

**VLAČKNA  
TEXTIL**

# VLAČKNA TEXTIL



CHEMITEX



**Ročník 8.  
2001**

**ISSN 1335-0617**

**Indexed in:**

**Chemical  
Abstracts,**

**World Textile  
Abstracts**

**EMBASE**

**Elsevier  
Biobase**

**Elsevier  
GeoAbstracts**

## CONTENTS

- 190 Prousek J.  
FENTON REACTION FOR WASTEWATER TREATMENT  
CHEMICAL PRINCIPLES
- 195 Georgieva A., Pishev D.  
DYEING OF CELLULOSE TEXTILE MATERIALS WITH  
MONO- AND POLYFUNCTIONAL REACTIVE DYES
- 198 Cihlářová E.  
COURSE OF VARIANCE-LENGTH CURVES OF ROTOR  
SPUN YARNS COMPARED WITH CARDED RINGS SPUN  
YARNS
- 201 Sodomka L.:  
PLISSÉE EFFECT ON MESHEDE WOVENS
- 203 Hurta F.  
DYNAMIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE  
REINFORCED THREADS AND THEIR ANALYSIS
- 206 Radijevovič D., Stamenkovič M., Stepanovič J., Antič B.:  
LASTICITY LIMIT OF WOOLLEN TYPE TWISTED YARNS
- 211 Hodul P.  
BIOTECHNOLOGY IN TEXTILE FINISHING
- 218 Prousek J.:  
PROCTICAL APPLICATION OF FENTON REACTION FOR  
WASTEWATER TREATMENT
- 226 Janypka P., Reksová V.  
THE ADHESION OF THE POLYESTER CORDS FOR THE  
APPLICATION TO TIRES
- NEWS FROM DEPARTMENTS: THEORY, TECHNOLOGY  
AND APPLICATION
- 232 Herchlová I.  
EVALUATION OF RESULTS OF CONFORMITY AS-  
SESMENT REGARDING OTHER SPECIFIED PRODUCTS  
IN VÚTCH-CHEMITEX Ltd. ŽILINA  
AUTORIZED BODY SKTC-119 FOR THE 1 HALF-YEAR 2001
- 238 LIST OF ABSTRACTS OF STUDENT'S FIRST DEGREE  
THESIS DEFENDED AT DEPARTMENT OF FIBRES AND  
TEXTILE CHEMISTRY CHTF STU IN BRATISLAVA AS  
A PART OF GRADUATE STUDY IN 2000/2001
- 239 LIST OF ABSTRACTS OF STUDENT'S FIRST DEGREE  
THESIS DEFENDED AT DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
AND TECHNOLOGY OF POLYMERS AND TEXTILES FPT  
TnU IN PÚCHOV AS A PART OF GRADUATE STUDY IN  
2000/2001
- 241 NEWS
- 248 INSTRUCTION FOR AUTORS

## OBSAH

- 190 Prousek J.  
FENTONOVÁ REAKCIA NA ČISTENIE ODPADOVÝCH  
VOD
- 195 Georgieva A., Pishev D.  
FARBENIE CELULÓZOVÝCH TEXTILNÝCH MATERIÁLOV  
MONO- A POLYFUNKČNÝMI REAKTÍVNÝMI FARBIVAMI
- 198 Cihlářová E.:  
PRIEBEH DĽŽOVKY ROTOROVÝCH PRIADZÍ  
V POROVNANÍ S PRSTENCOVÝMI PRIADZAMI
- 201 Sodomka L.  
PLISSÉ EFEKT POZOROVANÝ NA SIEŤOVÝCH  
TKANINÁCH
- 203 Hurta F.  
DYNAMICKÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI  
VÝSTUŽNÝCH NITÍ A ICH ANALÝZA
- 206 Radijevovič D., Stamenkovič M., Stepanovič J., Antič B.:  
LIMITNÁ ELASTICITA ZAKRÚTENÝCH PRIADZÍ  
VLÁKNARSKÉHO TYPU
- 211 Hodul P.  
BIOTECHNOLÓGIE V TEXTILNOM ZOŠLACHŤOVANÍ
- 218 Prousek J.  
PRAKTIKÉ POUŽITIE FENTONOVEJ REAKCIE NA  
ČISTENIE ODPADOVÝCH VOD
- 226 Janypka P., Reksová V.  
ADHÉZIA POLYESTEROVÝCH KORDOVÝCH TKANÍN  
PRE APLIKÁCIU V AUTOPLÁŠTOCH  
Z VEDECKOVÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH  
PRACOVÍSK
- 232 Herchlová I.  
VÝSLEDKY POSUDZOVANIA ZHODY OSTATNÝCH  
URČENÝCH VÝROBKOV VO VÚTCH-CHEMITEX SPOL.  
S R. O., ŽILINA  
AUTORIZOVANÁ OSOBA SKTC-119 ZA 1. POLROK 2001
- 238 SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC OBHÁJENÝCH NA  
KATEDRE VLÁKIEN A TEXTILU CHTF STU  
V BRATISLAVE V RÁMCI INŽINIERSKÉHO ŠTÚDIA  
V ŠKOLSKOM ROKU 2000/2001
- 239 SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC OBHÁJENÝCH NA  
KATEDRE CHÉMIE A TECHNOLÓGIE POLYMÉROV  
A TEXTILU, FPT TnU V PÚCHOVE V RÁMCI  
INŽINIERSKÉHO ŠTÚDIA V ŠKOLSKOM ROKU 2000/  
2001
- 241 ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV
- 248 INŠTRUKCIE PRE AUTOROV

# FENTON REACTION FOR WASTEWATER TREATMENT CHEMICAL PRINCIPLES

PROUSEK, J.

*Department of Environmental Science, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University,  
Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: prousek@chtf.stuba.sk*

**KEY WORDS:** Fenton reagent, hydroxyl radicals, ferryl, free radicals, ferrioxalate, organic pollutants

The present article provides a systematic survey of the chemical principles connected with Fenton and photo-Fenton reaction. The classical and modified Fenton and photo-Fenton reactions are discussed. The main emphasis has been focused on the detailed interpretation of the individual key reactions. Some consequences for biology, environmental science, and practical utilization for wastewater treatment, have also been described.

## Introduction

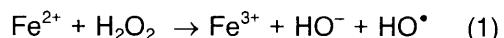
Water quality regulations are becoming stricter in the late decades due to an increasing social concern on environment. A very interesting field of concern is what to do with wastewater that contains soluble organic compounds that are either toxic or non biodegradable. At present time great efforts are being made to minimize the quantity and toxicity of industrial effluents. Textile wastewater is among the most significant pollutants. This wastewater is derived primarily from effluents from desizing, printing, and dyeing processes. Synthetic textile dyes and other industrial dyestuffs may be released to the aquatic environment and result in the natural water contamination. Due to their toxicity to humans (e.g., some azo dyes may have carcinogenic and/or teratogenic effects on health) and to aquatic life as well as poor degradability, the fate of the dye compounds is a subject of considerable interest and the destruction of these pollutants has been taking on increasing importance in recent years. Although biological treatment processes are often the most economical for contaminated site clean-up and industrial waste treatment, advanced oxidation processes (AOPs) provide an effective means of rapidly treating biorefractory compounds with efficient process control [1–6].

Advanced oxidation technologies (AOTs) for water and wastewater treatment show high efficiency but also a high cost. One of the most effective technologies to remove organic pollutants from aqueous solutions is the Fenton reagent treatment [7,8].

### 1. Fenton reaction

More than hundred years ago, Fenton published his work entitled "Oxidation of tartaric acid in presence of iron" [9] where he showed that the system  $\text{Fe}^{2+}$  – hydrogen peroxide exhibits strong oxidation effects to some

organic acids. It appears later that this mixture, called Fenton reagent, is an efficient oxidation agent for various organic substrates. Haber and Weiss [10] suggested in 1934 that the effective oxidation agent of Fenton reaction is hydroxyl radical,  $\text{HO}^\bullet$ :



The formation of hydroxyl radical was confirmed by the polymerization of olefins via the addition of hydroxyl radical to the double bond [11] and by the fact that in many systems Fenton reagent was an efficient hydroxylating agent [12,13]. As follows from the above facts, the radical chain mechanism is concerned. An important finding of Barb and coworkers [14] was that the oxidation effects of Fenton reagent strongly depend from the concentration ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$ . Further detailed study pointed out to the significance of iron complexation in the reaction course [15–17]. The formation of higher oxidation iron state intermediate, such as ferryl ( $\text{FeO}^{2+}$ ), was proposed in some cases [18–20]:

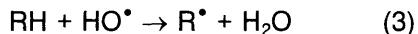


The elucidation of the structures of such reactive intermediates responsible for oxygen atom transfer in catalytic oxygenation reactions by heme (cytochrome P450 enzymes) and nonheme iron enzymes and their model compounds has been the major goal of biological and bioorganic chemistry for the past three decades [21,22].

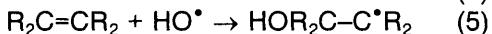
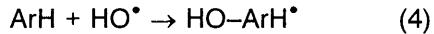
As it was mentioned above, the reactive products of Fenton reaction are hydroxyl radicals or ferryl. Therefore, the chemistry related to the use of Fenton reagent is above all radical chemistry [7,13,20,23,24]. The hydroxylation and oxygenation of substrates is the result of these reactions. The considerable reactivity of hydroxyl radicals is clearly documented in their atmospheric [25,26] and biological reactions [7,16] with organic and biological substrates. The reactions of hy-

droxyl radical may be classified with respect to their character as follows:

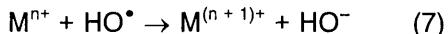
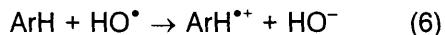
i) reaction proceeding by abstraction of hydrogen:



ii) addition reactions:



iii) oxidation reactions:

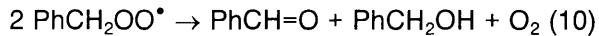


The main radical intermediates formed during Fenton reaction are carbon-centered  $R^\bullet$  radicals, and oxygen-centered radicals such as  $ROO^\bullet$ ,  $RO^\bullet$  where R is alkyl or hydrogen. The propagation steps of radical reaction lead to the formation of non-radical products or to the formation of new radicals.

Toluene, for example, forms benzyl radical during the Fenton reaction in the first step:



$PhCH_2^\bullet$  radical reacts with oxygen as follows:

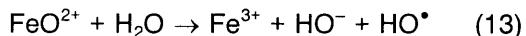


Similarly, the formation of new radical intermediates is a part of all radical chain processes, e. g.:



The rate constants for the reaction of hydroxyl radical and organic compound are generally obtained by pulse radiolysis or photochemically [27]. Thus, hydroxylation and epoxidation are principal reactions of aromatic and olefinic compounds. In the case of benzene, for example, the adduct of hydroxyl radical with the aromatic ring is formed in the first step, and phenol is arisen as the final product. Strong oxidation conditions lead to the mineralization of organic substrate, i.e. formation of  $CO_2$ ,  $H_2O$  and mineral acid or salt.

The chemistry of hydroxyl radical and ferryl is very similar in final product composition and, in addition, ferryl reacts with water to produce also hydroxyl radicals:



This is a reason why, in fact, we do not be able to identify correctly all sources of hydroxyl radicals. But it is not, strictly speaking, the reason for rejection of hydroxyl radical formation in Fenton reaction. The author holds the view that in some cases the hydroxyl radical is produced and, in another conditions, the ferryl intermediate takes part in Fenton reaction. As a general rule, the initial oxidation of the substrate by the Fenton ox-

dant generates another radical and thus sets up a sequence of radical reactions. Each step can potentially be influenced by components of the Fenton system. In addition, the relative importance of the different oxidation mechanisms depends on how the iron is chelated and on what substrates are present [16]. Thus, we must conclude that identifying the oxidizing intermediates formed via the Fenton reaction is quite impossible task, and it is almost impossible to decide whether an  $HO^\bullet$  radical is formed rather than an iron in a higher oxidation state such as  $FeO^{2+}$  [15].

Among the modifications leading to the increase in the yield of classical Fenton reaction they should be mentioned photo-Fenton reaction.

## 2. Photo-Fenton reaction

Photochemical advanced oxidation processes are above all based on the *in situ* generation of  $HO^\bullet$  radicals by various systems such as  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ,  $TiO_2/UV$ , and sonochemical system [3,6]. Here again, the resulting organic radicals react with oxygen to initiate a series of degradative oxidation reactions that ultimately lead to mineralization products, such as  $CO_2$  and  $H_2O$  [1,6].

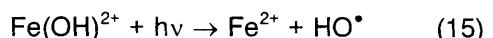
Currently, many commercial AOPs methods utilize the UV photolysis of  $H_2O_2$  to produce  $HO^\bullet$  radicals:



This reaction has a quantum yield of ~ 1.0, but  $H_2O_2$  absorbs UV radiation significantly only at wavelengths below 300 nm. For contaminated waters that absorb strongly in this region, there is a need for an AOP than can generate  $HO^\bullet$  radicals with near UV (300–400 nm) or even visible light (> 400 nm). Such a system would also have application using solar radiation as the light source. There are several photochemical processes involving iron compounds and hydrogen peroxide that provide alternative ways of generating hydroxyl radicals, such as photo-Fenton reaction.

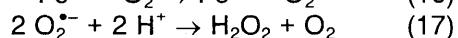
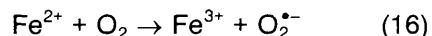
Photo-Fenton reaction and its modifications lead to the considerable improvement of destruction of organic pollutant. The photo-Fenton reaction is based on the parallel utilization of the  $Fe(II)$ ,  $Fe(III)/H_2O_2$  reagent with near-UV and visible light [28,29].

It is also known, for example, that system  $Fe^{3+}/UV$  in water can oxidize organic compounds at acidic pH [30,31]. The agent responsible for these reactions is again hydroxyl radical formed by the photochemical reduction of  $Fe(OH)^{2+}$  complex, which is predominant species at pH values 3 to 5 [27,32]:



This is a wavelength dependent reaction and the quantum yield of formation of hydroxyl radical/ $Fe^{2+}$  ion decreases with increasing wavelength. For example, the quantum yield of  $HO^\bullet$  formation is 0.14 at 313 nm

and 0.017 at 360 nm [31]. In addition to hydroxyl radicals in this reaction, the photogenerated  $\text{Fe}^{2+}$  can participate in the Fenton reaction, generating additional hydroxyl radicals. Similarly the formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by the mechanism summarized in the next scheme, can accelerate the rate of destruction of organic pollutants:



The other way of photoreduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  is photodecarboxylation of ferric carboxylate complexes. It is known that  $\text{Fe}^{3+}$  ions form stable complexes and/or associated ion pairs with carboxylates and polycarboxylates. These complexes are photochemically active and generate ferrous ions on irradiation according to equation:



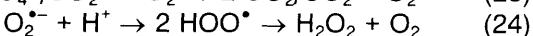
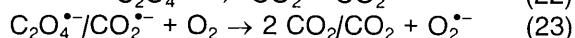
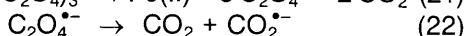
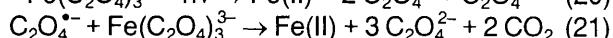
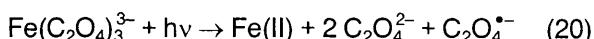
The radical  $\text{R}^{\bullet}$  can react with oxygen and degrade further. Generated  $\text{Fe}^{2+}$  can in turn react with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Fenton reaction. Carboxylate are formed during the photocatalytic oxidation of organic substrates, thus photodecarboxylation is expected to play an important role in the treatment and mineralization of organic molecules. The occurrence of photodecarboxylation reactions has been demonstrated [29,33,34] and their significance in the aquatic environment has long been recognized. Photodecarboxylation play crucial role in atmospheric water chemistry and is responsible for the formation of hydrogen peroxide in cloud and rain waters [35,36].

It is known that  $\text{Fe}^{3+}$ -complexes show high absorption bands in the UV-VIS region up to 500 nm. The quantum yield of photoreduction in reaction (18) varies with different carboxylate ligands. The ferrioxalate complex  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  is the best known and most widely studied example of  $\text{Fe}(\text{III})$  – polycarboxylate complexes. This complex play important role in cloud and rain water chemistry [36]. Most of the proposed mechanisms for the production of hydrogen peroxide in the aqueous phase involve the single-electron reduction of molecular oxygen to form the intermediate superoxide radical anion and its conjugated acid the hydroperoxyl radical  $\text{HO}^{\bullet}$ . The subsequent disproportionation of  $\text{HO}^{\bullet}$  leads to  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_2$  formation:



The photochemistry of  $\text{Fe}(\text{III})$  – oxalato complexes has been widely studied, particularly in connection with UV and visible chemical actinometry. The absorption of a photon by ferrioxalate complex results in an electron transfer from a complexing oxalate ligand to the central ferric ion, producing a ferrous ion and an oxalate radical anion. The oxalate radical anion could reduce a further ferrioxalate complex. In the presence of oxygen, however, the oxalate radical anion would react with  $\text{O}_2$  to produce  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in dilute solutions and further

$\text{O}_2^{\bullet-}$  react with  $\text{H}^+$  ( $\text{pH} \sim 3$ ) to form  $\text{H}_2\text{O}_2$  as the final product:



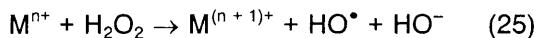
The ferrous ion formed in reaction (20) and (21) can react with  $\text{H}_2\text{O}_2$  and generate hydroxyl radicals. Thus the photolysis of ferrioxalate in the presence of hydrogen peroxide provide a continuous source of Fenton reagent. By this way, generated hydroxyl radicals can react with and oxidized organic substrates present in environmental waters such as surface waters, cloud water and rain droplets. This very effective system has been used for the destruction of various organic pollutants in water. It is interesting to note that ferrioxalate has a high molar absorption coefficient for wavelengths above 200 nm, absorbs light strongly at longer wavelentgths (up to 500 nm) and generates hydroxyl radicals with a high quantum yield. Other carboxylate and polycarboxylate complexes of  $\text{Fe}(\text{III})$  may not have spectral characteristics similar to those of ferrioxalate, and generally have much lower and wavelength dependent quantum yields as compared to ferrioxalate [37].

The UV-vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (photo-Fenton) process has been shown to be more efficient than the  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process and other AOPs processes. But the data indicate that in nearly all cases, the new UV-vis/ferrioxalate/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process (modified photo-Fenton reaction) has a much higher efficiency than does either the  $\text{UV-vis}/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$  process (photo-Fenton reaction) or the  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process. We can conclude that this new process is very efficient and useful for the treatment of moderate to highly contaminated waters with similar degradation efficiency for Hg lamp [38] or solar light [39]. Nevertheless, the solution pH plays a very important role in the process of photodegradation since in the narrow range of pH 2.5–2.8, highest photodegradation rates are obtained. Another improvement was reached by using of multiple additions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  during the photodegradation process, so that the hydroxyl radicals were continuously generated in the system [39]. However, the photodegradation efficiency can be expected to improve, as during the course of the day the sunlight intensity can reach 30 W  $\text{m}^{-2}$  for several hours (Brazil tropical region, the experiments were performed in open air, exposing the vessels to direct sunlight) [39].

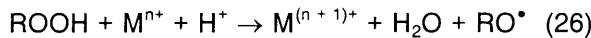
### 3. Fenton – like reactions (FLR)

The term Fenton reagent is often used to describe  $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$  system. However, it is important not to neglect the importance of other metals and other oxidants which participate in analogous reactions (the so-called

Fenton-like reactions, FLR). Numerous metal ions and their complexes, in their lower oxidation states (e.g., Cu(I), Ti(III), Cr(II), Co(II)), were found to have the oxidative features of the Fenton reagent, and, therefore, the mixture of these metal compounds with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were named Fenton-like reagents [15]:



On the other hand, oxidants which can participate in FLR reaction and substitute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are, for example, all organic peroxides and endoperoxides (ROOH, ROOR), organic peroxy acids (R(O)OOH), hypochlorous acid (HOCl), hypothiocyanous acid (HOSCN), peroxy nitrous acid (ONOOH), peroxy nitric acid (O<sub>2</sub>NOOH), etc. FLR reaction with metal ion and ROOH yields alkoxyl radical [40]:

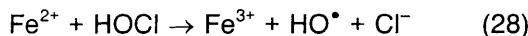


It was also argued that the reduction of lipid peroxides by ferrous ions in the presence of epinephrine forms HO<sup>•</sup> rather than RO<sup>•</sup> radicals [41]. When low valent transition metal complexes react with peroxy acids, a mixture of free radicals are formed:

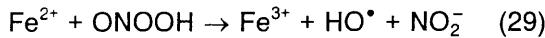


The relative contributions of the two pathways depend on the nature of the reactants, solvent used, etc.

