 60 °C.

Amann: šijacie nite pre technické textilie*TECHNISCHE TEXTILIEN* 46 2 2003, s. E89

Nemecká firma Amann und Söhne vyrába nite N-tech/ N^c-tech a K-tech/K^c-tech. Sú určené na šitie ochranných odevov, odolných voči vysokým teplotám a špeciálnej ochrannej obuvi pre príslušníkov ozbrojených síl a robotníkov v ťažkom priemysle. Sortiment nití tech_x Performance Threads obsahuje aj šijaciu niť Tenara, odolnú voči UV žiareniu a iným poveternostným vplyvom. Hlavnou aplikačnou oblasťou je šitie technických výrobkov pre vonkajšie použitie. Rad nití Z-tech je odolný voči vysokým teplotám a chemikáliám. Používa sa na šitie ochranných odevov a filtrov. Nite PP-tech, odolné voči chemickým a biologickým vplyvom, sa osvedčili pri výrobe vriec a filtrov v chemickom priemysle. Niť S-tech, bez prísady kremíka, z PES hodvábu je určená na šitie odevov do sterilných miestností a na šitie filtrov. V ponuke Amann sú tiež vodivé nite na báze ocele a uhlíkových vlákien.

ITC&DC – 2nd International Textile, Clothing and Design Conference Magic World of Textiles

V dňoch 3.–6. októbra 2004 Fakulta textilnej technológie Univerzity Záhreb usporiadala v chorvátskom Dubrovniku 2. Medzinárodnú konferenciu textilu, odievania a dizajnu pod záštitou ITC&DC. Na konferencii sa zúčastnili aj dvaja pracovníci Katedry vlákien a textilu, FCHPT STU Prof. Ing. Anton Marcinčin, PhD. a Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.

Konferencia bola zameraná na nové cesty vývoja v oblasti textilu, odevníctva a dizajnu a mala tieto hlavné témy: textilné vlákna a materiály, výroba a vlastnosti priadzí, tkaných a netkaných textílií, procesy a technológie textilného zošľachťovania, odevné technológie, analýza, skúšobníctvo a kontrola kvality, dizajn a marketing textilu a odevníctva, ochrana životného prostredia a ekológia v textilnom priemysle.

Na konferencii sa zúčastnilo viac ako 200 účastníkov z 27 krajín celého sveta. Medzinárodný programový výbor prijal 180 príspevkov, ktoré boli publikované v recenzovanom zborníku. Príspevky boli podľa charakteru a obsahu rozdelené do jednotlivých sekcií, ktoré odpovedali hlavným témam konferencie a boli prezentované vo forme prednášok (99) a posterov (78).

Veľmi zaujímavá bola plenárna prednáška Georga K. Styliosa na tému „New Measurement Technologies for Textiles and Clothing“ zaoberajúca sa popisom možností merania a hodnotenia vlastností inteligentných, interaktívnych, multifunkčných textilných materiálov, materiálov pripravených pomocou nanotechnológií a pod. Príprava týchto materiálov prináša so sebou i potrebu hodnotenia nových, predtým nepoznaných vlastností ako aj nový prístup k štúdiu, hodnoteniu a meraniu klasických vlastností, ktorých význam sa mení hlavne pri produkcii materiálov s vysokou kvalitou. Bol predstavený multifunkčný prístroj na meranie základných vlastností plošnej textílie, napr. pevnosť v ťahu, šmyku a ohybe, kompresie a plochy, na jednej vzorke s možnosťou korelácií. V ďalšej časti prednášky bola predstavená technológia merania ľudskej postavy a príprava odevných výrobkov s rôznou veľkosťou pomocou 3D technológie. Ako posledný systém merania bol predstavený systém merania záhybov laserovou technikou pri príprave odevov – PLMS™.

Po plenárnej prednáške nasledovali prednášky v jednotlivých sekciách.

V sekcii „Textilné vlákna a materiály“ boli prezentované vlastnosti a príprava nových textilných vlákien pre športové aktivity, netkané materiály, filtračné materiály ako aj príprava vysokomodulových PA 66 vlákien. Zároveň bol prezentovaný vplyv podmienok prípravy na zmenu vlastností vlákien pre špeciálne účely, možnosti spojenia farbenia s protihorľavou úpravou PES vlákien, nanokompozitné vlákna, vlákna pre využitie v optickej, sensorovej a zvukovej technológii ako aj vlákna pre medicínske účely.