The hypochlorous acid equivalent is another FLR potential source of hydroxyl radicals:



It has been showed [42] that reaction of an iron(II) complex, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, with HOCl did hydroxylate benzoate, although the apparent yield of hydroxyl radicals was not quantitative, so reaction (28) may not be the only reaction occurring. Importantly, the rate of reaction between Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup> and HOCl was about three orders of magnitude faster than that with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The choice of iron(II) complex was dictated by its stability over the pH range of interest, which enabled demonstration that HOCl, rather than OCl<sup>-</sup>, was the reactive species. Similarly, it is well known that peroxy nitrous acid (ONOOH) is a strong oxidant and it is possible to substitute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in FLR reaction:



The optimum pH is ~ 3, and the system of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ONOOH/Fe<sup>2+</sup> is a new AOP degradation process. In acidic conditions, HNO<sub>2</sub> formed in reaction (29), will be again oxidized by present H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to the peroxy nitrous acid:



Given system has a great importance in biology, for example, in some defense reactions and, unfortunately, in some pathological processes [43,44]. Reactive oxy-

gen and nitrogen species (RONS) play a fundamental role in biosystem. Fenton reaction and Fenton-like reactions belong to the basic biological processes that produce RONS species [45,46]. On the other hand, oxidative power of mentioned systems is of a great importance for the wastewater treatment.

#### 4. Conclusion

As follows from this article, Fenton reaction participates in many branches, above all in biology and in environmental science. Utilization of these reactions in water treatment is perhaps the most important practical application. It need not be emphasized that chemistry can help by investigating the model reactions in both these fields. By learning more about the kinetics and mechanisms involved in these reactions, we may be able to control the pathological consequences of Fenton chemistry in biology and, on the other hand, better utilized these reactions for wastewater treatment.

#### References

- [1] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, and S. R. Cater, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18 (1996)
- [2] J. Prousek, *Chem. Listy* 90, 229 (1996)
- [3] J. Prousek, *Chem. Listy* 90, 307 (1996)
- [4] D. F. Ollis, and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier, Amsterdam 1993
- [5] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, *Catal. Today* 53, 51 (1999)
- [6] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, *Chem. Rev.* 93, 671 (1993)
- [7] J. Prousek, *Chem. Listy* 89, 11 (1995)
- [8] E. Chamarro, A. Marco, and S. Esplugas, *Water Res.* 35, 1047 (2001)
- [9] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65, 899 (1894)
- [10] F. Haber, and J. J. Weiss, *Proc. R. Soc. London [Biol.] A* 147, 332 (1934)
- [11] J. H. Baxendale, M. G. Evans, and G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.* 42, 155 (1946)
- [12] J. H. Merz, and W. A. Waters, *Discuss. Faraday Soc.* 2, 179 (1947)
- [13] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 8, 125 (1975)
- [14] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, and K. R. Hargrave, *Nature* 163, 692 (1949)
- [15] S. Goldstein, D. Meyerstein, and G. Czapski, *Free Radical Biol. Med.* 15, 435 (1993)
- [16] C. C. Winterbourne, *Toxicol. Lett.* 82/83, 969 (1995)
- [17] D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.* 165, 297 (1997)
- [18] W. C. Bray, and M. H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 2124 (1932)
- [19] J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* 62, 928 (1985)
- [20] M. Newcomb, R. Shen, S.-Y. Choi, H. T. Patrick, P. F. Hollenberg, A. D. N. Vaz, and M. J. Coon, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2677 (2000)
- [21] W. Nam, M. H. Lim, H. J. Lee, and C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 6641 (2000)
- [22] I. L. Nantes, A. Faljoni-Alářio, O. R. Nascimento, B. Bandy, R. Gatti, and E. J. H. Bechara, *Free Radical Biol. Med.* 28, 786 (2000)

- [23] C. Walling, *Acc. Chem. Res.* 31, 155 (1998)
- [24] P. A. MacFaul, D. D. M. Wayner, and K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* 31, 159 (1998)
- [25] J. Prousek, *Chem. Listy* 85, 978 (1991)
- [26] R. Atkinson, *Atmos. Environ.* 24A, 1 (1990)
- [27] J. M. Joseph, T. L. Luke, U. K. Aravind, and C. T. Aravindakumar, *Water Environ. Res.* 73, 243 (2001)
- [28] G. Ruppert, R. Bauer, and G. J. Heisler, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 73, 75 (1993)
- [29] J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 26, 944 (1992)
- [30] H. Kawaguchi, and A. Inagaki, *Chemosphere* 27, 2381 (1993)
- [31] B. C. Faust, and J. Hoigné, *Atmos. Environ.* 24A, 79 (1990)
- [32] C. H. Langford, and J. H. Carey, *Can. J. Chem.* 53, 2430 (1975)
- [33] B. C. Faust, and R. G. Zepp, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2517 (1993)
- [34] Y. Sun, and J. J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.* 27, 304 (1993)
- [35] Y. Zuo, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3123 (1995)
- [36] J. Hoigné, Y. Zuo, and L. Nowell, In: *Aquatic and Surface Photochemistry* (G. R. Helz, R. G. Zepp, and D. G. Crosby, Eds.), CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1994, Chapter 4, pp. 75–84
- [37] V. Balzani, and V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds*. Academic Press, London, 1970, Chapter 10, pp. 145-192
- [38] A. Savarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, and S. R. Cater, *Water Res.* 31, 787 (1997)
- [39] R. F. P. Nogueira, and J. R. Guimarães, *Water Res.* 34, 895 (2000)
- [40] R. A. Sheldon, and J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*. Academic Press, New York 1981
- [41] K. Yagi, N. Ishida, S. Komura, N. Ohishi, M. Kusai, and M. Kohno, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 183, 945 (1992)
- [42] L. P. Candeias, M. R. L. Stratford, and P. Wardman, *Free Radical Res.* 20, 241 (1994)
- [43] P. Wardman, and L. P. Candeias, *Radiat. Res.* 145, 523 (1996)
- [44] J. S. Beckman, *Chem. Res. Toxicol.* 9, 836 (1996)
- [45] F. Antunes, and E. Cadenas, *Free Radical Biol. Med.* 30, 1008 (2001)
- [46] M. C. R. Symons, and J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals and Iron: Chemistry, Biology, and Medicine*. Oxford University Press, Oxford 1998

# DYEING OF CELLULOSE TEXTILE MATERIALS WITH MONO- AND POLYFUNCTIONAL REACTIVE DYES.

Georgieva, A., Pishev, A.

*University of Chemical Technology and Metallurgy – 1756 Sofia, 8 Kl. Ohridski Blvd.*

## Introduction

The monofunctional reactive dyes are generally used for dyeing of cellulose textile materials. In 1980 reactive dyes with more than one reactive group were created. They find growing application. These are the polyfunctional dyes. They possess a number of advantages, one of which is the higher degree of the dye fixing. Some shortcomings of the individual reactive group in the monofunctional dyes have been avoided. For example, by combining the alkali-stable phluorotriazine or monochlorotriazine group with the acidstable vinyl-sulpho group good resistance in a wide pH-interval [1] has been achieved. It is interesting to compare the dyeability of cellulose textile materials with monofunctional and with polyfunctional dyes.

The purpose of this paper is to make a comparative investigation of the monofunctional Drimaren K and polyfunctional Drimaren CL reactive dyes (manufactured by Clariant) with regard to their dyeability and resistances, obtained on the cellulose textile materials.

## Experimental

The dyeing is performed on beforehand bleached cotton fabric. The methods and recipes used are according to sources (2,3).

The methods used for dyeing by dyes Drimaren K are:

1. Method of fixing with sodium carbonate
2. Method of fixing with sodium carbonate and sodium base
3. Method of short dyeing bath at 30 °C
4. Method "All-in"
5. Method of fixing with small amount of sodium carbonate at 60 °C
6. Method "pad-roll" with 3 hours duration of the roll

The last method is not recommended by the manufacturer for dyeing with Drimaren K dyes. We use it for comparison.

The methods used for dyeing with Drimaren CL dyes are:

1. Method of fixing with sodium carbonate and sodium base at 60 °C
2. Method "pad-roll" with 24 hours duration of the roll.

The dye concentration is 1.5 %when using periodic methods and 15 g/l when using the pad-roll method.

The remission of the dyed samples is determined on

a "Specol" spectrometer with an Rd<sub>0</sub> appliance and on this basis the function of Kubelka-Munk K/S is calculated. The latter is a measure of the depth of colour of the dyed textile material and an indirect indicator of the amount of dye fixed on it. The value of Δ (K/S) % is calculated by means of the following expression.

In this expression Δ (K/S) % is the increase of the Kubelka-Munk function against the comparison sample.

$$\Delta (K/S) = \{[(K/S) - (K/S)_0]/(K/S)_0\} \times 100$$

(K/S) is the value of the Kubelka-Munk function for a sample, dyed by means of the method defined. (K/S)<sub>0</sub> is the value of the Kubelka-Munk function for the comparison sample.

The fastness to wet processing such as washing 60 °C), perspiration (45 °C), and wet rubbing has been determined.

## Results and Discussion

The values of K/S are shown in table 1. For each of the dyes, the method, which gives the lowest depth of color, is marked and this sample is accepted to be a comparison sample. The value of Δ (K/S) % is calculated against this sample.

The general estimation of the results about the effectiveness of the dyeing methods with dyes in question determines that the highest depth of color is achieved by dyeing method No2 with fixing in the presence of alkaline agents sodium carbonate and sodium base. By this index Method No2 outperforms the rest of the methods.

Data shows that the pad-roll method should not be recommended for dyeing with Drimaren K, especially with blue dyes. For these dyes, the best method is method No2.

With dyes Drimaren goldgelb k-2 R and Drimaren br. Rot K-4BL the lowes deph of color is obtrained when using method No4 (All-in).

Our preliminary investigation shows that these two dyes have lower fastness (resistance) to hydrolysis as compared to the rest of the studied Drimaren K dyes. This fact can be explained with the All-in method where alkaline agents are applied in the beginning of the dyeing process, which is less suitable in this case. Only for Dye Drimaren rot K&R using the No2 method is not appropriate. It is ineteresting that for this dye good results are obtained with the pad-roll method.

**Table 1** Kubelka-Munk function values

No	Type of Dye	Method of Dyeing					
		1	2	3	4	5	6
1	Drimaren goldgelb K-2R	9.020	10.130	6.180	5.70	6.730	8.12
2	Drimaren br.rot k-4B	2.64	3.410	2.77	2.11	2.64	2.41
3	Drimaren rot K-7R	1.868	1.245	2.110	1.662	1.795	2.640
4	Drimaren blau K-7B	2.300	2.410	2.110	1.542	2.110	1.245
5	Drimaren br. Blau K-B	0.987	1.486	1.053	0.987	0.987	0.926
6	Drimaren marineblau K-2B	4.930	6.180	4.600	5.700	5.700	1.795
1	Drimaren gelb CL-36	1.125	4.600				
2	Drimaren gelb CL-R	4.480	7.500				
3	Drimaren orange CL-3R	3.230	5.210				
4	Drimaren rot CL-4B	1.156	0.509				
5	Drimaren blau CL-R	1.067	2.240				
6	Drimaren marineblau CL-R	5.290	11.520				

The dyeing methods for dyeing with Drimaren K dyes can be further arranged depending of the depth of color.

In second place is Method No3-method of short dyeing bath, where dyeing duration is 30 minutes shorter, temperature is 10 °C lower, the quantity of the sodium base is increased by 1 ml/l with respect to method No2. In this order follow methods No1, No5, No4 and No6.

Obviously the type and quantity of the fixing agent, the dyeing temperature as well as the specific type of the chromophore and auxo-chrome groups of the Drimaren K dyes with identical reactive groups (phluorochloropyrimidine) greatly influence the degree of fixing.

The polyfunctional Drimaren CL dyes possess three types of reactive groups – vinylsulphogroup, phluorochloropyrimidine group and chlorthiazine group. Data in table 2 shows that by using the pad-roll method these dyes perform significantly better. In this case most of the investigated dyes give an average value of  $\Delta$  (K/S) % about 100% as compared to the periodic method.

After a general assessment of the results it was found out that the fastness to wet processing is good for both the Drimaren K and Drimaren CL dyes. In the Drimaren K series, the highest fastness to washing is achieved with blue dyes Drimaren blau K-2RL and Drimaren br. Blau K-BL for all of the dyeing methods used. The fastness to washing for Dimaren marineblau K-2B is by 1/2 to 1 degree lower and the lowest degree is reached with

method No5 when fixing occurs with a little amount of sodium carbante added. Obviously, for fixing of this dye, greater quantities of alkali are needed. The fastness to washing of the samples dyed with rot dyes is 1/2 degree lower than the maximum value obtained.

The blue polyfunctional Drimaren CL dyes also exhibit better fastness to washing as compared to the rest of the dyes. Drimaren gelb CL-R also shows high values. For the rest of the dyes the fastness to washing is by one degree lower, but is also quite satisfactory.

The fastness to perspiration for Drimaren K and Drimaren CL dyes is almost the same. The blue Drimaren K dyes show a high degree of fastness again. Relatively lower is the fastness of Drimaren gold gelb K-2R (method No4) and of Drimaren rot K-7B (method No2).

Drimaren CL dyes show very good fastness to perspiration with the exception of Drimaren Gelb CL-3G-lower by one degree.

The fastness to wet rubbing of the samples dyed with Drimaren K is 1/2 to 1 degree lower than the fastness to washing and perspiration (for Drimaren marine blau – even two degrees). Generally the fastness to wet rubbing us higher for Drimaren CL dyes as compared to Drimaren K.

The fastness of color obtained by the method of fixing of Drimaren K dyes with sodium carbonate and sodium base, where the highest value of depth of color is

**Table 2** Increase of the Kubelka-Munk function,  $\Delta$  (K/S) %

No	Type of Dye	Method of Dyeing					
		1	2	3	4	5	6
1	Drimaren goldgelb K-2R	58.25	77.72	8.42	0	18.07	42.46
2	Drimaren br.rot k-4B	25.12	61.61	31.28	0	25.12	14.22
3	Drimaren rot K-7R	50.04	0	69.48	33.49	44.18	112.05
4	Drimaren blau K-7B	84.74	93.57	69.48	23.86	69.48	0
5	Drimaren br. Blau K-b	6.59	60.48	13.71	6.59	6.59	0
6	Drimaren marineblau K-2B	174.65	244.29	156.27	217.55	217.550	
1	Drimaren gelb CL-3G	0	308.89				
2	Drimaren gelb CL-R	0	67.41				
3	Drimaren orange CL-3R	0	38.00				
4	Drimaren rot CL-4B	27.11	0				
5	Drimaren blau CL-R	0	109.93				
6	Drimaren marineblau CL-R	0	117.77				

**Table 3** Fastness to wet processing

Method	Washing 60 °C	Perspiration 45 °C	Wet rubbing	Washing rubbing	Perspiration 45 °C	Wet rubbing	Washing 60 °C	Perspiration 45 °C	Wet rubbing
Drimaren goldgelb K-2R				Drimaren br. rot k-4B			Drimaren rot K-7R		
1	5/4-5	5/4-5	4	5/5-4	5	4-5	5/5-4	5/5-4	4-5
2	5/4	5/4-5	4	5/4-5	5/4-5	4	5/4-5	5/4	4
3	5/4-5	5/4-5	4-5	5/4-5	5/4-5	4	5/4-5	5/4-5	4
4	5/4	5/4	4-5	5/5-4	5/5-4	4	5/4-5	5/4-5	4
5	5/4-5	5/4-5	4-5	5/5	5/5-4	4	5/4-5	5/4-5	4-5
6	5/4-5	5/4-5	4-5	5/4-5	5/4-5	4	5/4-5	5/4-5	4
Drimaren blau K-7B				Drimaren br. Blau K-B			Drimaren marineblau K-2B		
1	5/5	5/5	4	5/5	5/5	4-5	5/4-5	5/4-5	3
2	5/5	5/5	4	5/5	5/5	4-5	5/4	5/4-5	3
3	5/5	5/5	4	5/5	5/5	4-5	5/4	5/4-5	3-4
4	5/5-4	5/5-4	4-5	5/5	5/5	5	5/4-5	5/4-5	3
5	5/5	5/5	5-4	5/5-4	5/5	5-4	5/3-4	5/4-5	3
6	5/5-4	5/5	4-5	5/5	5/5	4-5	5/4	5/4-5	4-5
Drimaren gelb CL-3G				Drimaren gelb CL-R			Drimaren orange CL-3R		
1	5/4	5/4	5-4	5/5-4	5/5-4	5-4	5/4	5/4-5	4
2	5/4	5/4	4-5	5/5	5/4-5	4-5	5/4-5	5/4-5	4
1	5/4	5/4-5	4	5/5	5/5	5-4	5/5	5/5	4-5
2	5/4	5/4-5	4	5/5	5/5	4-5	5/4-50	5/4-5	3

obtained, can be deemed one of the best with very little exception: for Drimaren goldgelb K-2R – fastness to washing, for Drimaren rot K-7B – fastness to perspiration and for Drimaren blau K-2R- fastness to wet rubbing. For the above-mentioned dyes the values are just one degree lower than the maximum values obtained.

### Conclusion

It has been determined that of all six methods for dyeing of cellulose textile materials with monofunctional Drimaren K dyes, proposed by the Clariant company, most appropriate with respect to depth of color and fastness to wet processing is the method of fixing with sodium carbonate and sodium base at 40 °C. Of the two

methods recommended for dyeing with Drimaren CL dyes, the pad-roll method gives better results.

It has been found that the blue Drimaren K dyes (with the exception of Drimaren br. BlauK-3), as well as the blue Drimaren CL dyes show a better depth of color than the comparison samples (pad-roll method).

The fastness to wet processing of Drimaren K and Drimaren CL dyes is very good and their performance satisfies consumer requirements.

### Bibliography

- [1] Luttringer J.P., A. Tzikas, *Textilveredlung*, 10, 1990, p.311–317
- [2] Cartel Drimaren K+X No 1526/79, Clariant
- [3] Cartel Drimaren CL No 0867900.99, Clariant

# COURSE OF VARIANCE-LENGTH CURVES OF ROTOR SPUN YARNS COMPARED WITH CARDED RING SPUN YARNS

Cihlárova, E.

Technical university in Liberec, Department of mechanical technologies Czech republic

## 1. Introduction

The importance of yarn quality (especially its irregularity) is recently still increasing. To ensure the yarn production in required quality is necessary to monitor whole production of yarn also from view of its irregularity. The evaluation of the control data and the consecutive feedback play an important role in the control of irregularity. By that feedback interventions are undertaken in order to reduce its value. Still only little used variance-length curve transcribes an influence of the particular technological levels on yarn quality.

## 2. Variance – length curve

The variance – length curve indicates a dependence of the outer irregularity on the length of the fibrous product section. The outer irregularity describes weight variability between the section length  $\ell$ .

This curve can be displayed by USTER – TESTER III (IV) apparatus.

### 2.1.Evaluation of the variance-length curve

The evaluation of the variance-length curve consists in comparing this curve with the limit variance-length curve, in length of section determination in which the irregularity arise and in successive identification of machine inserting this irregularity into yarn. The limit variance-length curve determination is referred to [1]. Whatever breakage of the real variance-length curve characterises the change of the irregularity. The breakage up is failure of regularity; the breakage down is improvement of regularity (e. g. by regulation). By virtue of the section length in which the breakage occurs, the machine causing the change of irregularity can be identified by the method of Grosberg – Malatinsky. This method supposes the biggest irregularity origins in the short segments. The length of these segments is limited by so called "reference length". If the basic reference length is multiplied to corresponding drafts, the length appropriate to given technological level will be obtained.

If the breakage of the variance-length curve is on the length  $L_i$ , it can be said (by the method of Grosberg - Malatinsky) that i-th machine in technology (order coun-

ter current flow of fibres product) has a negative influence on irregularity.