V oblasti zošľachťovania a konečných úprav boli prezentované nové možnosti zvýšenia kvality, funkčnosti a farebnosti textílií hlavne z prírodných materiálov s dôrazom na využitie textilných prostriedkov novej generácie s menším poškodením textilného materiálu i životného prostredia. Boli prezentované moderné spôsoby farbenia PES vlákien v nadkritickom CO₂, procesy povrchovej modifikácie vlákien a textílií nekonvenčnými postupmi, ako sú funkcionalizácia povrchov pomocou nanotechnológií, prípadne využitie enzymatického opracovania povrchov za účelom zlepšenia bielenia a farbenia bavlny a pod.

Prednášky z oblasti analýzy, testovania a kontroly kvality vlákien a textilných materiálov boli zamerané na metódy hodnotenia nižších až prahových koncentrácií škodlivých látok v materiáloch a tiež na prezentovanie metód hodnotenia špecifických vlastností textilných materiálov súvisiacich s novými technológiami prípravy vlákien, priadzí, textilných materiálov, s modernou štruktúrou priadzí a plošných textilných materiálov ako aj s inovovanými zošľachťovacími postupmi. Boli prezentované hodnotenia komfortných vlastností textilných materiálov, štruktúry a vlastností nového typu balistickej vesty, absorpcie vlhkosti vplyvom zmien štruktúry netkaného materiálu, štruktúry priadzí a plošných textílií z rôznych typov vlákien.

Oblasť mechanickej technológie prípravy priadzí a textílií bola charakterizovaná prednáškami, ktoré sa zaoberali vplyvom parametrov prípravy, použitých typov materiálov ako aj nových štruktúr na ich úžitkové vlastnosti.

Fenomén módy v oblasti odevov je spojený už s prípravou nových, kvalitnejších a na mieru šitých textilných materiálov, a preto na žiadnej z textilných konferencií nemôže chýbať oblasť súvisiaca s módnym dizajnom, marketingovými trendami a s ochranou životného prostredia. Tieto oblasti boli v prednáškach zastúpené prezentovaním možností simulácie merania a tvorby nových veľkostí a moderných tvarov odevov, poukazaním vplyvu etnografických prvkov textílií a odevov na súčasnú svetovú módu, vplyvom potrieb mladej generácie na odevy a zároveň na vzťah kvalita-cena-módnosť v textilných materiáloch. Prednášky z oblasti ochrany životného prostredia boli zamerané hlavne na zníženie poškodenia ekologického systému vplyvom textilných technológií s využitím textilných pomocných prostriedkov novej generácie.

Účastníci konferencie získali nielen cenné poznatky pre svoju konkrétnu oblasť vedy a výskumu, ale i všeobecný pohľad na problémy a trendy v jednotlivých oblastiach textilného a odevného priemyslu. Záujemcom o danú problematiku je možné poskytnúť odborné materiály z konferencie, ktoré sa nachádzajú u účastníkov konferencie na Katedre vlákien a textilu FCHPT STU v Bratislave.

Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.
FCHPT STU Bratislava

43rd International Man-Made Fibres Congress

V dňoch 15.–17. septembra 2004 sa uskutočnil tradične v Dornbirne v Rakúsku medzinárodný kongres o chemických vláknach. Na kongrese bola vysoká výmena informácií. V celkovej ponuke bolo 87 prednášok. Kongres sprevádzala výstava, ktorá dopĺňala prednášky.

Hlavné kongresové témy boli zamerané na:

- suroviny pre vlákna,
- elastické vlákna a ich rozširujúci sa trh,
- vlákna v športových odevoch,
- vlákna v ochranných odevoch,
- povrchy a funkčnosť vlákien,
- zvlákňovacie preparácie a funkcionalizácia vlákien.

V jeden z plenárnych prednášok sa hodnotila súčasná situácia, spätný pohľad a vývoj v európskom priemysle chemických vlákien. Bolo definovaných 6 hlavných požiadaviek pre priemysel:

- Pomalší vzrast spotreby
- Návrat k európskemu odevnému priemyslu
- Zmeny v medzinárodnom obchode
- Vzťah k životnému prostrediu
- Rozvoj alternatívnych technológií
- Problémy štruktúry.