These processes of evaluation of the variance-length curve known from 50<sup>th</sup> years have been constructed for classical cotton and woollen technologies. However, these technologies are characterised by the gradual drafts. The rotor-spinning machines work on the different principle comparing with the classical ring spinning machines. This principle does not consist in the gradual refinement but in combination of the super draft and the thickening by the cyclic doubling (Fig. 1). In the separating device of the rotor spinning 0-1 the enormous refinement (from sliver to separate fibres) is produced. The reverse thickening of fibres to fibrous flow follows on the collecting surface of rotor 3 after this refinement. It is not in accordance with primary intention of authors. They have considered continuous draft. The question is: what impact the rotor spinning system will has on the variance-length curve, respectively how the particular segments of the curve are formed.

## 3. Comparison compensatory efficiency of cyclic doubling system and system of gradual draft

In conformity of knowledge about behaviour of cyclic doubling system and system of gradual draft the mod-

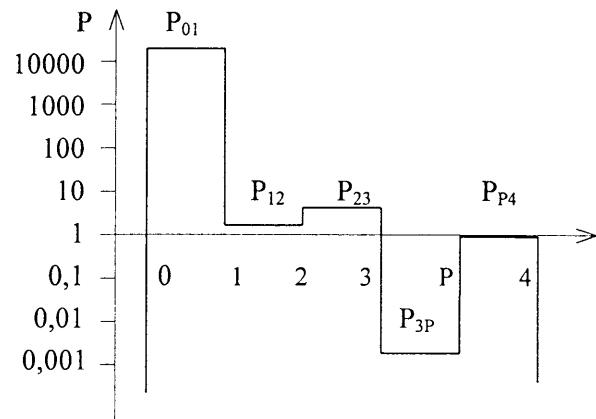


Fig.1 Partial drafts P of rotor spinning system – e.g.:  $P_{01} = 1,115 \cdot 10^4$ ;  $P_{12} = 1,12$ ;  $P_{23} = 4,1$ ;  $P_{3P} = 5,1 \cdot 10^{-3}$ ;  $P_{P4} = 0,95$ ; 0 – feeding device (sliver), 1 – zone of fibres transport by stripping roller (fibrous flow), 2 – zone of fibres transport by air, 3 – collecting surface (fibrous flow), P – collecting point (fibre band), 4 – draw-off (yarn)

ules of the grin function of both systems were determined [2], [3]. The module of the grin function expresses the dependence of ratio amplitude harmonic components in the output (fibre band, respectively yarn), and in the input (fibrous flow, roving - in case of ring spinning).

$$|F(i\omega)| = \frac{A_2(i\omega)}{A_1(i\omega)} \quad (1)$$

where  $|F(i\omega)|$  – module of grin function,  $A_1(i\omega)$ ,  $A_2(i\omega)$  – amplitude of input, output signal.

### 3.1.Cyclic doubling system

The module of relative grin function of cyclic doubling [2]:

$$|F_{\text{slv}}^*(i\omega)| = \frac{A_p^*}{A_3} = \left| \frac{\frac{\sin \frac{\omega \cdot N \cdot u}{2}}{2}}{\frac{\omega \cdot N \cdot u}{2}} \right| = \left| \frac{\sin \frac{\pi \cdot N \cdot u}{\lambda}}{\frac{\pi \cdot N \cdot u}{\lambda}} \right| \quad (2)$$

where  $|F_{\text{slv}}^*(i\omega)|$  – module of relative grin function of cyclic doubling,  $A_p^*$  – relative amplitude of harmonic component of fibre band fineness on the rotor collecting surface,  $A_p^*$  – relative amplitude of harmonic component of fibrous flow fineness depositing on the collecting surface,  $A_p$ ,  $A_3$  – absolute amplitude of corresponding fibrous formations [tex],  $T_p$ ,  $T_3$  – mean fineness of corresponding fibrous formations [tex],  $N$  – cyclic doubling,  $\lambda$  – wavelength [m],  $u$  – circuit rotor collection surface [m],  $\omega$  – angular frequency of harmonic oscillation.

By virtue of the module of relative grin function of cyclic doubling system was proved that this system suppressed harmonic components of fibrous flow up to wavelength:

$$\lambda = 4 \cdot N \cdot u \quad (3)$$

In case of fibrous flow it is a sizable length. However, in consequence of high draft (which occurs in the course of sliver to fibrous flow transformation), the wavelength of harmonic components of sliver decrease, what the cyclic doubling system is able to balance. Maximum wavelength in sliver is:

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{P_{03}} = \frac{4 \cdot u}{P_c} \quad (4)$$

where  $\lambda_0$  – length wave in sliver,  $P_{03}$  – partial draft of separating device,  $P_c$  – total draft of rotor spinning system ( $P_c = P_{03}/N$ ).

Then: cyclic doubling system balances irregularity in the short wave lengths with the exception of components of wavelength:  $\lambda = u; u/2; u/3; \dots$ . The irregularity in the long wavelength is not worsening by cyclic doubling system (Fig. 2).

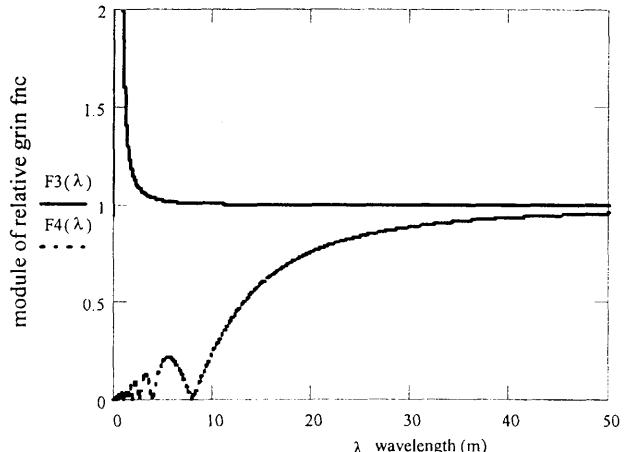


Fig. 2 Courses of module of relative grin function of draft system  $F_3(\lambda)$  and module of relative grin function of cyclic doubling system  $F_4(\lambda)$  commensurate with wavelength.

### 3.2.Gradual draft system

In this case the gradual draft system represents the draft of ring spinning. The module of relative grin function of draft system:

$$|F^*(\lambda)| = \left| P \frac{\sin \frac{\pi \ell}{\lambda}}{\sin \frac{\pi \ell}{\lambda} P} \right| \quad (5)$$

where:  $|F^*(\lambda)|$  – module of relative grin function of draft system,  $\ell$  – length of fibres [m],  $P$  – draft,  $\lambda$  – wavelength of irregularity harmonic component [m].

On the bases of course of module of relative grin function of drafting mechanism [3] have been found that system of drafting mechanism intensifies irregularity in the short wave lengths and does not worse irregularity in the long wave lengths as cyclic doubling system does (see fig. 2).

## 4. Experiment

The measurement of the irregularity was achieved on the apparatus USTER-TESTER

IV. 100% cotton rotor spun yarns and carded ring spun yarns were used. Rated yarn fineness: SOTex, 29, Stex, 20 tex. Mean cotton fibre fineness:

- 0,197 tex – yarn 50 tex
- 0,187 tex – yarn 29,5 tex
- 0,158 tex – yarn 20 tex

The obtaining of variance-length curves of both types of yarns and their comparison was the aim of measurement. Under mentioned graphs (Fig. 3) represent the courses of variance-length curves of rotor and carded yarns.

## 4. Conclusion

By the comparison of variance-length curves of rotor spun yarn and carded ring spun yarn was found, that

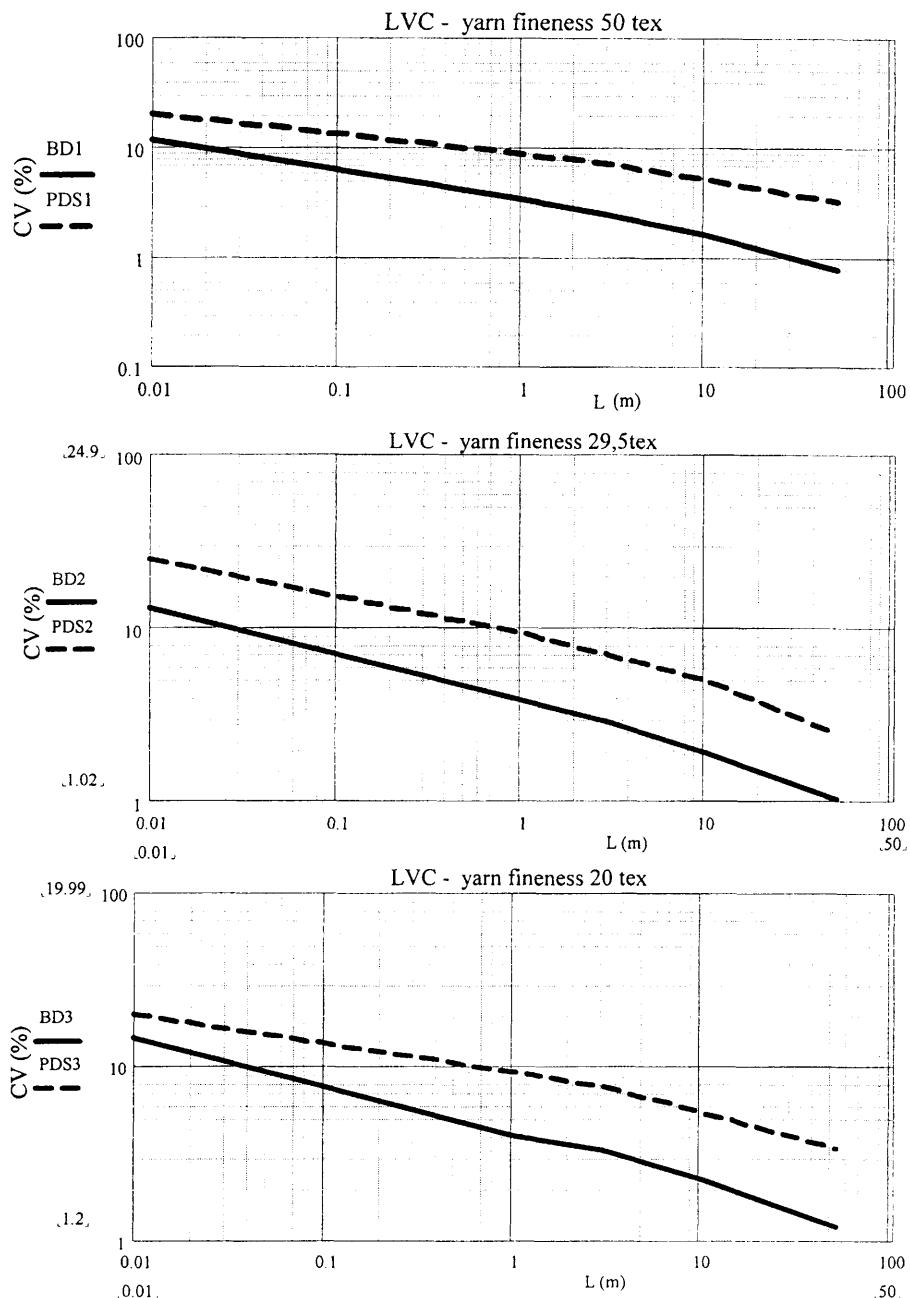


Fig. 3 Variance-length curves of rotor spun yarns (BD) and ring spun yarns (PDS) fineness 50tex, 29,5tex, 20tex; CV – outer irregularity of yarn [%], L – length of yarn section [m].

rotor spun yarns have lower irregularity than carded yarns. It is generally true. Furthermore, the variance-length curves of rotor spun yarns assign faster decrease on the length sections 0,01–0,1 m and 10–50 m than variance-length curves of carded yarns. Faster decrease of irregularity on section 0,1–10 m is most probably due to cyclic doubling. That is why the cyclic doubling system balances the irregularity on the short wave length as indicated above. The decrease on the length 10–50 m is probably due to control in the carded machine.

The aim of this contribution was refer to differences in course of variance-length curves on the basis of differences of structure of the draft on rotor spinning ma-

chine compared with ring spinning machine. The measurement results show that the difference of draft structure is projected to the transformation regularities, by which the variance-length curve of resultant rotor spun yarn is created. The aim of the next research is to find those transformation regularities, to effectively use the variance-length function for the evaluation of whole technology of rotor yarn production.

## Literature

- [1] Technical literature of firm Zellweger Uster
- [2] RIPKA, J.: OE-Spinneinheit der Maschine BD 200 als dynamisches system, 1974, Textiltechnik, 12, s. 747–755
- [3] URSINY, P.: Theory of spinning 1, 2, VŠST Liberec 1992

# PLISSEE EFFECT ON MESHED WOVENS

Sodomka, L.

TU Liberec, Halkova 6, 46117 Liberec 1, CZ

In the paper the plissee deformation of the meshed wovens has been studied. The meshed wovens have been prepared using the polymer and metal monofilament. After the deformation on the dynamometer the plastic deformation before the crack is occurring. The mechanical shock after the woven fracture is appearing and the resulting form of the woven is being changed into the pleated woven. The theory of this effect has been proposed.

Im Artikel eine neue Erscheinung ist beobachtet worden. Diese Erscheinung wird als Faltungserrscheinung genannt. Die Gewebebaende Bind im Dynamometer gespannt und nachgezogen. Nach der plastischen Deformation und Gewebezerissen, der Gewebeband wird gefaltet und viele Steife senkrechte zur Ziehungsrichtung. Die Entstehung diesen streifen und ihre Theorie Bind varleschlagen werden.

V článku je popsán nový jev, nazvaný pliséé jev, který vznikne při deformaci sitových tkanin, které jsou utkány z elementární polymerových nebo kovových vláken, která vykazují před přetřhem plasticitu. Efekt spočívá v tom, že kolmo na směr působící síly dojde ke skládání tkaniny v pravidelné pásy, takže tkanina je plízovaná. Délka skladu je určena rezonanční frekvencí jako Fourierovy složky mechanického napěťového pulsu. V článku je uveden i mechanismus a teorie vzniku pliséé jevu.

## 1. Introduction

Although the woven fabrics are having very long history, the most of their rules of law have been appeared in the 20th century. The quite general model of the wovens is not exist up to date, which could not only to explain the complex behavior of the woven fabric but also to predict its properties and behavior under the different external mechanical loadings. In the paper the quite new effect under the tension loading on the dynamometer called plissee effect, has been observed. This effect has been appeared only on the meshed woven fabrics and not on the yarn woven ones. In this short contribution the plissee effect has been described and the elementary theory of its explanation has been proposed.

## 2. Experimental facts

At the study of the mechanical properties of the woven fabrics the elasticity moduli have been measured on the dynamometer Textenser. The centre of interest has been as yarn as well as meshed wovens. In the yarn wovens the cotton yarn have been used in the meshed wovens the silon and metal bronze fibres of the different diameter have been applied. From the meshed woven the bands of the dimension 10 mm x 90 mm from the the bronze and nylon fibers have been prepared. The ends of the 10 mm have been adjusted through the paper cover to the pulling them to the clamps of the

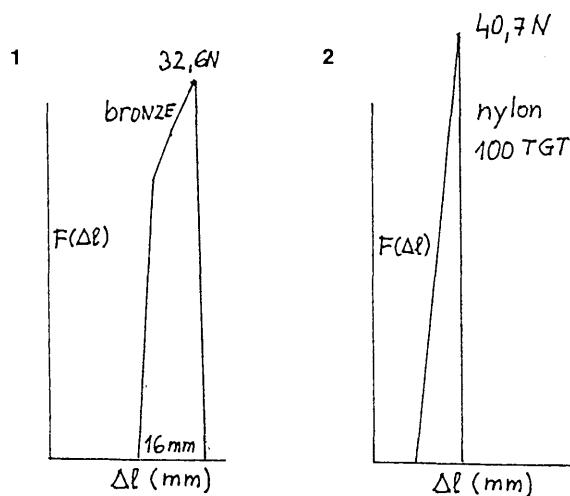
dynamometer. The length for loading has been thus  $L = 70$  mm.

The loading of the probes has been made up to the band strength.

The loading force  $F$  on the elongation  $\Delta L$  for the metal meshed wovens is on the fig. 1. The corresponding strength are  $F_{S1} = 32,4$  N,  $F_{S2} = 32,0$  N,  $F_{S3} = 32,4$  N. The same has been done with the nylon filaments in the meshed wovens of the type 100 TGT and the curves are being on the fig. 2. The  $F = F(\Delta L)$  curves for the cotton multiwaved woven is being on the fig. 3. On the meshed woven textile the so called plissee effect has been observed. What is being meant with plissee effect? On the woven band there have been appeared the folded bands perpendicular to the loading direction. Its length has been moved from three to five millimetres. On the bands of the yarn loaded wovens the plissee bands have not been shown. The plissee effect on the meshed wovens is quite new effect which has not to these days been observed. The folding mechanism is shown on the fig. 4.

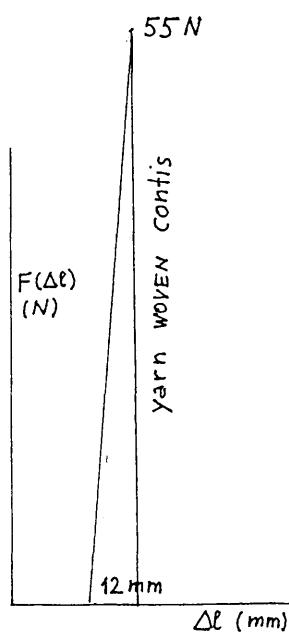
## 3. Theoretical explanation of the plissee effect

In the loaded meshed woven textile the filaments are being begun to plastically deform, to soften and to flow. When the rupture of this band is following, the shock wave is being generated for which the clasping length  $L$  the wave resonator is being created. The shock pulse is being after the Fourier transform decomposed to the frequency spectrum. The resonator is being chosen this

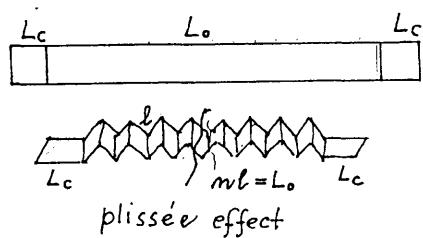


**Fig. 1** The workcurve diagram  $F = F(\Delta L)$  of the bronze meshed woven band.

**Fig. 2** The workcurve diagram  $F = F(\Delta L)$  of the nylon meshed woven Nyboldt 100 TGT band.



**Fig. 3** The workcurve diagram  $F = F(\Delta L)$  of the multiwave cotton, cntis, plain woven.



**Fig. 4** Folding mechanism, schematically.

one, which the resonance conditions is being fulfilled. These conditions can be expressed in the following relations:

$$L = n\lambda/2, \lambda v = v, l = \lambda, \lambda L = n/l/2$$

and  $l = 2L/n, v = v/l = (E/\rho)^{0.5}l$  (1)

where  $\lambda$ , and  $v$  the resonance wave length and frequency respectively are,  $l$  is plissée band length,  $v$  is wave velocity in the material and  $n$  is the whole number called the order of the resonance. If on the resonance length  $L$  the 18 plissée bands have been calculated with its lengths 4 mm, then the resonance frequency  $v$  can be estimated. When it is for the velocity  $v$  its quantity from the tables are being taken for bronze approximately 3 000 m/s and for nylon 2 700 m/s thus for the resonance frequency the value 750 kHz for bronze filaments respectively 900 kHz for nylon filaments in the meshed wovens is being resulted. The plissée effects in the yarn wovens have not been appeared. This can be explained through the fact that in the yarn woven the plastic deformation in the fibres is not being occurred.

For the detailed understanding of plissée effect the further work have to be done.

## Plissé efekt pozorovaný na síťových tkaninách

Sodomka, L.

TU Liberec, Hálcová 6, 461 17 Liberec 1, CR

Při deformacích síťových tkanin vytvořených z polymerových nebo kovových filamentů, byl pozorován zvláštní jev, který byl nazván pliseé efekt. Spočívá v tom, že při deformaci vzorků ve tvaru pásků na dynamometrech, dojde po přetruhu k vytvoření skládaných částí tkanin, která připomíná plízované textilie. Jev byl pozorován pouze na monofilových tkaninách z monofilových vláken a nebyl pozorován ne tkaninách z piží. Na vzorcích byla možné naměřit vzdálenosti skládaných míst, které se periodicky opakují.

Výklad tohoto jevu je založen na těchto skutečnostech. Při deformaci dojde před přetruhem k plastické deformaci vláken. Následující přetruh vyvolá v textili mechanický rázový puls. Ten se rozloží na Fourierovy složky. Nejúčinnější z nich, která způsobí skládání textilie v plízovanou vznikně jako rezonanční frekvence na délce textilie mezi dvěma upnutími, která působí jako rezonátor. Je-li délka upnutí  $L$ , pak pro délku jednotlivých skladů  $l$  platí vztah  $L = nl$ , kde  $n$  je celé číslo určující řadu rezonance. Mezi rezonanční frekvencí  $v$  a rezonanční délkou  $\lambda$  platí vztah:  $v = v/l = (E/\rho)^{0.5}/l$ , kde  $E$  modul pružnosti v tahu,  $\rho$  je hustota filamentů,  $v$  rychlosť šíření zvuku ve filamentech.

# DYNAMIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE REINFORCED THREADS AND THEIR ANALYSIS

Hurta, F.

*Department of Cybernetics, Trenčín University, Študentská 3, SK-911 50, Trenčín, Slovak Republic.*

In the polymer tyre treads, transport belts, cord-threads, wedge-shaped belts, etc., there are the fibrous materials representing a half-component on which is loaded over all external dynamic stress. From this it follows that they participate by great measure to the quality of the final products in rubber industry. In the last years in an area of evaluation the resin products and input raw materials, always are more applied the dynamic methods analysing their demanded properties. In this paper dynamic and mechanic measurements, using an new equipment, have been made of the stress-strain of tyre threads represented by the polyamide and polyester system. On the such measurements maybe evaluate the reinforcement ability of the tyre threads and thus further enhance tire performance.

V pláštoch pneumatík, dopravných pásoch, kordoch, klinových remeňoch, atď. sú vláknité materiály zastúpené ako hlavná zložka, ktorá odolává pôsobeniu dynamických síl. Z toho vyplýva, že sa podieľajú veľkou mierou na výsledných vlastnostiach výrobkov. V posledných rokoch sa v oblasti hodnotenia gumárenských výrobkov a používaných surovín stále viac uplatňujú metódy analyzujúce dynamické vlastnosti.

## 1. Introduction

In the tyre industry and specially in rubber production of the tyre pieces and transport belts among the various tyre components the main constituent is the tyre frame which is loaded by the all external forces acting on it. The frame consists from one or more textile insertion pieces mainly polyamide, polyester or viskose. In the final product these tyre compounds – threads represent over all roughly 11 % mass percent, but their contribution to the quality of the final product is more higher. The relationships between the visco-elastic properties of tyre compounds and tyre performance have been widely investigated. The relationships between the visco-elastic properties of tyre and loss moduli of tyre compounds to tyre energy losses is very important for new and more good-quality products.

The threads reinforced materials are loaded under the dynamic stress at the higher temperature. Under the influence of an external mechanical loading on a tyre-products the changes manifest in their shape and dimensions, e.g. deform. The ratio between stress and strain is a moduli of elasticity. The moduli of elasticity of the threads are generally time dependent. This paper describes laboratory measurements of the dynamic and properties of tyre tread compounds and how it is possible to relate selected stress-strain parameters to further enhance tire performance.

## 2. Experimental

Compounds and tyre performance have been widely investigated. The visco-elasticity is defined as a time-

dependent property but mechanically perfectly reversible component of the deformation which is governed by the micro-Brownian movement of the atoms. Atoms in condensed phases occupy equilibrium positions and are vibrating about the minimum free energy wells. When stress is applied, the atoms are displaced elastically from their equilibrium position. The potential energy of the system is increased and stored in a reversible manner. On the removal of the stress, the atoms move back to vibrate about their equilibrium position, and a corresponding quantity of energy is released. Superimposed on this elastic deformation is the time-dependent, thermally activated plastic deformation. Plastic flow occurs when the atoms move under the combined effect of the applied stress and thermal vibrations into a new equilibrium valley while breaking the previous bonds and establishing new bonds. The higher the temperature, the greater the vibrational amplitude, and the greater the rate of moving into a new equilibrium atomic configuration. When the stress is removed the atoms remain in the new equilibrium valley, and a permanent local plastic deformation results and deformation energy is dissipated as heat.

Virtually all commercially available dynamic test equipment uses sinusoidal deformation but the deformations associated with a rolling tyre are not sinusoidal. However, the visco-elastic properties measured under sinusoidal deformation are fundamental properties of the material under test and as such should be relevant to other modes of dynamic deformation. However if the stress in the threads changes periodically as sinusoidal function in an adequately short time of over one cycle and if the frequency of stress is high enough the deformation will inevitably lag behind the applied

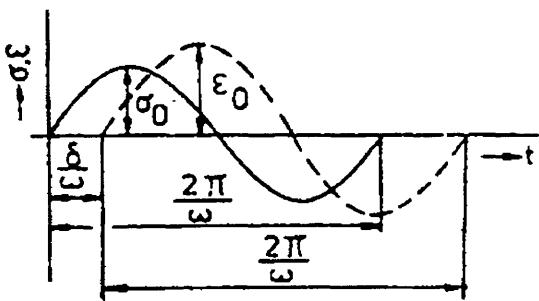


Fig. 1 Plots of the stress  $\varepsilon(t)$  and strain  $\sigma(t)$  during cyclical loading;  $\varepsilon_0, \sigma_0$  is amplitude of the total stress cycle and amplitude of the total strain cycle, respectively;  $\delta$  the phase angle and  $\omega$  is the angular velocity.

stress field. Mathematically, we can express this as a phase lag  $\sigma$  in the strain displacement  $\varepsilon(t)$  (Fig 1.).

In applying an sinusoidal stress field in compression and extension then  $\sigma(t)$  is given by

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

and thus

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin (\omega t - \delta) \quad (2)$$

Here is amplitude of the total strain cycle and amplitude of the total, strain cycle, respectively whose ratio is linked by the relation

$$\sigma_0 / \varepsilon_0 = E \quad (3)$$

which defines the absolute dynamic modul  $E$  depending on the angular frequency and temperature, respectively.

The stress and strain as real functions now we express as analytic functions of a complex variable

$$\sigma = \sigma_0 e^{j\omega t} \quad (4)$$

and

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{j(\omega t - \delta)}$$

and at the same time

$$\sigma / \varepsilon = E^* = E' + E'' \quad (5)$$

where  $E^*$  is the complex modulus of elasticity,  $E'$  is the modulus of elasticity which is a measure of an ideal elastic resistance of the threads against a mechanical loading at the given condition, on the other hand, it is a measure of the cyclical deformation work done on the system over one cycle; while  $E''$  is the loss modulus—is an imaginary part of the complex modulus  $E^*$  which is a measure of the mechanical losses, in another word, periodic deformation work transforming on to the heat over one cycle, in thermodynamics is known as a dissipative energy.

### 3. Complex modulus determination

The dynamic moduli of the polymeric materials are dependent on the structure, temperature and angular

frequency. The measurements are performed at the constant deformation frequency. Using the dynamic-mechanical measurements we obtain the values of the both parts of the complex modulus  $E'$  as a function of the temperature and time. On the basis of the absorption maxima of the heat distribution and on their intensity and width we are able qualitatively to evaluate the amorphous region and the degree of crystallinity and also the degree of orientation of the investigated threads.

A special role plays loss tangent which at the dynamic deformation characterizes a ratio between dissipative energy and to elastically accumulated energy by a system at a given condition and gives an information about heating of the cord-threads.

From the Fig. 2 can be observe that in the case of the polyamide and polyester cord-threads at the temperature above 100 °C there is occurring some progressive loading. A fatigue of the cord-threads manifests in the change of the curve shape. Besides it can be obtained also longitudinal temperature strain dependence of the sample. Such measurement provides an information about the dimensional stability of the cord-threads with the increasing temperature (Fig. 3). On the other hand the measurement performed on the polyamide threads, covered by the rubber layer, shows an influence of the technological factors. The loss tangent  $\delta$  is very sensitive on the changes in material properties which manifest in some heating during the dynamic loading. Nowadays such measurements will enable to tyre designer, rubber and textile technologist, to predict with greater certainty the effects on tyre energy losses of any changes in tyre materials and will also give them more guidance in formulating these changes.

### 4. Methods of measurement

Although a true understanding of the deformation of crystalline and polymeric solids can be obtained only

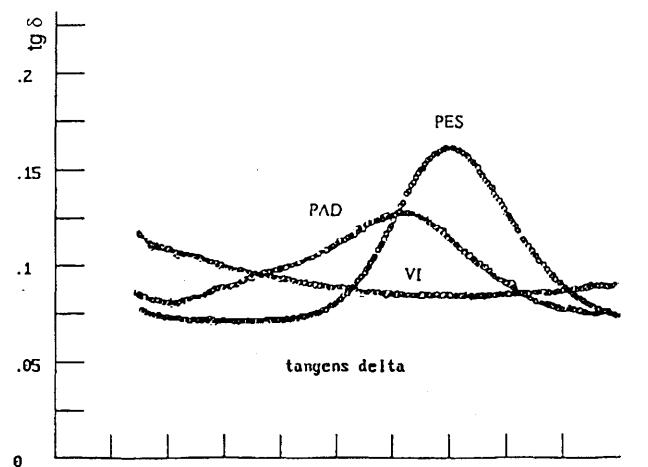


Fig. 2 Dependence of  $\text{tg}\delta$  of the cord-threads as a function of temperature.

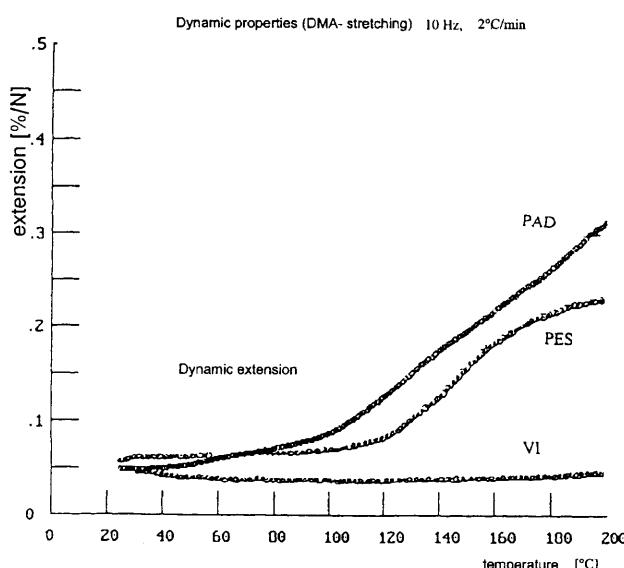


Fig. 3 Plot of the dynamic extension of cord-threads versus temperature.

from the study of the molecular processes, mechanical models are often used to help the single description behaviour. Here, it has been used such approach. Classical measurements are in principle one-point. However, in this paper an equipment for the measurement of polymeric samples was developed. The samples can be formed by a tensile stress. A mechanical testing developed method can provide information on stress-strain courses in stretching, compression, bending, shearing at various temperatures, frequencies, amplitudes and during unlimited time. This progress was achieved thanks to the system which is completely controlled by a computer, therefore the reading and analysis of data is very quick and comfortable. The block diagram of the measuring equipment is shown in Fig. 4. By the harmonic signal from the power amplifier is excited a vibrator. A core of the vibrator is created from the permanent magnet which deviates in the dependence on

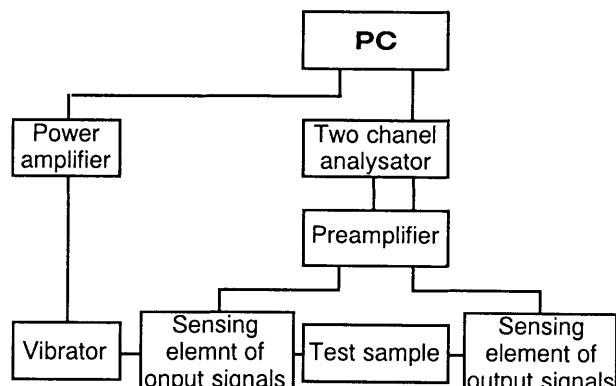


Fig. 4 Block scheme of the complex modulus elasticity measurement

the value of the coil magnetic flux. On the recording of the vibrator vibrations are used piezoelectric accelerators fixed by help of the small permanent magnet. A signal is recorded by the two-channel analysator communicated with the personal; computer. By the presented equipment, besides the already introduced measuring program, moreover moduli elasticity of the various materials can be tested.

## Literature

- [1] Jambrich, M.: Fyzika vlákien. Alfa, Bratislava 1987.
- [2] Šimek, I.: Fyzika polymérov, skriptá CHTF-SVŠT. Bratislava 1987.
- [3] Voldánová, J. – Maláč, J.: Dynamicko-mechanická analýza výstužných materiálov. 8<sup>th</sup> International Symposium, Zlín 2000.
- [4] Buchinová, M.F.: Techničeskaja fizika elastomerov. Moskva 1984.
- [5] Dossing, O.: Skúšanie mechanických sústav. Brüel & Kjear, 1988.

Ing. Ferdinand Hurta, PhD.  
Dolné Kočkovce 331/38  
020 01 Púchov, Slovak republic

# ELASTICITY LIMIT OF WOOLLEN TYPE TWISTED YARNS

Radivojevic, D.<sup>1</sup>, Stamenkovic, M.<sup>2</sup>, Stepanovic, J.<sup>2</sup>, Antic, B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>High technic textile school-Leskovac

<sup>2</sup>Faculty of Technology, Leskovac, Nis University

Email: draganr357@yahoo.com.

In the twisting, three different tension force intensities were used for each type of wound and doubled yarns. On the basis of  $F-\epsilon$  curve, elasticity limits were defined of the analyzed twisted yarns. Also determined were values of breaking forces and relative breaking elongation for all registered tension forces, as well as force action to the elasticity limit and breaking.

## Introduction

Paper is dealing with yarn twisting published so far, have mostly analyzed yarn tension in certain segments of its path, and factors that influenced it. Kothari has analyzed the influence of a number of factors on yarn tension force changes during twisting. One of the factors was yarn package radius change [1,2]. Results are shown in table 1.

The second series of experiments concerned the tension in the yarn at the eye at the top of the balloon. He used two yarn types 70 tex  $\times$ 2 and 70 tex  $\times$ 4, made from 3.3 dtex Courtele fibre, and the machine was operated at two speeds, 8 900 and 5 850 min<sup>-1</sup> [1,2]. The data are summarized in table 2.

Many papers have dealt with change of the balloon shape and yarn tension force in the balloon. An important contribution to this matter was given by research workers at NCSU and Clemson university, who

analyzed nonlinear phenomenon in high-speed yarn transport. Figure 1 shows the dependence of the yarn eyelet tension on the balloon height for typical parameters ( $d_n = 4.5$  and  $\lambda = 0.966$ ) [3,4,5,6]. Multiple solutions occur at either a constant balloon height or a constant yarn tension but with different yarn lengths. Figure 2 shows the balloon radius plotted versus  $z/a$  for  $h_i = 6$ . The

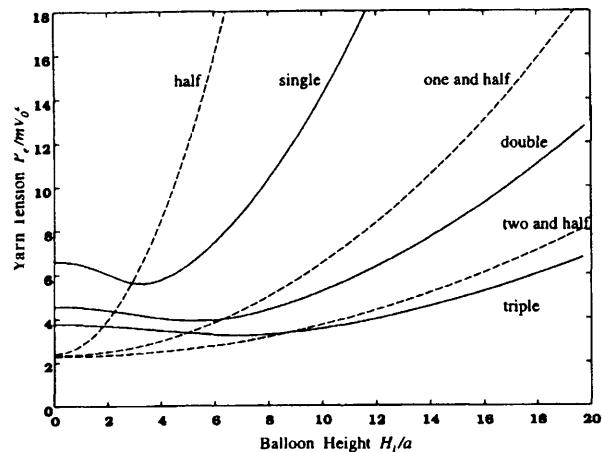


Fig. 1 Dependence of yarn tension on balloon height ( $d_n = 4.5$ ,  $\lambda = 0.966$ ) [3,4,5,6]

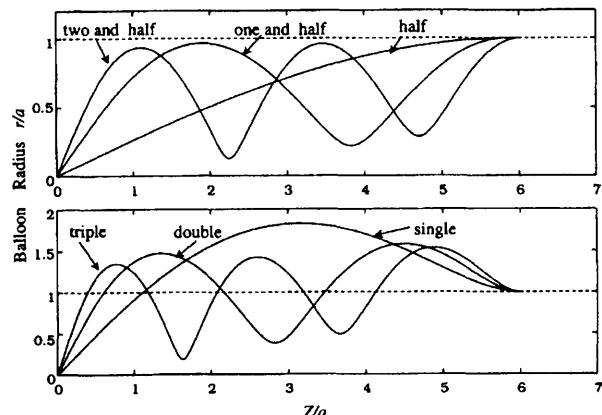


Fig. 2 Balloon shapes ( $h_i = 6$ ,  $d_n = 4.5$ ,  $\lambda = 0.966$ ): (a, top) half balloons, (b, bottom) full balloons [3,4,5,6]

Table 1 Variations in Tension before the Spindle [1,2]

Package Radius (cm)	Range of Yarn Tension at This Radius (gf)	(cN)
8.3	8410	78,98
7.0	9,11	88,108
3.2	22,28	216,275
2.8	24,31	235,304
2.5	26,33	255,324
2.0	32,24	314,431

Table 2 Angle of warp and tension at the eye [1,2]

Yarn Linear Density (tex)	Spindle speed (min <sup>-1</sup> )	Angle of wrap, f (deg)	Mean tension at the eye (cN)
70 $\times$ 2	8900	400	141.2
		100	135.3
		50	136.3
		280	99.0
70 $\times$ 4	5850	120	99.0
		40	95.1

**Table 3** Breaking characteristics of woollen type twisted yarns [11]

Tt (tex)	F <sub>b</sub> (cN)	ε (%)	Fr (cN/tex)	ε <sub>o</sub> (%)	F <sub>sm*</sub> (cN)	0.5 F <sub>sm</sub> (cN)	0.5 F <sub>sm</sub> (cN/tex)
28 × 2	406.0	21.36	7.25	5.60	118.50	59	1.06
21 × 2	227.4	7.64	5.41	0.45	58.10	29	0.69
42 × 2	595.6	17.10	9.31	6.12	186.90	93	1.11
32 × 2	387.4	7.83	6.05	1.28	104.87	52	0.82

\*F<sub>sm</sub> – starting modulus for (e=1%)

balloon shapes divide into half (figure 2a) and full (figure 2b) balloons. Half and full balloons have a local maximum and minimum radius at the package, respectively [3,4,5,6,7,8,9,10]. The balloon name (half balloon, single balloon, etc.) also reflects the number of loops formed between the package and the guide eye. The values of maximum radius for full and half balloons are greater and less than 1, respectively. Thus, half balloons can never be larger than the package diameter and can only occur at the front edge of package [3,4,5,6,7].

Accurate yarn tension force positioning in the processing procedures and its influence on yarn breaking characteristics, is a problem that is being intensively worked on, and this paper is a part of the efforts to solve it. A voluminous paper dealing with this problem was published at CHEMNITZ Technical university. Breaking characteristics of 65 yarns of various compositions and various uses were examined. Values of breaking characteristics of woollen type twisted yarns examined at this University are shown in table 3 [11].

Elasticity limit is an important item in fibre and yarn characteristics. It is determined on the basis of graphically interpreted force-relative elongation dependence. It must be born in mind that textile fibres and yarns made from them, as typical polymers bodies, have all three rheological properties (elasticity, viscoelasticity

and plasticity), and that under strain all three types of deformations happen simultaneously, but at different speeds. Owing to that, textile materials do not have Hook's elasticity, since even slight strains cause remaining (plastic) deformations [12,13,14,15]. Therefore, textile materials elasticity limit are very low, so Wegener [13] defines elasticity limit as tension that after one minute relaxation time does not cause deformation greater than 0.1 %.

### Material and examination methods

Woollen yarns from wool T-63 type spun by worsted spinning process were used in this investigation. Three yarn types of longitudinal mass 25, 23 and 21 tex were spun. This yarn type is interesting, since woollen fibres have an outstanding viscoelastic deformation component and long relaxation times, which makes them sensitive to tension in the twisting process.