V súčasnej dobe sa zdôrazňuje mimoriadna úloha výrobcov v oblasti inovácií, kvality, technických možností a tiež spolupráca v európskom hospodárskom priestore v oblasti odievania, bytových textílií a globalizácie.

V druhej plenárnej prednáške sa hodnotila situácia v súvislosti s vplyvom Číny na aktivity v EU, ale aj v USA, Japonsku a Austrálii. Grémium Euratex k tomuto problému odporučilo intenzívny dialóg s Čínou, aby sa vytýčili línie k jasnej orientácii, množstvu výroby a cene tovaru.

Tretia plenárna prednáška bola orientovaná na nové katalyzátory ako nástroje na presnú kontrolu štruktúry. Pojednávalo sa o katalyzátoroch pre polypropylén a alifatický polyester.

V bloku prednášok so zameraním na suroviny pre vlákna sa informovalo o aditívach najmä pre PA, PES a PP. Prezentované aditíva pre PA na textilné aplikácie zlepšujú jeho kvalitu pri spracovaní, stabilitu a vyfarbitelnosť. Tieto aditíva zvyšujú konkurencieschopnosť PA najmä voči PES vláknám. Aditíva schopné migrovať permanentne zabezpečujú UV/VIS stabilitu v PA a PES vláknach. Tiež sa prednášalo o modifikátore do PES a kopolyesterov, ktorý spomaľuje rýchlosť indukovanej kryštalizácie, čo umožňuje zvyšovať zvlákňovaciu rýchlosť zo štandardnej 2000 m/min až na 4000 m/min a viac.

Takto pripravené vlákna sú zaujímavé pri frikčnom tvarovaní s PU alebo keramickými frikčnými kotúčmi.

Značná pozornosť sa venovala na kongrese elastickým vláknam a rôznym technológiám, akými sa dosahuje efekt.

Už tradične na kongrese v Dornbirne sa venuje značná pozornosť športovým odevom.

Asi 60% celkovej energie spotrebuje ľudský organizmus pre svoju klimatizáciu, uvádza autor E. Lambers- Steffes. Pri športových odevoch prevláda trend konštruovať „mixovaný“ materiál na jednotlivé partie tela, aby sa zachovala tepelná rovnováha. Výrobcovia uprednostňujú hlavne polyester v zmesi s elastanom. Špeciálne zastúpenie tu má vlákno Coolmax so svojimi vynikajúcimi transportnými vlastnosťami.

Francúzsky disajnér Olivier Lapidus kreoval nové odevy s využitím lycry s lokálnou kompresiou, čo zvyšuje komfort pri nosení.

Do pozornosti sa vo viacerých prednáškach dávalo vlákno Lyocell pre medicínske využitia, najmä pre neurodermatikov, ktorí majú precitlivelú pokožku v kontakte s inými textíliami.

Nové odevy odskúšané na komfort pri nosení sa označujú značkou kvality „Komfort nosenia“, ktorá dáva spotrebiteľom istotu pri rozhodovaní sa pri kúpe. Komfort je komplexná funkcia, zahrňujúca mnohé vlastnosti textílie. Komfort je merateľný na základe moderných skúšobných postupov, čo je prínosom vedy v posledných rokoch.

V oblasti pracovno odevných materiálov sa využívajú nové textílie so špeciálnymi vlastnosťami a modelujú sa nové textilné konštrukcie, ktoré zabezpečujú ochranu v náročných až vysoko extrémnych pracovných podmienkach. Od pracovných odevov sa vyžaduje vysoký termofyziologický komfort. Špeciálne textilné materiály sa vyrábajú cestou nanotechnológií na funkcionalizáciu povrchov vlákien a textílií. Využívajú sa nové postupy, ako sú plazmatická úprava povrchov, povrstvenie, iskrenie, penenie, sol-gél postupy a iné nanotechnológie, alebo ich kombinácie.

Samozrejme prednášky o smart textíliách mali na kongrese svoje zastúpenie v súvislosti s novými terapeutickými možnosťami v zdravotných vedách.

44. Medzinárodný kongres o chemických vláknach bude v Dornbirne 21.–23. septembra 2005 so zameraním na textílie pre autá a dopravu.

Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.
FCHPT STU Bratislava
Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
FPT Púchov TnU A. Dubčeka



**Professor Kirill E. Perepelkin, PhD., DrSc.,
Professor of the Materials Science Department,
Honourable Technician & Scientist of Russia,
Honourable professor**

Professor Kirill E. Perepelkin is a leader of a scientific school in the area of the theoretical (physical based) and applied materials science of polymers, fibers and fibrous materials. He is the author of more than 800 printed publications, including 49 books and printed reviews. Under his leadership 60 PhD and 9 DrSc. dissertations were supported and defended.

Prof. Kirill E. Perepelkin graduated from the Leningrad Textile Institute, Faculty of Chemical Technology, in 1953. In 1965, he was awarded a PhD. and in 1966 a DrSc. degree, both from the Leningrad Institute of Textiles and Light Industry. In 1967 he was named professor at the All-Union Research Institute of Chemical Fibres.

Prof. Perepelkin's titles include Honourable Technician & Scientist of Russia, the Order of Honour by the Presidium of the Supreme Soviet of the USSR, Honourable Engineer of Russia, Honourable Chemist, Academician of St. Petersburg, Russian, and International Engineering Academies, Honourable Professor of St. Petersburg State University of Technology and Design, and the S.G. Smith Memorial Medal Laureate (Great Britain).

Prof. Perepelkin worked as a laboratory assistant from 1946 in the State Optical Institute, from 1948 till 1953 as a student of The Leningrad Textile Institute, and then between 1953 and 1972 in the All-Union Research Institute of Chemical Fibres in turn as a scientist, senior scientist, and the head of the laboratory. During the period between 1972–1982, he was the head of the department of Physical-Chemical Fibers, Fibrous Materials and Composites. After that time he was the Director and Vice-Director of R&D. At the same time, he worked as the Main Chemist for Problems of New Chemical Fibres at the USSR Ministry of Chemistry (1960–1970), and as Researcher and Professor in the Leningrad Technological Institute (1969, 1974–1975), and in the Leningrad Institute of Textile and Light Industry since 1957.

During the years 1972–1982 Prof. Perepelkin was Head of the Department for Material Science, Physical Chemistry, Textiles & Composites in the Leningrad Research Institute of Chemical Fibres & Composites, and then its Deputy Director for Science, R&D, and then Managing Director of the Leningrad Research Institute of Chemical Fibers and Composites.

In the years 1983–2001, he was Head of the Department of Material Science at the St. Petersburg State University of Technology and Design. Since 2001, Prof. Perepelkin has been Professor and Honourable Professor at the St. Petersburg State University of Technology and Design.

Areas of theoretical research:

- Physical-chemistry of fiber- and film-forming polymers.
- Theory of chemical fibers and film formation and problems of the stability of fiber formation
- Gaseous emulsions and their stability.
- Theory of materials science based on oriented polymers (structural dependence of fibers and film properties; forecasting aging of properties etc.).
- Theory of extreme properties (elasticity, strength, thermal stability etc.) of polymers based on 2d and 3d elements periods of D. I. Mendeleev's Periodical System of Elements
- Theory of reinforcing composites, based on chemical fibers.

Areas of applied research:

- Technology of fiber formation, especially high - performance fibers.
- Fibers and textiles for technical applications.
- Fibers and textiles with special properties – super-strength, super-modulus, thermal stable, non-inflammable, electro-conductive, chemical stable, sorbents, etc. (aramide, carbon, polyvinylalcohol, aromatic thermal stable, fluorine polymeric, etc.).
- Applied materials science of fibers and fibrous materials (textiles and composites). Quality estimation.
- Market macro-economy in the area of fibers and textiles – technical support of production and application.
- Fibers history and future predictions forecast – technical and technological estimation of future developments for different chemical fibers.

Selected engineering developments (leader or researcher) – examples.