In the winding process, all yarns were exposed to the tension force of 20, 50 i 80 cN. In the twisting process, three different tension force intensities were used for each type of wound and double yarns. Tension force was measured in free section after the first stable guide. Yarn tension was measured with tensometer DTFX-200

**Table 4** Registered values of tension force during twisting of yarns of 21 tex longitudinal mass

Tension force in winding (cN)								
20	20	20	50	50	50	80	80	80
Tension force in twisting (cN)								
42.7	45.7	49.2	40.6	43.0	46.8	36.3	37.4	38.9
F <sub>t<sub>max</sub></sub>	47.4	56.3	51.4	46.7	52.9	53.3	41.3	44.3
F <sub>t<sub>min</sub></sub>	36.4	40.7	46.2	34.3	38.2	43.1	31.4	33.7
F <sub>t<sub>pic</sub></sub>	51.6	99.5	58.3	53.2	58.0	68.2	43.6	47.5
SD	2.6	4.5	1.4	3.5	3.4	2.4	3.0	1.4

**Table 5** Registered values of tension force during twisting of yarns of 23 tex longitudinal mass

Tension force in winding (cN)								
20	20	20	50	50	50	80	80	80
Tension force in twisting (cN)								
42.3	43.2	43.9	40.0	42.2	45.8	40.8	42.8	43.9
F <sub>t<sub>max</sub></sub>	47.0	48.3	48.6	44.7	52.3	55.8	44.8	48.1
F <sub>t<sub>min</sub></sub>	36.6	37.9	38.2	33.8	35.7	38.3	35.4	37.2
F <sub>t<sub>pic</sub></sub>	49.4	52.8	53.0	52.9	56.8	58.7	48.6	51.2
SD	2.3	2.2	2.5	2.6	3.3	3.2	2.6	2.2

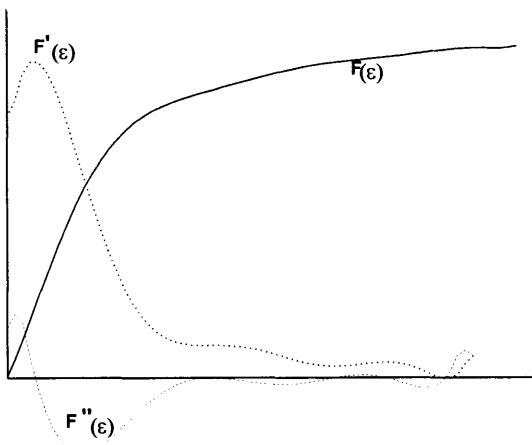


Fig. 3 The first and second derivative of the curve  $F-\varepsilon$

type. Material was twisted on the twisting machine TSD 212 type with a balloon restrictor produced by "SAVIO" firm. After the relaxation period of two weeks, breaking mechanical properties of twisted yarns were examined.

Tables 4 and 5 show registered values of tension force during twisting of yarn of 21 and 23 tex longitudinal mass.

For the determination of breaking mechanical properties of twisted yarns, automatic dynamometer

INSTRON was used. On the basis of  $F-\varepsilon$  curve, elasticity limits of the analyzed yarns were defined for all registered tension forces.

Borders between the  $F-\varepsilon$  curve mentioned areas were bending points at which the curves changed its slope. The curve slope represented in fact the curve modulus at certain points. On the basis of the modulus curve, force and relative elongation values at the twisted yarns elasticity limit  $F_e$  (the second bending point of the curve  $F''(\varepsilon)$ , i.e.  $F''(\varepsilon)=0$ ). (figure 3) [15].

The actual breaking force action ( $A_b$ ) was determined (by the adequate software) on the basis of the force-elongation dependence curve, while diagram coefficients ( $\xi$ ) were determined on the basis of the actual and conditional breaking action. Action to the elasticity limit ( $A_e$ ) of the analyzed yarns was also determined. Percentage of force participation at the elasticity limit in the breaking force also calculated.

### Examination results

Fig. 4 shows collective curves  $F-\varepsilon$  of twisted yarns obtained by twisting yarns of 23 tex longitudinal mass.

The examination results of twisted yarns breaking

Table 6 Twisted yarns 21 tex  $\times$  2 breaking characteristics

$F'_t$ cN	$F''_t$ cN	$F_b$ cN	$\varepsilon$ %	$F_{sm}^*$ cN	0.5 $F_{sm}$ cN	0.5 $F_{sm}$ cN/tex	$F_r$ cN/tex	$A_b$ cN mm	$\xi$
20	42.7	344.2	16.0	63.8	31.90	0.738	7.96	4398.1	0.798
	45.7	340.6	16.0	63.1	31.55	0.737	7.96	4345.6	0.797
	49.2	325.1	15.0	61.4	30.07	0.717	7.76	3886.8	0.797
50	40.6	315.2	15.0	60.5	30.25	0.715	7.45	3735.1	0.790
	43.0	314.1	15.0	60.0	30.00	0.708	7.41	3667.9	0.785
	46.8	311.1	15.0	59.8	29.90	0.690	7.18	3639.8	0.780
80	36.3	300.5	14.0	50.8	25.40	0.600	7.10	3168.6	0.753
	37.4	299.6	14.0	50.5	25.25	0.598	7.10	3163.2	0.754
	38.9	294.2	14.0	50.3	25.15	0.590	6.90	3111.6	0.755

$F_{sm}^*$  – starting modulus for ( $\varepsilon = 1\%$ ),  $F'_t$  – tension force in winding,  $F''_t$  – tension force in twisting

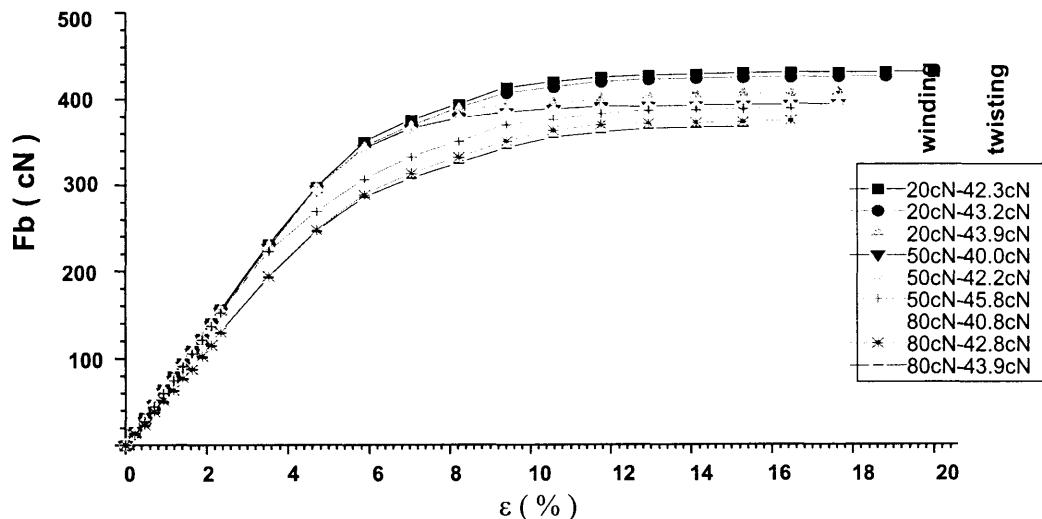


Fig. 4 Collective curve  $F-\varepsilon$  of the twisted yarns 23 tex  $\times$  2 longitudinal mass.

**Table 7** Twisted yarns 23 tex × 2 breaking characteristics

	F <sub>t'</sub> cN	F <sub>t''</sub> cN	F <sub>b</sub> cN	ε %	F <sub>sm*</sub> cN	0.5 F <sub>sm</sub> cN	0.5 F <sub>sm</sub> cN/tex	F <sub>r</sub> cN/tex	A <sub>b</sub> cN mm	ξ
20	42,3	451.5	20.0	89.0	45.0	0.99	9.99	7287.2	0.807	
	43,2	449.6	19.0	88.8	44.4	0.98	9.96	6868.1	0.804	
	43,9	447.1	18.0	88.6	44.3	0.98	9.93	6422.1	0.798	
	40,0	435.0	18.0	88.2	44.1	0.99	9.80	6235.5	0.796	
50	42,2	418.0	18.0	87.8	43.9	0.98	9.33	5960.4	0.792	
	45,8	411.0	17.0	87.2	43.6	0.96	9.06	5470.5	0.782	
	40,8	395.0	17.0	86.0	43.0	0.94	8.65	5245.7	0.780	
80	42,8	393.6	17.0	85.0	42.5	0.92	8.52	5205.7	0.778	
	43,9	392.8	16.0	84.0	42.0	0.89	8.34	4877.0	0.776	

F<sub>sm\*</sub> – starting modulus for ( $\varepsilon = 1\%$ ), F<sub>t'</sub> – tension force in winding, F<sub>t''</sub> – tension force in twisting

**Table 8** Twisted yarns 25 tex '2 breaking characteristics

	F <sub>t'</sub> cN	F <sub>t''</sub> cN	F <sub>b</sub> cN	ε %	F <sub>sm*</sub> cN	0.5 F <sub>sm</sub> cN	0.5 F <sub>sm</sub> cN/tex	F <sub>r</sub> cN/tex	A <sub>b</sub> cN mm	ξ
20	24,3	562	26.2	98.0	49.00	0.990	11.35	12029.4	0.817	
	28,5	542	25.5	97.0	48.50	0.988	11.04	11029.6	0.798	
	34,7	528	24.7	96.0	48.00	0.996	11.00	10286.5	0.789	
	39,1	516	21.6	90.0	45.00	0.936	10.73	8671.3	0.778	
20	40,2	512.6	21.2	89.5	44.25	0.925	10.72	9393.1	0.776	
	44,6	509.7	21.0	88.0	44.00	0.920	10.66	8220.4	0.768	
	28,6	492.2	20.5	82.0	41.00	0.861	10.34	7729.0	0.766	
	28,8	491.4	20.4	81.5	40.75	0.858	10.34	7678.8	0.766	
80	35,9	479.2	19.0	81.0	40.50	0.850	10.06	6919.6	0.760	

F<sub>sm\*</sub> – starting modulus for ( $\varepsilon = 1\%$ ), F<sub>t'</sub> – tension force in winding, F<sub>t''</sub> – tension force in twisting

**Table 9** Analyses results of 21 tex×2 twisted yarns F–ε curves

Ft	Tension force in winding (cN)									
	20	20	20	50	50	50	80	80	80	80
Tension force in twisting (cN)										
F <sub>t</sub>	42.7	45.7	49.2	40.6	43.0	46.8	36.3	37.4	38.9	
ee (%)	1.0	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6	0.5	
F <sub>e</sub> (cN)	63.8	56.2	50.1	49.3	48.9	32.3	30.4	28.0	25.2	
A <sub>e</sub> (cNm) <sup>2</sup>	31.54	25.12	19.52	18.97	18.54	16.52	15.24	15.0.2	13.04	
F <sub>e</sub> /F <sub>b</sub>	0.185	0.165	0.154	0.157	0.156	0.104	0.101	0.094	0.086	

characteristics are given in tables 6, 7 and 8. On the basis of previous experience, force values corresponding to the starting modulus and half the starting modulus in the absolute and relative sense were determined.

Results obtained by the analysis of twisted yarns F–ε curves are shown in table 9, 10 and 11.

### Conclusion

Collective curves F–ε (fig. 4) and the results given in tables 6, 7 and 8 indicate the following:

- package radius decrease in twisting causes tension force increase [1,2];

**Table 10** Analyses results of 23 tex×2 twisted yarns F–ε curves

Ft	Tension force in winding (cN)									
	20	20	20	50	50	50	80	80	80	80
Tension force in twisting (cN)										
F <sub>t</sub>	42.3	43.2	43.9	40.0	42.2	45.8	40.8	42.8	43.9	
ee (%)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.10	1.10	1.10	1.00	
F <sub>e</sub> (cN)	94.0	94.0	92.0	89.6	84.8	81.5	74.37	74.15	70.70	
A <sub>e</sub> cNm <sup>2</sup>	53.20	53.15	52.60	43.40	43.02	42.12	40.98	40.68	40.52	
F <sub>e</sub> /F <sub>b</sub>	0.210	0.209	0.206	0.206	0.203	0.198	0.188	0.184	0.180	

**Table 11** Analyses results of 25 tex×2 twisted yarns F-ε curves

Ft	Tension force in winding (cN)									
	20	20	20	50	50	50	80	80	80	
Tension force in twisting (cN)										
Ft	24.3	28.5	34.7	39.1	40.2	44.6	28.6	28.8	35.9	
ee (%)	1.70	1.50	1.40	1.40	1.40	1.36	1.40	1.40	1.40	
Fe (cN)	155.7	150.5	144.7	140.0	139.0	136.0	128.0	127.7	123.1	
Ae cNm/m	123.9	101.00	88.90	87.45	86.92	81.29	79.72	79.35	78.60	
Fe/Fb	0.277	0.277	0.274	0.271	0.271	0.267	0.260	0.260	0.259	

- twisted yarns breaking force values (in the absolute and relative sense) decrease as the registered tension force increase in twisting;
- the same decrease tendency has been also noted in breaking elongation;
- action needed for twisted yarns breaking shows the decreasing tendency with each higher tension force;
- diagram coefficient value (x) decreases with the tension force increase which indicates the curve shape change;
- with the registered tension forces increase in twisting half the starting modulus (in absolute and relative sense) shows the decreasing tendency. This characteristic is important since its value approximately corresponds to the tension force  $0.10' F_b$  (this is the strictest criterium and it allows the lowest tension level).

Results given tables 9, 10 and 11 indicate that with the tension force increase elasticity limit value and elongation force value at the elasticity limit decrease. Yarns twisted with the tension force of greater intensity have the F-ε curve with gentler slope in the first, linear part of the curve, i.e. smaller deformation modulus. Force (Fe) in worsted yarns spun from woollen fibres are quite high, which is illustrated by their participation in the breaking force ( $Fe/F_b$ ). Therefore, F-ε graph has extremely convex shape with greater slope of the curve in the elastic area (greater deformation modulus) and greater slope in the viscoelastic part.

Examination results of breaking mechanical characteristics point to the fact that with the yarn tension force increase in twisting, yarn values decrease which influences twisted yarns behavior in the subsequent processing procedures. Therefore, their changed behavior must be taken into consideration in the process projecting.

## References:

- [1] V. K. Kothari, G. A. V. Leaf, Journal of the Textile Institute, 5/1979, 184–192
- [2] V.K. Kothari, G.A.V. Leaf, Journal of the Textile Institute, 5/1979, 193–197
- [3] T.K. Ghosh, S.K. Batra, W.Oxenham, B.C. Goswami, C.Rahn, W.B. Fraser, D. Stump, B.Wu, Nonlinear Phenomenon In High-Speed Yarn Transport, NTC Annual Report:August 1995, 231–240
- [4] T.K. Ghosh, S.K. Batra, W.Oxenham, B.C. Goswami, C.Rahn, Nonlinear Phenomenon In High-Speed Yarn Transport, NTC Annual Report: November 1996, 183–190
- [5] T.K. Ghosh, S.K. Batra, W.Oxenham, B.C. Goswami, C.Rahn, W.B. Fraser ,Nonlinear Phenomenon In High-Speed Yarn Transport, NTC Annual Report: September 1994, 317–325
- [6] T.K. Ghosh, S.K. Batra, W.Oxenham, B.C. Goswami, C.Rahn, W.B. Fraser, Development Experimental Evaluation Of Nonlinear Phenomenon In High-Speed Yarn Transport System, NTC Annual Report, F97-C5
- [7] X. M. Kong, C. D. Rahn, B. C. Goswami, Steady-State Unwinding of yarn from Cylindrical Packages, Textile Research Journal, Vol. 69, No. 4, 292–306, 1999.
- [8] W. B. Fraser, The efeect of yarn elasticity on an unwinding balloon, Journal of the Textile Institute, 4/1992, 603–613
- [9] W. B. Fraser, Air drag and friction in the two-for-one twister, Journal of the Textile Institute, 3/1993, 364–375
- [10] W. B. Fraser, On the dynamic of two-for-one twisting, Proc. R. Soc. Lund A 447, 409–425 (1993)
- [11] K. Gruendig, G. Kugler, Melland Textilberichte 9/1991, 724–727
- [12] K.E.Perepelkin, Struktura i svojstva volokan, Himija, Moskva, 1985
- [13] Milan Mursic, Uvod v reologijo, Univerza v Ljubljani, Lubljana 1973.
- [13] W.Wegener, Textilpruefung, Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart 1965, 266
- [14] P. Peric, V. Oreskovic, Pojmovi i definicije znacajnih velicina kod statickih i dinamickih ispitivanja tekstilnih niti, Zagreb, Tekstil 5 (1982), 303–310
- [15] J.Stepanovic, M.Stamenkovic, B. Antic, D. Radivojevic, The Indian Textile Journal November 1999, 46–49

Dragan Radivojevic  
E mail: draganr357@yahoo.com  
High technic textile school  
Vilema Pusmana 17  
16000 Leskovac, Yugoslavia

# BIOTECHNOLÓGIE V TEXTILNOM ZOŠĽACHŤOVANÍ

Hodul, P.

Fakulta chemickej a biochemickej technológie STU, Bratislava

## ÚVOD

Textilný priemysel je odvetvie, v ktorom sa už tradične používajú biologické procesy napr. pri rosení a máčaní ľanu a konope, na odbúranie pektínových látok a uvoľnenie celulózových vláken, alebo pri odšlichtovaní založenom na hydrolýze škrobu amylázami. Nové typy enzýmov a moderné technologické postupy umožnili v posledných desiatich rokoch rozšíriť ich použitie napr. nahradiať opracovanie denimov pemzou (stone-washing), finalizovať bavlnené výrobky úpravou bio-polish, či dosiahnuť neplstivú úpravu pletených výrobkov.

Textilná pravovýroba je veľmi náročná na spotrebu vody a energie. Mnohé jednotkové operácie sa robia pri veľkom pomere kúpeľa a spotreba vody je najmenej 100 litrov na 1 kg materiálu a pri teplotách nad 90 °C. K tomu sa priraďuje použitie rozmanitých chemikalií ako sú alkálie, kyseliny, soli, tenzidy, farbivá a podobne, často vo veľmi vysokých koncentráciách. Odpadové vody sa vyznačujú vysokou hodnotou CHSK. Z dôvodov vysokej náročnosti na zdroje a vysokých prevádzkových nákladov ako aj stále rastúceho legislatívneho tlaku na ekologickej škodlivé operácie sa hľadajú alternatívne techniky zošľachťovania.

V štátoch EU bol v roku 1999 predložený návrh projektu COST Action 847, ktorého cieľom je vývoj environmentálne výhodných enzymatických technológií pre textilný priemysel. Projekt, riešenie ktorého sa plánuje na 4 roky, zahrňuje tieto oblasti

- hodnotenie kvality ľanu
- biologické postupy spracovania lykových vláken
- biotechnológie pre spracovanie celulózových vláken
- biotechnológie pre bielkovinné vlákna.

V materiále Memorandum of understanding k uvedenému projektu sa vyzdvihuje potreba zjednotenia výskumných kapacít pre zvýšenie konkurenčnej schopnosti textilného priemyslu štátov Európskej únie.

## CHARAKTERISTIKA ENZÝMOV

Enzýmy sú látky bielkovinného charakteru, ktoré aktivujú a urýchľujú chemické reakcie ako biokatalyzátory. Ich účinok je silne špecifický a obvykle sú schopné štiepiť iba jeden substrát. Skladajú sa z dvoch funkčných častí, koenzýmu a apoenzýmu. Koenzýmom býva nízkomolekulová zložka alebo skupina, ktorá určuje typ a mechanizmus katalytickej reakcie. Apoenzým je tvorený bielkovinným nosičom, ktorý determinuje

špecifickosť substrátu enzymatickej reakcie. V roku 1955 sa prijalo systematické rozdelenie enzýmov podľa ich špecifického účinku na 6 hlavných skupín:

1. Oxidoreduktázy – katalyzujú oxidoredukčné reakcie  $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^0$
2. Transferázy – katalyzujú prenos rôznych funkčných skupín z molekuly donoru na molekulu akceptoru  
$$-\text{NH}- \rightarrow -\text{N}=$$
3. Hydrolázy – katalyzujú hydrolytické štiepenie substrátu  
$$\rightarrow \text{H}_2\text{O} \leftarrow$$
4. Lyázy – katalyzujú nehydrolytické štiepenie molekúl  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$
5. Izomerázy – katalyzujú ustalovanie rovnováhy medzi dvoma izomérmami  
$$\text{trans} \rightarrow \text{cis}$$
6. Ligázy – katalyzujú syntézu dvoch zložiek  $\text{R}_1 + \text{R}_2 \rightarrow \text{R}_3$

Katalytický účinok enzýmov je založený na princípe klúč-zámok a možno ho vyjadriť rovnicou



Aktivita enzýmov sa udáva v medzinárodných jednotkách (IU). Pri jej stanovení sa určuje koncentrácia rozkladných produktov enzymatickej reakcie za jednotku času napr. 1 IU pre celulázu znamená, že pri štiepení celulózy celulázou za optimálnych podmienok pH a teploty sa vznikne 1 mikromol glukózy za jednu hodinu.