- Participation in the development of para-aramide fibers (yarns, roving) based on hetero-cyclic polymers and copolymers.
- Development of fibers, based on polytetrafluorine dispersions – Polyfen.
- Development of fibers, based on melts of fluorine-containing copolymers – Ftorin.
- Participation in the development of low- and middle-modulus carbon fibers and fibrous materials.
- Development of chemical fibers based on polyvinyl alcohol – Vinol. Semi-industrial workshop for a production building (Main chemist of Ministry of the Chemical Industry USSR).

- Development of degassing processes for spinning solutions in chemical fibre production.
- Participation in the development of technical textiles and composites based on chemical fibers.
- Development of numerous methods for reinforcing fiber testing, etc.

Under his scientific supervision, 60 PhD. and 9 DrSc. dissertations have been written. He has been visiting professor at universities and institutes in Austria, Bulgaria, China, Germany, Poland, Slovakia, and Sweden.

He has been a consultant for Russian industrial enterprises in the area of chemical fibers and textiles and also for various companies in Austria, Bulgaria, Germany, Japan, Slovakia and other countries.

Prof. Perepelkin is the author or co-author of more than 800 scientific publications, including 49 monographs (part of them were published in China, Japan and Great Britain), 20 encyclopaedia articles, and reference books. A line of his researches are the subjects of 81 patents. Part of them are applied in industry.

He is a member of the editorial boards of 8 scientific and technical journals, including 4 international journals (Germany, Poland, Slovakia and USA) and 4 Russian journals, and the Chemical Encyclopedia.

Professor Perepelkin has been a leading speaker in many international conferences in the areas of polymers, chemical fibers, textiles, composites and other related forms of fibrous materials, their structure, properties, end-uses and macroeconomics.

He is a member of the Textile Institute (Manchester, Great Britain, 1997–), The Mendeleev All-Russian Chem. Soc. (1952–), the Scientific Councils of the St. Petersburg Research Institute of Chemical Fibres & Composites, The Thuringishes Institute of Plastics and Composites (Germany) and the St. Petersburg State University of Technology and Design, the Councils for Scientific Titles and Degrees of the St. Petersburg State University of Technology and Design, and of the Moscow State Textile University.

Alexander V. Omeltchenko
Vice-Rector R&D, DrSc.
St.-Petersburg University of Technology and Design

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

The journal „Vlákna a textil“ is the scientific and professional journal with a view to technology of fibres and textiles, with emphasis to chemical and natural fibres, processes of fibre finishing and dyeing, to fibrous and textile engineering and oriented polymer films. The original contributions and works of background researches, new physico-analytical methods and papers concerning the development of fibres, textiles and the marketing of these materials as well as review papers will be published in the journal.

Manuscript

The original research papers are required to be written in English language (maximum 10 type-written pages) with summary (abstract – maximum 10 lines). Text of contribution from Slovak and Czech Republic have to be in Slovak or Czech language as well.

The other parts of the journal will be published in Slovak language, the advertisements will be published in a language according to the mutual agreement.

The first page of the manuscript has to contain:

- The title of the article.
- The initials of the first name (s) and also surnames of all authors.
- The complete address (es) of the working place of the authors, (e-mail if it is possible).

The manuscript has to be type-written at the size A4 in standard form, 30 lines with 65 beates, at a page. The total number of figures and tables would have been less than 10.

All figures, tables, schemes and photos have to have their own number and title.

The figures would have been drawn at the tracing paper or Bristol, drawn round by black ink, numbered by Arabic numerals and titled beneath the figure.

The tables would have been written at an individual piece of paper with number and title above them.

Photos and schemes have to be sufficiently contrastive at a photographic paper or to be drawn at a white paper.

Equations and schemes are stated right in the text.

Numbers of the figures and tables shall be stated in the text at the left margin.

Physical and technical properties have to be quantified in SI units, names and abbreviations of the chemical materials have to be stated according to the IUPAC standards.

References in the text have to be in square brackets and literature cited at the end of the text has to respect the international conventions.

The manuscript together with the tables and figures are demanded as hard copy.

Authors are kindly requested to deliver all papers to be published on PC disks 3,5" in WINWORD and by e-mail.

Address of the Editor Office:

„Vlákna a textil“
Doc. Ing. Michal Krištofič, PhD.
FCHPT STU
Radlinského 9
812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: anna.murarova@stuba.sk
e-mail: michal.kristofic@stuba.sk