Katalytickú účinnosť enzýmov ovplyvňuje celý rad faktorov ale najvýznamnejší vplyv má pH a teplota. Závislosť enzymatickej aktivity od pH nie je lineárna a prechádza maximom. Každý enzým má najvyššiu aktivitu pri určitej optimálnej hodnote pH a sú tiež hranice, pri ktorých už nepôsobi. Súvisí to so zmenami ionizácie funkčných skupín v bočných reťazcoch polypeptidického reťazca. Pri extrémnych hodnotách pH sa naruší štruktúra enzýmu a jeho aktivita zanikne. Výrazná je aj závislosť od teploty. Vychádzajúc z teórie aktívnych zrážok enzým – substrát vzrástá enzymatická aktivita zhruba dva krát pri zvýšení teploty o 10 °C. Tento trend pokračuje až kým sa vplyvom teploty nenaruší terciárna štruktúra enzýmu. Preto sa zmeny teploty a pH používajú v technologických aplikáciách enzýmov ako cesty k ukončeniu procesu.

Tenzidy, predovšetkým iónové (hlavne aniónové) môžu vytvárať s bielkovinnou zložkou enzýmu komplexy. Pri vyšších koncentráciách tenzidu vznikajú tyčinkové komplexy a enzým denaturuje. Neiónové tenzidy naopak zvyšujú účinok mnohých enzýmov.

Pri technologických aplikáciach enzýmov treba brať do úvahy aj možný vplyv intenzívneho mechanického namáhania na aktivitu enzýmov.

Enzýmy sa získavajú z rastlinných a živočíšnych surovín. Vo veľkom sa izolujú z baktérií, kvasiniek a húb. Natívne enzýmy sú vždy viaczložkové zmesi. Enzýmy majú relatívne citlivú štruktúru a nie je ľahké integrovať ich do technologických procesov. Z doteraz známych, v literatúre popísaných asi 7 000 enzýmov, sa v priemysle aplikuje okolo 75 (1). Značné úsilie sa preto venuje vývoju stabilizátorov a stabilnejších enzymatických prostriedkov. Jednou z cest je imobilizácia, pri ktorej sa enzým naviaže na vhodný typ nosiča. Imobilizované enzýmy sú stabilnejšie, sú odolnejšie voči kolísaniu teploty, pH, koncentrácie substrátu a voči ďalším brzdiacim vplyvom napr. tenzidov. Veľký záujem je o enzýmy z mikroorganizmov žijúcich v extrémnych podmienkach. Extremofilné mikroorganizmy produkujú kompaktné a tým aj stabilné enzýmy, ktoré majú dostačnú aktivitu pri extrémnych hodnotách pH, v prostredí vysokých koncentrácií solí a pri teplotách pod 0 °C alebo nad 100 °C.

Enzýmy ľudia využívajú už tisíce ročia, hlavne pri výrobe potravín, neskôr si našli cestu do oblasti výroby antibiotík a detergentov. Dnes je najväčším spotrebiteľom enzymových prostriedkov výroba detergentov (40 %), potom nasledujú chemický, textilný, potravinársky a papiernický priemysel. V kommerčných detерgentoch boli enzýmy prvýkrát použité v roku 1961 vo forme

proteázy v prášku Bio 40 (2), neskôr v 80-tych rokoch sa uplatnili celulázy (1985) a lipázy (1987) a od roku 1993 sa využívajú multienzýmové prostriedky.

V procesoch textilného zošľachťovania prírodných vláken a vláken z regenerovanej celulózy sa už dnes uplatňuje viacero typov enzýmov hlavne hydroláz (amylázy, pektinázy, celulázy, proteázy, lipázy) a oxidoreduktáz. Pomáhajú šetriť vodou, energiou a surovinami ako aj znižovať množstvo odpadov.

## BAVLNA

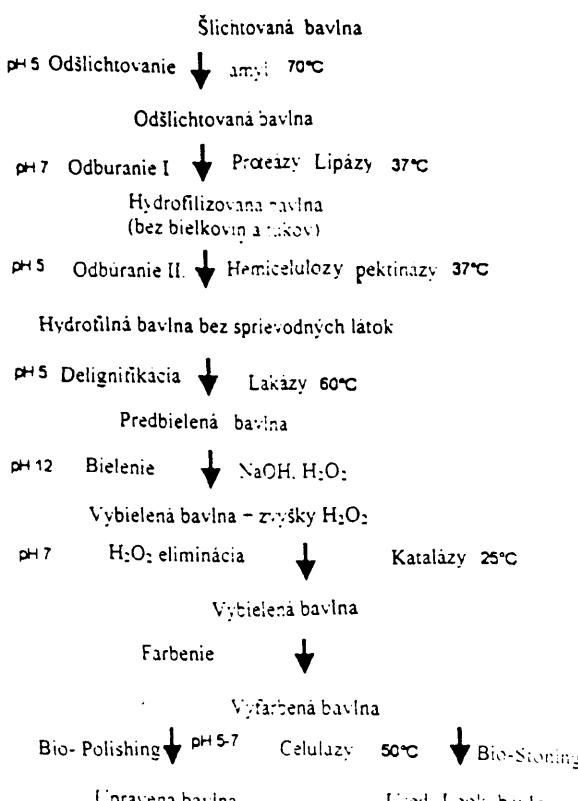
Na tkaniny sa spracováva až 65 % z celkového objemu v textile spracovanej bavlny. Základné operácie predúpravy zrebných tkanín zahrňujú odšlichtovanie, vývarku a bielenie, ako samostatné alebo v rôznych kombináciach. Medzi operáciami sa zaraďuje viacnásobné pranie. Po farbení nasledujú ďalšie úpravy pre zlepšenie vzhľadu. S výnimkou odšlichtovania sa tieto procesy robia chemicky. Pre ilustráciu náročnosti chemických operácií predúpravy možno uviesť, že napr. na vývarku sa používajú roztoky hydroxidu sodného s koncentráciou až 80 g.L<sup>-1</sup>, pri bielení sa používa hydroxid sodný, peroxid vodíka a stabilizátory. Širšie využitie enzýmov umožní zošľachťovanie bavlny podľa schémy na obr. 1.

## Odšlichtovanie

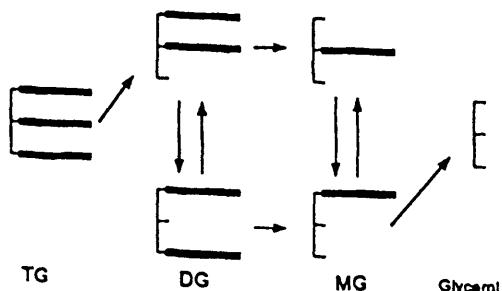
Dokonalé odstránenie šlichty je základným predpokladom pre ďalšie operácie v predúprave. Najdôležitejším šlichtovacím prostriedkom pre bavlnu je škrob (75% používaných šlíc), ku ktorému sa pridávajú zmäkčovadlá na základe triglyceridov. Škrob a jeho deriváty sa ľahko hydrolyzujú amylázami na rozpustné produkty. Enzymatické odšlichtovanie predstavuje najstarší spôsob aplikácie enzýmov v technológií zošľachťovania. Základnou výhodou enzymatického odšlichtovania je, že vzhľadom na špecifický účinok amyláz sa celulóza bavlny nepoškodí. Dnes sa používajú predovšetkým bakteriálne amylázy v neutrálnej oblasti pH (6, 4) a pri teplotách až do 90 °C.

Ani pri tejto klasickej operácii sa vývoj nezastavil. Určitý problém predstavuje napr. nedokonalé odstránenie triglyceridov nachádzajúcich sa v šlichte. Škrob vytvára s triglyceridmi nerozpustné komplexy, preto sa ďalší podiel triglyceridov obvykle odstráni pri vyvárikе, ale ani to nemusí byť postačujúce. Z mäkčiacej zložky šlichty – triglyceridov loja sa pri vyvárikе zmydelňuje iba 10 %. Lange (3) zistil, že lipázami sa získa zmes glycerolu, mastných kyselín a mono- a diglyceridov (obr. 2), čím sa podstatne zníži obsah zvyškového tuku ako aj obsah zvyškového škrobu (obr. 3). Odšlichtovacie prostriedky s lipázou budú v krátkom čase dostupné na trhu.

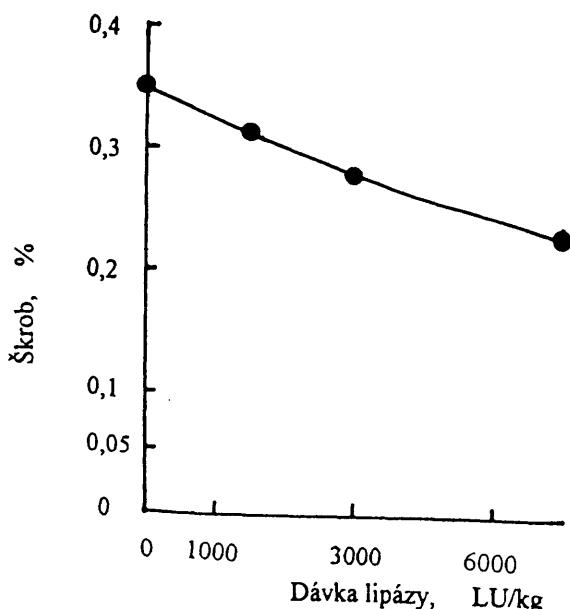
Produkty odbúrania škrobu po odšlichtovaní silne



Obr. 1 Jednotkové operácie enzymatického zošľachťovania bavlny



Obr. 2 Hydrolýza triglyceridov lipázou a vznikajúce produkty (3)



Obr. 3 Vplyv lipázy na zvyškový obsah škrobu na tkanine (3)

zaťažujú odpadové vody. Quandt (1) poukázal na možnosť kaskádovitého spojenia enzymatických reakcií do po sebe nasledujúcich krokov, čím sa produkt prvej operácie ďalej mení. Oligosacharidy z odbúrania škrobu amylázami sa v ďalšom stupni menia pomocou amylo-glukozidázy na glukózu. Na to môže nadväzovať oxidácia glukózy glukozidázou na peroxid vodíka a kyseliny glukónové, ako komplexotvorné látky.

### Odbúranie sprievodných látok

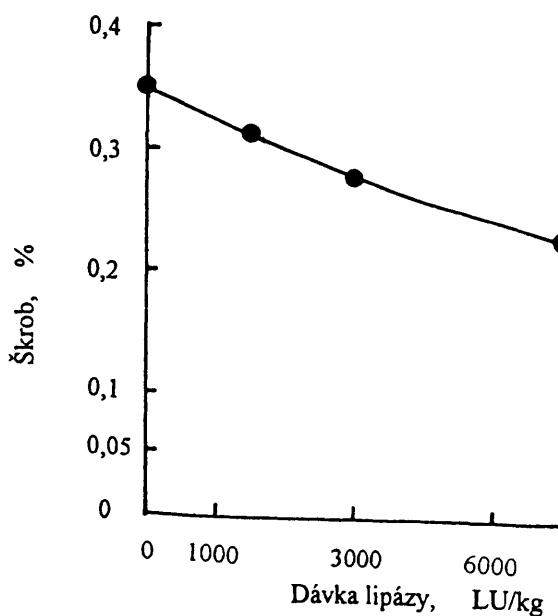
Okrem celulózy obsahuje bavlna rad sprievodných látok ako sú tuky, vosky, bielkoviny, pektíny, hemiselulózy a lignín, ktoré sa nachádzajú v kutikule a odstraňujú sa vyvárikou. Táto ekologicky problematická operácia sa dá nahradí enzymatickým opracovaním špecifickými enzymami v nasledovnom poradí: lipázy, proteázy, hemiselulázy, pektinázy a lakázy, alebo v jednom stupni vhodnou kombináciou enzymov a to za podstatne miernejších podmienok. Doteraz sa pre tento účel sledovali hlavne proteázy, lipázy, pektinázy a celulázy. Li a Hardin (4) zistili, že lipázy podobne ako proteázy samotné sú menej účinné ako celulázy, najefektívnejšie boli pektinázy alebo kombinácia celuláz s pektinázami.

Pre úspešnú aplikáciu enzymov pri odstraňovaní necelulózových látok hovorí niekoľko faktov. Predovšetkým je to amorfny charakter voskov, pektínových látok a bielkovín. Primárna celulózová stena je amorfnejšia ako sekundárna pričom spolu s necelulózovými látkami tvorí iba malý podiel z celkovej hmotnosti vláken. Trhliny a defekty v povrchu vlákna uľahčujú prístupnosť enzymom.

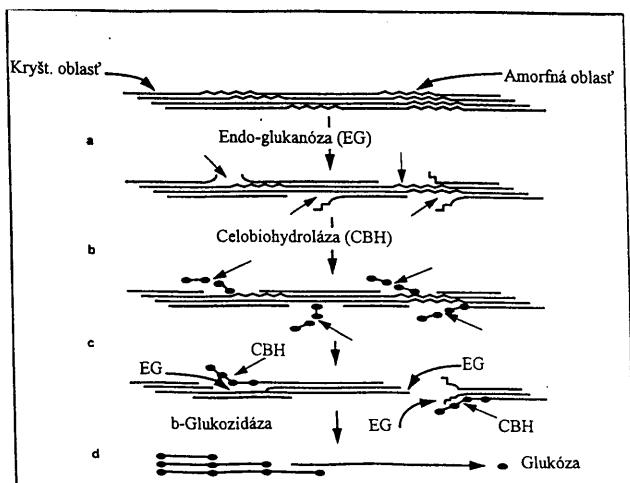
Pektínové látky sú čiastočne esterifikované polygalakturonové kyseliny. Spolu s bavlneným voskom spôsobujú hydrofóbnosť povrchu vlákna. Pektínové enzymatické prostriedky väčšinou obsahujú pektínlyázy, polygalakturonázy, pektátlyázy a pektinesterázy. Pektínlyázy, polygalakturonázy a pektátlyázy štiepia glykozidické väzby hlavného reťazca zatiaľ, čo pektinesteráza hydrolyzuje esterové väzby vytvárajúc tak nové oblasti dostupné štiepeniu polygalakturonázou a pektátlyázou. Li a Hardin (5) posudzovali odstránenie pektínov na základe časov zmáčania bavlnených tkanín (obr. 4).

Uvedení autori zistili, že neiónové tenzidy podstatne zvyšujú účinnosť pektináz.

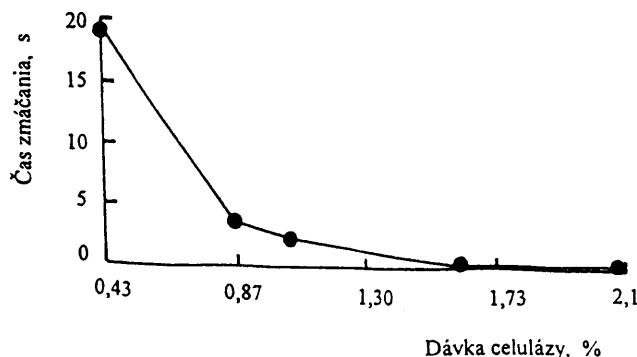
Celulázy sú viaczložkové enzymové systémy obvykle produkované hubami a baktériami. Enzymy im umožňujú rozložiť polysacharidický reťazec na glukózu potrebnú pre rast mikroorganizmov. Väčšinou sa jedná o zmes troch zložiek, z ktorých každá má špecifickú funkciu pri celkovej hydrolýze celulózových makromolekúl. Prvá je endoglukanáza, ktorá štiepi 1,4-glukozidické väzby celulózového reťazca, prednoste v nekryštalických oblastiach, a vytvára tak nové oblasti pre štiepenie exoglukanázu – cellobiohydrolázu, ktorá atakuje polymérny reťazec na konci, za vzniku celobiózy. Beta-glukozidáza hydrolyzuje celobiózu na glukózu. Odbúranie celulózy enzymami je znázornené na obr. 5.



Obr. 4 Zmeny časov zmáčania bavlnených tkanín v závislosti od dávkovania pektinázy(5)



Obr. 5 Schematické znázornenie synergického účinku enzymov pri štiepení celulózy



Obr. 6 Vplyv spracovania celulázou na časy zmáčania bavlny (5)

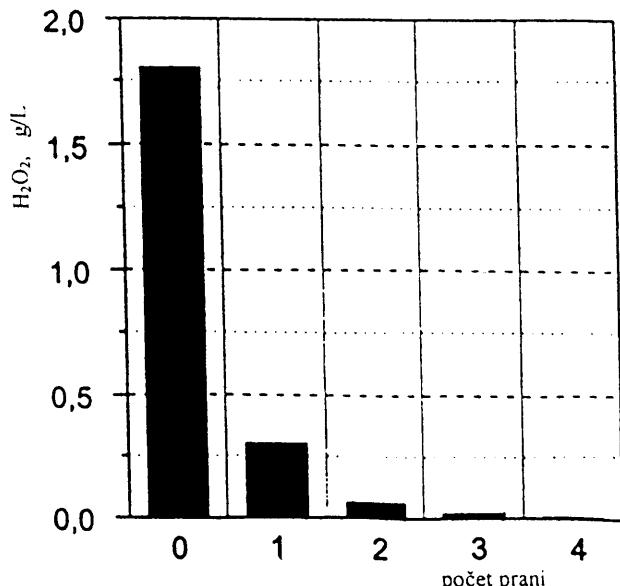
Všetky tri druhy celuláz prejavujú synergický efekt, čo vysvetluje agresivitu enzymov pri aplikácii v technológiách. Pokial sa použijú purifikované zložky sú menej účinné.

Vplyv celuláz na hydrofilizáciu bavlny v predúprave ("enzymatická vyvárka") je vidieť z obr. 6.

#### Eliminácia peroxidu vodíka pred farbením

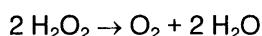
Po bielení bavlny peroxidom vodíka v alkalickom prostredí sa materiál perie aby sa odstránili štiepne produkty, peroxid vodíka, alkálie a pomocné prostriedky. Ak sa materiál bude farbiť je nevyhnutné úplne odstrániť peroxid vodíka, na to je potrebné niekolko-násobné pranie pri teplote 80 až 90 °C (obr.7). Rastú tak náklady na vodu a energie. Niektoré farbívá sa peroxidom vodíka rozkladajú, čo má za následok nižšie využitie farbiva a naviac, môže sa meniť odtieň a sýtosť vyfarbenia. Ak sa na elimináciu peroxidu vodíka použijú redukčné prostriedky napr. hydrogén-sircitan sodný alebo ditioničitan sodný, zvyšuje sa salinita a zaťaženie odpadových vôd zlúčeninami síry. Po antioxidantácii treba redukčné prostriedky úplne vyprať aby sa zabránilo redukcii farbív.

Principiálne nové riešenie umožňujú enzymy.



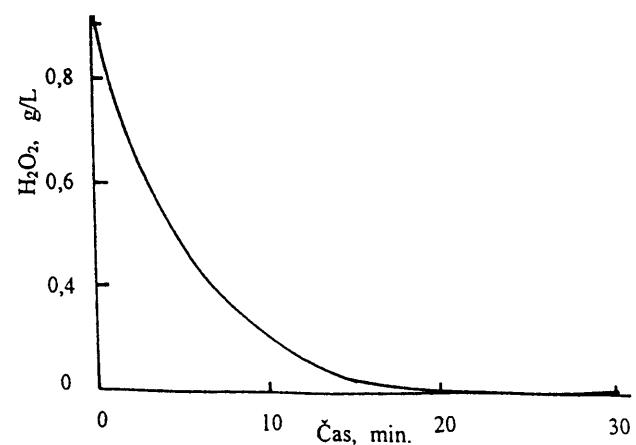
Obr. 7 Množstvo peroxidu vodíka v kúpeľi po jednotlivých praniach (7)

Pomocou oxidoreduktázy – katalázy sa peroxid vodíka úplne rozloží na kyslík a vodu pri pH 6–10 a teplote 20 až 50 °C :



Katalázy sa dajú izolovať z hovädzej pečene, z plesní Aspergillus niger alebo baktérií Micrococcus lysodeikticus. Produkujú sa v značných množstvach a za dostupné ceny. Dnes sa používajú hlavne v potravinárskom priemysle. Schacht a kol. (7) poukázali na výhodu použitia imobilizovaných kataláz. Bieliací kúpel' obsahuje okrem peroxidu vodíka rad ďalších zložiek, ktoré znižujú aktivitu enzymu. Imobilizované enzymy majú lepšiu stabilitu voči kolísaniu teploty i pH ako aj vyššej koncentrácií solí či tenzidorov a umožňujú ich opäťovné použitie. Na obr. 8 je znázornený vplyv imobilizovanej katalázy na rozklad peroxidu vodíka.

Treba uviesť, že katalázy nerozkladajú iba peroxid vodíka ale aj ďalšie oxidanty ako sú peroxoboritany či kyselina peroxyoctová.



Obr. 8 Zmeny koncentrácie peroxidu vodíka s časom v pracom kúpeľi s imobilizovanou katalázou (7)

Etschmann a kol. (8) urobili ekonomickú analýzu procesu odstraňovania peroxidu vodíka katalázami. Náklady na materiál sa zvýšia o 7 až 11 % v dôsledku cien enzymu ale vo všetkých ďalších položkách sa náklady znižujú až o 20 %, ide hlavne o vodu a energie. Čas bielenia ako celej operácie sa skracuje o 1 hodinu a znižuje sa zaľaženie odpadových vód.

### Konečná úprava

V roku 1980 sa v konečnej úprave začal používať biofinish alebo biopolish. Sú to postupy zamerané na zlepšenie vzhľadu povrchu materiálov. Ide o spracovanie povrchu celulózových materiálov enzymami. Celulázami sa odstraňujú odstávajúce vlákna a nopky, znižuje sa chlpatosť. Zlepší sa lesk, hladkosť a mäkkosť povrchu, dosahuje sa vyššia brilancia vyfarbenia a ostrosť potlače, zlepšuje sa splývavosť a dosahuje sa módny vzhľad.

Účinkom celuláz sa znižuje hmotnosť a pevnosť materiálu, preto treba pracovať s vhodnými typmi celuláz aby sa straty minimalizovali. Ďalšie faktory sú uvedené v tab. 1.

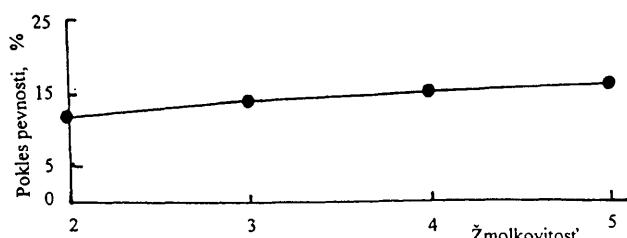
Table 1 Faktory ovplyvňujúce výsledok bioleštenia celulázami (6)

Enzymy	Zariadenia
Typ	Typ
Dávkovanie	Tvar
pH	Rozmery
Teplota	Množstvo materiálu
Cas	Pomer kúpeľa
TPP	Rýchlosť

Pri spracovaní materiálu enzymami hrá dôležitú úlohu prístupnosť povrchu vláken enzymom. Preto pre materiál s volnou štruktúrou, otvorený a s nižšou plošnou hmotnosťou treba používať menej agresívne celulázy.

Kumar a kol. (6) použili kyslú celulázu produkovanú Trichoderma reesei na zniženie žmolkovitosti 100 % bavlnenej interlokovej pleteniny (obr. 9).

Cím vyššie je číslo na stupnici žmolkovitosti vyššie, tým nižšia je žmolkovitosť. Zatiaľ nie je úplne objasnená funkcia kyslej celulázy obohatenej o endocelulázu. Zistilo sa, že je menej agresívna a atakuje predovšetkým odstávajúce, prístupné vlákna a to v amorfnych



Obr. 9 Žmolkovitosť a straty pevnosti pri bioleštení bavlnenej pleteniny (6)

oblastiach bez, rozsiahlejšieho poškodenia vnútornej vrstvy materiálu.

Snyder (9) zistil, že enzymaticky opracované pleteniny si zachovávajú lepší vzhľad po viacnásobnom praní v domácnosti. Završník (10) uvádza pre bioleštenie enzymom Rucolase ZEL v hašpli nasledovné podmienky: množstvo enzymu 1 až 3 %, pH 4 až 5, teplota 50 °C a čas 30 až 40 min.

Enzymy sa dajú použiť aj pri spracovaní materiálov po farbení. Aby sa dosiahol módny opotrebovaný vzhľad džínsovín farbených indigovými farbivami odierajú sa denimy v pracích strojoch pemzou (stone washing), pričom sa získa požadovaný efekt známy pod rôznym označením napr. Used look, Warn out a pod. Proces sa dá robiť aj enzymaticky. Robustná konštrukcia denimov a rovnomernosť rozloženia bavlny sú ideálne pre opracovanie enzymami. Výsledkom vhodnej kombinácie enzymov a obmeny postupov je veľká variabilita vzhľadu džínsovín. Väčšinou sa pracuje pri teplote 52 °C počas 20 až 90 min.

Z uvedeného prehľadu vidieť, že enzymy majú v oblasti zošľachťovania bavlny veľkú budúnosť. Sú výhodné z ekologickejho aj ekonomickejho hľadiska.

### INÉ CELULÓZOVÉ VLÁKNA

Rosenie a máčanie ľanu sú tradičné textilné procesy využívajúce biotechnológiu. Pri rosení sa vplyvom mikroorganizmov enzymaticky rozkladajú sprievodné látky ľanu, hlavne pektíny, čím sa uvoľňujú ľanové vlákna od drevitej časti stonky. Podľa klimatických podmienok trvá rosenie 3 až 6 týždňov, pričom je dôležité v pravý čas proces zastaviť, aby nedošlo k preroseniu, ktoré je sprevádzané poškodením ľanu a znížením pevnosti. Reprodukateľnosť a rovnomernosť hydrolyzy je závislá nielen od výkyvov počasia ale aj od podmienok počas rastu. Pokusy o rozklad inkrustových vlákn – pektínov hydrolytickým štiepením napr. kyselinami sa v praxi nepresadili.

Výhody, ktoré by priniesla náhrada rosenia spracovaním ľanu formuláciami špecificky pôsobiacimi enzymy za presne definovaných podmienok sú zrejmé. Znížilo by sa riziko poškodenia vláken a dosiahla by sa vyššia kvalita priadzí. Zložitosť riešenia je vtom, že hoci je ľanové vlákno dostatočne pevné jeho pevnosť sa môže významne znižiť účinkom niektorých enzymov. Súvisí to s vyšším obsahom amorfnej celulózy a jej nižším priemerným polymerizačným stupňom ako aj s veľkým obsahom necelulózových látok.

Okrem rosenia sú enzymy môžu použiť, podobne ako v prípade bavlny, na odstraňovanie z plošných textílií odstávajúcich vláken – bioleštenie. Vzhľadom na citlosť ľanu sú na tento účel vhodnejšie celulázové prostriedky z ktorých sa odstránila celobiohydroláza (exoceluláza) (6).

Enzymatické spracovanie povrchu sa dá aplikovať aj

na materiály z regenerovaných celulózových vláken ako sú viskózové modálové alebo vlákna typu Lyocell a Tencel. Pri zošľachťovaní týchto vláken sa napr. pred farbením zaraďuje enzymatická defibrilácia kyslými katalázami, aby sa eliminovali problémy spojené so vznikom fibríl (11).

### BIELKOVINNÉ VLÁKNA

Vlna, ako hlavný reprezentant tejto skupiny prírodných vláken, je relativne drahá surovina, určená pre sortiment kvalitných luxusných výrobkov. Z viacerých možností aplikácie enzymov napr. lipáz pri praní potnej vlny alebo celuláz pri odstraňovaní rastlinných nečistôt, ktoré sa dnes dosahuje karbonizáciou, sa do fázy realizácie v praxi dostala neplastivá úprava vlny proteolytickými enzymami.

V dôsledku šupinatnej štruktúry povrchu má vlna tendenciu splňovať sa. Šupiny, ktoré sú usporiadane ako šindľ na streche spôsobujú, že pri mechanickom namáhaní sa vlákna pohybujú smerom ku koreňu. Ešte výraznejšie sa to prejaví ak je vlákno v napučanom stave. Tento jav sa označuje ako Directional Friction Effect (DFE). Pre ilustráciu sú v tab. 2 uvedené hodnoty charakterizujúce smerový koeficient trenia.

Na jednej strane sa splňovanie vlny využíva v technológii zošľachťovania pri valchovaní alebo pri výrobe plsti,

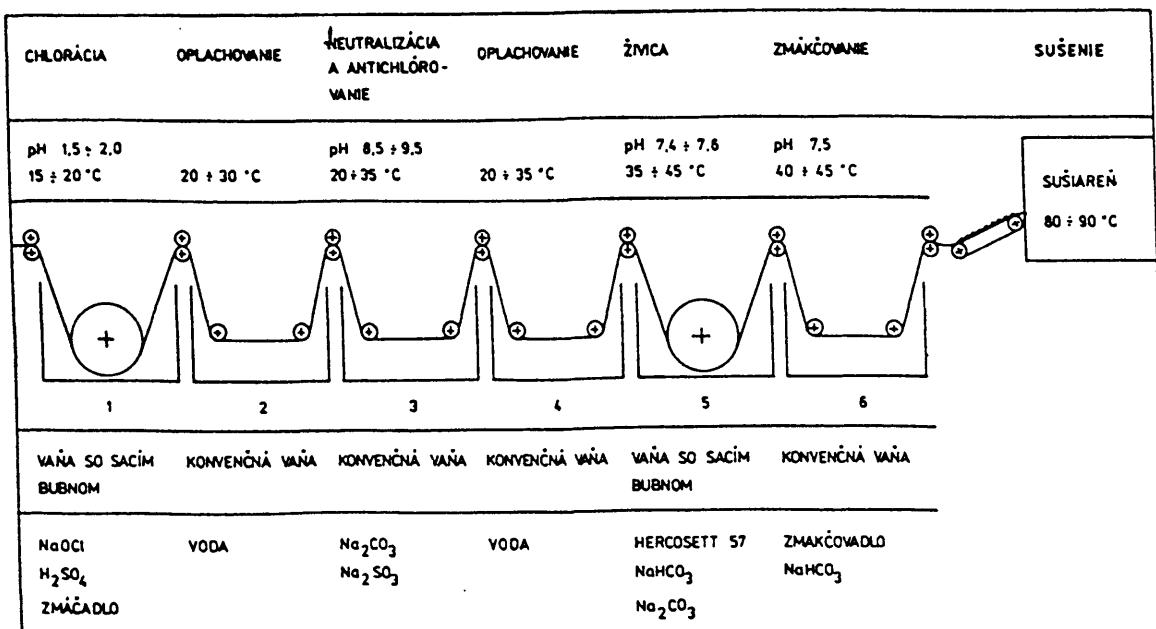
na druhej strane druhou spôsobuje plstivosť problémy pri udržavaní vlnených výrobkov praním. Zrážanie tkanín a pletenín závisí od správania sa jednotlivých vláken počas prania. Silne závisí od štruktúry materiálu. Otvorené štruktúry sa zrážajú viac ako hustejšie tkaniny či pleteniny. V priebehu výrobného procesu sú jednotlivé vlákna a priadze vystavené mechanickému namáhaniu, ktoré čiastočne zotrváva aj v hotovom výrobku. Pri praní sa napätie uvolní a materiál sa zráža (relaxačné zrážanie). Relaxačné zrážanie možno znížiť tým, že sa výrobný proces vedie pri čo najmenšom namáhaní ako aj krabovaním a dekatovaním. Iný typ zrážania je plstivé zrážanie vyvolané splňovaním vláken.

Ani jednému zošľachťovaciemu procesu sa vo vlnárskom sektore nevenuje len pozornosť ako neplastivej úprave, na ktorú bol vyvinutý celý rad postupov. Ich spoločným znakom je snaha eliminovať šupiny do takej miery, aby sa dali vrobiť textílie, ktoré by bolo možné udržiavať praním bez rizika splstenia a zrážania. Subtraktívne postupy sú založené na oxidačnom narušení šupinatnej vrstvy účinkom peroxokyselin alebo zlúčeninami chlóru. Aditívne postupy využívajú prekrytie šupín polymérnom vrstvou. V praxi sa najviac uplatňuje postup založený na kombinácii chlorácie v kyslom prostredí s následnou aplikáciou živice Hercosett (obr. 10).

Uvedený postup zabezpečuje vynikajúci neplastivý efekt cieleným čiastočným chemickým narušením šupín a ich prekrytím polymérnom vrstvičkou. Poškodenie vlny a straty hmotnosti sú nepatrné. Postup má však niektoré nevýhody. Pri chlorácií v kyslom prostredí vznikajú organické chlórované zlúčeniny (AOX), ktoré začaňujú odpadové vody a spôsobujú žltnutie vlny. Živica čiastočne zhoršuje ohmat vlny a vzniká aj problém likvidácie vlny s polymérnom vrstvou po ukončení životnosti výrobku.

Table 2 Koeficienty trenia vlneného vlákna v rôznom smere

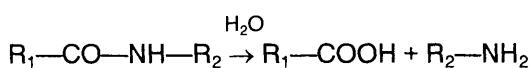
	Koeficient trenia	
v smere šupín	za sucha	za mokra
proti šupinám	0,11 0,14	0,15 0,32



Obr. 10 Kontinuálna neplastivá úprava vlnených česancov kombinovaným postupom chlorácia/Hercosett (12)

Hľadajú sa preto nové cesty k neplastovej úprave. Jednu z alternatív predstavuje použitie nízkoteplotnej plazmy. S uvedením do praxe sa počíta v budúcich 5 až 10 rokoch.

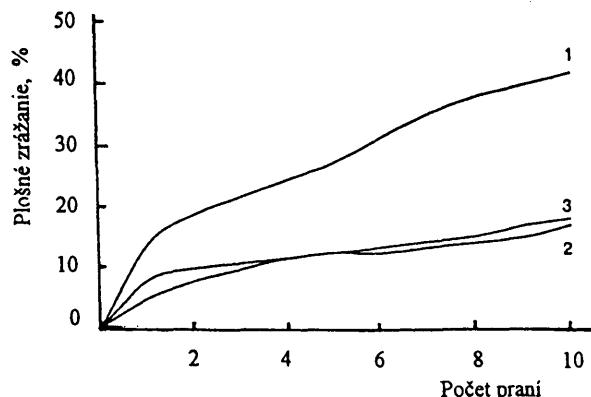
Myšlienka využiť na neplastivú úpravu enzymy nie je nová. Využívajú sa pritom proteolytické enzymy, ktoré katalyzujú hydrolytické štiepenie bielkovinného reťazca:



Ak sa však nerobí enzymatické spracovanie za prísne kontrolovaných optimálnych podmienok vyvolá to eróziu vlny až do uvolnenia fibríl. Znamená to nevratné silné poškodenie vlny sprevádzané poklesom pevnosti až o 60 %.

Začiatkom deväťdesiatych rokov bol patentovaný postup založený na kombinácii enzymatického spracovania s oxidáciou. V praxi sa zatial presadil iba postup Lanazym (13). Na základe nového typu, doteraz v textile nepoužívaných enzymu a optimalizácie parametrov procesu bol vyvinutý postup, ktorý je ďaleko účinnejší ako všetky doteraz vyskúšané enzymatické postupy. Pri úprave Lanazym sa používa kúpeľ obsahujúci zmáčadlo, pufer a špeciálnu formuláciu proteáz Perizym AFW. Upravená vlna má v porovnaní s chlórovanou vlnou lepší ohmat, nižšiu žmolkovitosť, vyššiu belosť a zachováva si svoj prírodný charakter. Krivka zrážavosti pri praní má podobný priebeh ako pri chlórovanej vlne (obr.11)

Pri úprave poklesne hmotnosť materiálu o 2 až 5 % a pevnosť o 15 až 20 %. Na trhu sa presadili ponožky a spodné prádlo s ochrannou známkou Living Wool. Výrobky možno prať bez rizika splstenia aj keď nespĺňajú požiadavky úpravy Super wash ako je tomu pri postupe chlórovanie/Hercoseett.



Obr. 11 Zrážavosť vlny pri praní (13)

Z uvedeného prehľadu vidieť, že na prahu 21. storočia prinášajú enzymové technológie do klasickej tradičnej textilnej výroby nové impulzy a novú kvalitu.

## LITERATÚRA

1. Quandt C., Kuhl B., Melliand Textilber. 81, 2000, s. 834
2. Houston J.H., Inform (AOCS) 8, 1997, s. 928
3. Lange N.K., Text. Chem. Col., 29, 1997, s.23
4. Li Y.H., Hardin R., Text. Chem. Col., 29, 1997, s.71
5. Li Y.H., Hardin R., Text. Chem. Col., 30, 1998, s.23
6. Kumar A., Yoon M.Y., Purtell Ch., Text. Chem. Col. 29, 1997, s.37
7. Schacht H. a kol., Textilveredlung 33, 1998, s.8
8. Etschmann M., Gebhart P., Sell D., Textilveredlung 35, 2000, s.6
9. Snyder L.G., Text. Chem. Col. 29, 1997, s.27
10. Završník T., Textilec 39, 1996, s.277
11. Hodul P., Vlákna a textil 6, 1999, s.98
12. Blažej A. a kol., Špeciálne chemické úpravy textilií, Alfa, Bratislava, 1986, s 107
13. Breier R., Melliand Textilber. 81, 2000, s.298

# PRAKTIČKÉ POUŽITIE FENTONOVEJ REAKCIE NA ČISTENIE ODPADOVÝCH VÔD

Prousek J.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Katedra životného prostredia, Bratislava

Nutnou podmienkou výskytu života na tejto planéte je prítomnosť nezávadnej vody. V mnohých krajinách sa už dnes voda stala strategickou surovinou a je zrejmé, že jedinou možnosťou trvalo udržateľného rozvoja je čistiť odpadové vody a ďalej neznečisťovať stávajúce prírodné vodné zdroje. Túto skutočnosť môžeme ilustrovať nasledujúcimi údajmi. Celkové množstvo vody na zemskom povrchu predstavuje  $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$ , z toho oceány 97,5 %, polárny a ľadovcový ľad 1,74 %, podzemná voda 0,76 %, rieky a jazerá 0,008 %. Približne 9 000  $\text{km}^3$  z tohto množstva predstavuje vodu potenciálne využiteľnú ako vodu pitnú za rok. Podľa informácie WHO ale 1,2 miliardy ľudí (1/4 svetovej populácie) postráda hygienicky nezávadnú pitnú vodu, 1,4 miliardy ľudí existuje bez uspokojivého hygienického kanalizačného zariadenia a viac ako 80 krajín (> 40 % svetovej populácie) trpí nedostatkom vody. Druh použitej technológie čistenia závisí od charakteru znečistenej vody a najmä od požadovaných finálnych parametrov vyčistenej vody. Napríklad splaškové vody sa po vyčistení dajú použiť ako vody závlahové alebo technologické.

Vedľa klasických metód čistenia odpadových vôd [1] sa v súčasnosti stále viac uplatňujú rôzne pokročilé čistiace metódy. K nim patria predovšetkým také AOTs (Advanced Oxidation Technologies) technológie, ktoré po svojej aplikácii majú čo najmenší dopad na životné prostredie. AOTs môžeme rozdeliť na metódy chemické [2,3] a fotochemické [4,5]. K týmto postupom patrí aj Fentonova a foto-Fentonova reakcia a ich rôzne modifikácie (Fenton-like reactions, FLR) [6]. Nakolko odpadové vody z textilného a farbiarskeho priemyslu patria z hľadiska čistenia k problematickým odpadovým vodám, bude v tomto článku kladený dôraz najmä na čistenie tohto typu odpadovej vody. Druhou rizikovou oblasťou znečistenia vôd sú nízke koncentrácie perzistentných látok, ktoré sa klasickými postupmi čistenia nedajú odstrániť a vplyvom svojich kumulatívnych vlastností spôsobujú rôzne zdravotné riziká. Treťou oblasťou použitia Fentonovej reakcie sú prípady biologicky neodbúrateľného znečistenia, kedy sa Fentonova reakcia využije ako predúprava v chemickom stupni čistenia pred vlastným biologickým čistením. Do tejto oblasti patrí napríklad povrchovo aktívne látky a rôzne emulgátory. V súčasnosti sú Fentonovou reakciou čistené aj mnohé iné typy vôd ako sú napríklad priesakové vody zo skládok odpadu, znečistené podzemné vody a kontaminovaná pôda. Dôležitou oblasťou je aj použitie Fentonovej reakcie na degradáciu prioritných

polutantov vôd, ako sú napríklad chlórfenoly, nitrofenoly, polyaromatické uhľovodíky, chlórované rozpúšťadlá a mnohé iné chemické zlúčeniny.

## 1. Fentonova reakcia

Fentonova reakcia a jej modifikácie patria k často používaným postupom čistenia vôd. Ide o účinný oxidačný systém produkujúci hydroxylové radikály:



Reakcia optimálne prebieha pri hodnote pH ~ 3. Potrebnejší dávka Fentonovho činidla ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$  sol) je závislá od charakteru a miery znečistenia. Platí všeobecne pravidlo, že čím viac sa koncentračný pomer peroxidu vodíka a železnatej soli blíži jednej, tým viac je Fentonove činidlo silnejším oxidačným činidlom. Ako  $\text{Fe}^{2+}$  soli sa najčastejšie používajú  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Mohrova sol). Čas potrebný na účinnú degradáciu znečistení alebo účinné odfarenie je potrebné pre každú odpadovú vodu stanoviť experimentálne. Najčastejšie sa pohybuje v rozmedzí 1–2 h. Z hľadiska charakteru znečistenia je dôležité zvážiť postup praktického čistenia, ako je tomu napríklad v prípade odpadových vôd z farbenia tkanív, ktoré sa vyznačujú vysokou mineralizáciou, vysokým obsahom organického znečistenia a farbív. Vhodnou predúpravou vysoko znečistenej vody pred vlastnou Fentonovou reakciou je koagulácia, ktorou sa zníži vysoká východusková hodnota CHSK a často aj farebnosť. Následnou oxidáciou takto predupravenej odpadovej vody Fentonovou reakciou a biologickým dočistením sa väčšinou dosiahnu už požadované finálne parametre pre vyčistenú vodu. Veľmi výhodnou praktickou aplikáciou je využitie tzv. koagulácie indukovanej Fentonovou reakciou. Ide o experimentálny postup, kedy sa vo finálnom kroku uskutoční neutralizácia za vytvorenia objemnej zrazeniny hydroxidu železitého. Charakter vzniknutých kalových flokúl a tým aj rýchlosť sedimentácie je možné ďalej zlepšiť prídavkom koagulantu a flokulantu. V našich experimentoch sa nám ako veľmi dobré koagulačné činidlo osvedčil polyalumíniumchlorid (PAC) [7,8].

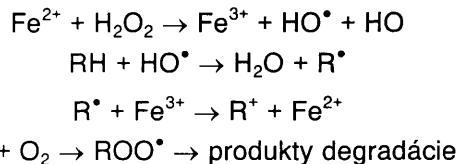
Prednostou Fentonovej reakcie pre praktické použitie je aj technologická nenáročnosť potrebného zariadenia. Klasickú Fentonovu reakciu môžeme totiž aplikovať v daných technologických zariadeniach, napríklad do transportného potrubia odpadovej vody je možné

dávkovať potrebné množstvá  $\text{Fe}^{2+}$  soli a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Z ekonomickejho hľadiska patrí Fentonova reakcia k najlacnejším AOTs čistiacim technológiám. Využitie Fentonovho činidla na čistenie prírodných a odpadových vód je výhodné oproti iným postupom aj v tom, že použité chemikálie nezačajú systém a rozkladajú sa na neškodné látky. Praktické skúsenosti získané pri čistení modelových ako aj reálnych odpadových vód Fentonovou a foto-Fentonovou reakciou a ich modifikáciami sú ďalej ilustrované vybranými príkladmi z tejto oblasti použitia AOTs technológií.

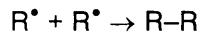
Čistenie odpadových vód farbiarskeho a textilného priemyslu patrí k náročným problémom technologickej úpravy odpadových vód. Praktické použitie Fentonovej reakcie na čistenie farebných odpadových vód spočíva v dvoch základných procesoch a to:

- redoxnom odfarbovaní systémom generujúcim  $\text{HO}^\bullet$  radikály,
- koagulácií (spoluzrážaní) vyvolanej hydroxokomplexami železitých katiónov.

Pokiaľ ide o redoxné odfarbovanie je tento proces spojený s komplexom redoxných reakcií sprevádzajúcich vlastnú Fentonovu reakciu. Z praxe je známe, že peroxid vodíka a železnaté katióny sú zvyčajne omnoho stálejšie v kyslom prostredí. Ak však k tomuto systému pridáme organický substrát (RH), začnú prebiehať nasledujúce reakcie [9]:



Hydroxylový radikál atakuje organický substrát RH podobne ako nenasýtenú molekulu farbiva. Takýmto spôsobom je potom chromofór alebo chromogén molekuly farbiva degradovaný a odfarbovaný. Vedľa týchto reakcií sa uplatňuje aj dimerizácia vytvoreného radikálu  $\text{R}^\bullet$ :

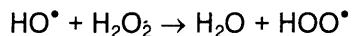


Dimerizácia je veľkou výhodou uvedenej metódy, na ktorú organické molekuly farbiva sú týmto spôsobom odstraňované z odpadových vód s podstatne vyššou účinnosťou.

Jednou z prvých prác, ktorá sa podrobne zaoberala odfarbovaním farebných odpadových vód s využitím Fentonovej reakcie je obsiahla práca Kua [10]. V tejto práci boli študované modelové a reálne farebné odpadové vody. Modelové vody sa skladali z 5 rôznych typov farbív s koncentráciou  $300 \text{ mg.l}^{-1}$  a to:

1. reaktívne farbivá: Red 141, Blue 71 a Blue 172,
2. disperzné farbivá: Red 60, Blue 139 a Dispersol Black D-2B,
3. priame farbivá: Blue 86, Violet 47 a Black 112,
4. bázické farbivá: Blue 3, Violet 7 a Red 18 : 1,
5. kyslé farbivá: Blue 264, Red 337 a Yellow 222.

Všetky simulované odpadové vody okrem prvej skupiny obsahovali  $2,5 \text{ g.l}^{-1}$  síranu sodného. Odpadové vody prvej skupiny obsahovali  $8 \text{ g.l}^{-1}$  síranu sodného a  $4 \text{ g.l}^{-1}$  uhličitanu sodného. Táto práca predstavuje jednu z dosiaľ najdôležitejších prác využitia Fentonovej reakcie na čistenie vód, na ktorú v nej boli určené rozhodujúce parametre optimálneho priebehu Fentonovej reakcie a to pH = 3,5, vplyv teploty, potrebný efektívny čas reakcie a najmä potrebné dávky Fentonového činidla v závislosti od typu farbiva. Podobne ako v našom laboratóriu, aj v iných prácach autori vychádzali práve z tejto práce [10]. Už v tejto práci autor zdôraznil výhodnú ekonomickú stránku použitej metódy, čo sa ďalším výskumom len potvrdilo. Účinnosť a efektívnosť v práci [10] nájdených parametrov autor potvrdil aj pri čistení reálnych farebných odpadových vód, kedy pre jednotlivé uvedené typy farbív bola priemerná hodnota odstráennej chemickej spotreby kyslíka (CHSK) 90 % a priemernej hodnote účinnosti odfarbenia vyššia ako 97 %. Uvedená práca určitým spôsobom odštartovala dnes už veľmi široký výskum použitia Fentonovej reakcie na čistenie odpadových vód a to najmä v krajinách, kde sú farebné odpadové vody produkované v značných množstvach (Čína, Taiwan, Turecko, Hongkong, Kórea a iné krajin). Ďalší výskum tejto oblasti priniesol podstatne zlepšenia niektorých v práci [10] uvedených postupov. Takisto prácou, ktorá dobre tieto pokroky dokresľuje, je práca zaoberajúca sa použitím Fentonovej reakcie na čistenie odpadových vód zo šlichtovania a odšlichtovania [11]. V tejto práci bol dosiahnutý pokrok vo viacerých smeroch. Podobne ako v iných prácach, bolo ako optimálne potvrdené pH = 3. Veľmi dôležitým záverom bolo aj zistenie optimálnej teploty Fentonovej reakcie  $30^\circ\text{C}$  a optimálneho času reakcie 1 h. Podstatným zlepšením bola aplikácia polyalumíniumchloridu (PAC) ako koagulačného činidla a polyméru ako flokulačného činidla vo finálnom kroku procesu čistenia. Autori [11] použili tento postup. Po ukončení Fentonovej reakcie upravili pH na hodnotu 7–10. K vzniknutej zrazenine potom za intenzívneho miešania pridali PAC ( $100 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a polymér ( $1\text{--}2 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Týmto postupom sa vytvorila veľké flokule s dobrou sedimentačnou schopnosťou, čím sa čas, potrebný na sedimentáciu skrátil z hodín (až 24 h) na minúty. V tejto práci sa autori zaoberali tiež problémom použitého koncentračného pomeru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ . Chybou mnohých prác býva totiž veľká hodnota tohto pomeru, napríklad 20–100. V takom prípade sa potom uplatňuje reakcia hydroxylového radikálu s peroxidom vodíka ako reakcia hlavná:



Peroxid vodíka sa rozkladá a odčerpávajú sa reaktívne hydroxylové radikály a tým sa významne zníži účinnosť celého procesu. Túto skutočnosť môžeme potvrdiť nasledujúcim príkladom [12]. Autori [12] zmiešali roztok  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  a  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  so zriedenými roztokmi metyloranže, kedy sa farebné roztoky ľahko

a rýchlo odfarbili. So zvyšujúcou sa koncentráciou  $H_2O_2$  sa účinnosť odfarbenia znižovala, až v prípade koncentrácie 1 mol. $l^{-1}$   $H_2O_2$  sa roztok neodfarbil vôbec. Na strane druhej je ale známe, že ak je koncentrácia  $Fe^{2+}$  väčšia ako  $H_2O_2$ , vykazuje takáto sústava silné oxidačné účinky [13].

Iným experimentálnym problémom je aj skutočnosť, či sa celková oxidačná účinnosť systému zvýší, ak FR uskutočníme vo viacerých krokoch za sebou, t.j. postupným pridávaním potrebných chemikalií. Napríklad autori [11] overovali tento problém tak, že v jednostupňovom usporiadani použili pomer  $H_2O_2/FeSO_4 = 1000/400$  mg. $l^{-1}$  a pri dvojstupňovom usporiadani zvolili také pomery, ktoré spolu dajú koncentrácie v jednostupňovom usporiadani, t.j. v prvom stupni použili pomer 100/300 a v druhom stupni pomer 900/100. Zo získaných výsledkov vyplynulo, že dvojstupňové usporiadanie viedlo len k malému zvýšeniu účinnosti systému. To ale neznamená, že postupné pridávanie nemôže viesť k podstatne lepším výsledkom ako jednostupňové. Jednotlivé dávky chemikalií je potrebné rozdeliť na menšie a pridávať ich počas celého experimentu tak, aby bola zaistená kontinuálna produkcia hydroxylových radikálov.

Kedže odpadové vody z textilného a farbiarskeho priemyslu majú vysoké organické znečistenie (vysoká počiatočná hodnota CHSK) a sú farebné, bolo potrebné riešiť aj problém ich predúpravy a navrhnuť technologické usporiadanie procesu čistenia. Kontinuálny systém pracujúci na princípe FR je opísaný v práci [14]. Tento kontinuálne pracujúci systém pozostáva v prvom kroku z chemickej koagulácie (PAC + polymér) s následnou sedimentáciou vzniknutého kalu. Po úprave vody na pH = 3 je potom v ďalšom stupni voda čistená FR spojenou s koaguláciou (PAC + polymér) s následnou sedimentáciou kalu. Takto upravená voda sa potom čistí na biologickom stupni s aktivovaným kalom. Celý proces čistenia bol hodnotený aj po ekonomickej stránke a náklady spojené s vyčistením 1 tony vody predstavovali 0,403 dolára. To je oproti konvenčným spôsobom čistenia asi o 10 % menej a súčasne kvalita vyčistenej vody bola podstatne lepšia.

Zaujímavým zlepšením, najmä pre kontinuálne systémy, je použitie elektro-Fentonovej a fotoelektro-Fentonovej reakcie [15,16]. V prípade elektro-Fentonovej reakcie je  $H_2O_2$  produkovaný *in situ* na katóde, ku ktorej je kontinuálne privádzaný kyslík pri pH ~ 3, kedy peroxid vodíka vzniká podľa schémy  $O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} \rightarrow HOO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$ . Ožiarrením tohto systému UV svetlom vzniká účinnejšia fotoelektro-Fentonova reakcia. V tomto systéme sa paralelne uplatní klasická FR a foto-Fentonova reakcia. Najvyššej degradačnej účinnosti sa dosiahlo pri použití ferrioxalátového systému [16]. Autori [17] využili elektro-Fentonovu reakciu v kontinuálnom usporiadani na čistenie textilných odpadových vód a v už uvedenej práci [14] na čistenie priesakových vód zo skládok odpadu.

Vedľa textilných odpadových vód [18,19] sa v súčasnosti FR úspešne uplatňuje na čistenie rôznych typov

odpadových vód, akými sú napríklad posledne menované priesakové vody. Tak napríklad v práci [20] je opísané dvojstupňové čistenie priesakovej vody zo skládky tuhého odpadu, ktorá sa vyznačovala vysokým obsahom organického znečistenia. Uvedená priesaková voda mala východiskovú hodnotu CHSK = 15 700 mg. $l^{-1}$  a N-NH<sub>3</sub> = 2 300 mg. $l^{-1}$ . V prvom stupni bola táto voda čistená biologicky na UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktore pri 37 °C, kedy v priebehu 6,6 dní bola CHSK odstránená na 89–91 %. Odtok z UASB reaktora mal hodnotu CHSK = 1 500 mg. $l^{-1}$  a bol potom v druhom stupni čistený Fentonovou reakciou. V tomto stupni bola CHSK odstránená na 70 %. Ako optimálne podmienky FR autori uvádzajú pH = 4–6, koncentráciu  $Fe^{2+} = 300$  mg. $l^{-1}$  a  $H_2O_2 = 200$  mg. $l^{-1}$ . Finálna hodnota CHSK na odtoku bola 447 mg. $l^{-1}$  a teda celková účinnosť odstránenia CHSK bola 97 %. Tento príklad predstavuje skôr opačný a riedko používaný postup. Biologický stupeň v tomto prípade hrá úlohu predúpravy vody s vysokou vstupnou hodnotou CHSK pred vlastnou aplikáciou Fentonovej reakcie.

Ďalším príkladom [21] je priesaková voda zo skládky odpadov charakterizovaná východiskovými hodnotami CHSK = 1 500 mg. $l^{-1}$ , BSK<sub>5</sub> = 30 mg. $l^{-1}$ , N-NH<sub>3</sub> = 1 300 mg. $l^{-1}$  a Cl<sup>-</sup> = 4 500 mg. $l^{-1}$ . Táto biologicky rezistentná voda bola čistená Fentonovou reakciou. V práci bolo použité pH v rozsahu 2,5–4 a bolo zistené, že  $FeSO_4$  v množstve vyššom ako 500 mg. $l^{-1}$  nevedie už k zvýšeniu odstránenej CHSK. Zistilo sa ďalej, že využitie  $H_2O_2$  na odstránenie CHSK bolo iba 45 % a že 25 % odstránenej CHSK sa uskutočnilo koaguláciou. Ďalšie zlepšenie uvedeného procesu čistenia priesakových vód zo skládok zdravotného materiálu je opísané v práci [22]. V tejto práci bola použitá recyklácia kalu vznikajúceho pri Fentonovej oxidácii a jeho použitie pri koagulácii na vstupe. Autori zistili, že použitím tohto postupu sa zvýšila hodnota odstránenej CHSK o 9 % a množstvo výsledného kalu sa zredukovalo na ≤ 50 %. Podobne aj potreba koagulačného činidla sa znížila na 50 %. Zaujímavým zistením práce bola aj skutočnosť, že postupným pridávaním reagentov ( $H_2O_2$ ,  $FeSO_4$ ) sa zvýšila hodnota odstránenej CHSK o 5 % a že došlo k 25 % zmenšeniu spotreby chemikálií [22].

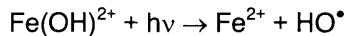
Fentonova reakcia sa používa najmä na degradáciu biologicky nerozložiteľných alebo ľahko rozložiteľných polutantov. Do tejto skupiny patrí aj povrchovo aktívne látky (tenzidy a detergenty) [23,24]. Napríklad v práci [24] je opísané použitie FR na degradáciu dvoch rôznych alkylbenzén sulfonátov. Použitá koncentrácia tenzidov bola 10 mg. $l^{-1}$ , čo predstavuje limitnú hodnotu znečistenia povrchových vód, nakoľko pri tejto a vysšej koncentrácií už dochádza k peneniu. Na degradáciu boli použité ako optimálne tieto podmienky: koncentrácia  $FeSO_4$  90 mg. $l^{-1}$ ,  $H_2O_2$  60 mg. $l^{-1}$ , reakčný čas 50 minút a pH = 3. Za uvedených podmienok boli tenzidy odstránené s účinnosťou vyššou ako 95 %. Môlový pomer  $H_2O_2/FeSO_4 = 3,26$  poukazuje na silné oxi-

dačné účinky Fentonového činidla. Tento príklad predstavuje práve prípad nízkej koncentračnej záťaže ľažko odbúratelných polutantov.

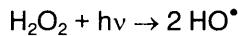
Fentonova reakcia je v súčasnosti používaná na čistenie vód stále viac. Vzrastajúci trend použitia je odrazom skutočnosti, že Fentonova reakcia vykazuje značné degradačné schopnosti a súčasne patrí k ekonomickej najmenej náročnej čistiacim procesom.

## 2. Foto-Fentonova reakcia

Foto-Fentonova reakcia (FFR) a jej modifikácie patrí k významným AOTs systémom najmä v krajinách s dostatočným slnečným žiareniom [25,26]. Pri klasickej FR sú  $\text{Fe}^{2+}$  katióny oxidované nevratne na  $\text{Fe}^{3+}$ , zatiaľ čo v prípade FFR vedľa klasickej FR beží paralelne aj fotoredukcia  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  za produkcie hydroxylového radikálu. Pri fotochemickej degradácii beží aj priama fotodegradácia vlastného polutantu a fotolýza  $\text{H}_2\text{O}_2$  na 2 hydroxylové radikály:



Polutant + hv → produkty fotodegradácie



Preto patrí FFR a jej modifikácie k najúčinnejším AOTs degradačným systémom. Túto skutočnosť a súčasné aplikáčne možnosti FFR sú ďalej ilustrované vybranými príkladmi jej praktického použitia.

Najčastejším prípadom použitia foto-Fentonovej reakcie je degradácia prioritných polutantov vody, akým je napríklad 4-chlórfenol (4-CF). V práci [27] autori porovnávali účinnosť klasickej FR s FFR. Všetky experimenty sa uskutočnili pri pH = 3,5, s nadbytkom  $\text{H}_2\text{O}_2$  a katalytickým množstvom železa. Typická koncentrácia 4-CF bola 10 mmol.l<sup>-1</sup>,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 mmol.l<sup>-1</sup> a  $\text{Fe}^{2+}$  0,005 mmol.l<sup>-1</sup>. Ako zdroj žiarenia bola použitá strednotlaková ortuťová výbojka (320–400 nm). Z výsledkov práce vyplýva, že FFR viedla k podstatne rýchlejšej degradácii 4-CF v porovnaní s FR. Túto rýchlosť vo významnej miere ovplyňovala použitá koncentrácia  $\text{Fe}^{2+}$ , kedy zvýšenie z 0,005 mmol.l<sup>-1</sup> na 0,3 mmol.l<sup>-1</sup> viedlo k významnému zvýšeniu degradácie východiskového 4-CF, ale aj vznikajúcich intermediátov, nakoľko produkcia  $\text{HO}^\bullet$  radikálov bola až o 2 poriadky vyššia. Z porovnania so systémom  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  vyplynulo, že katalýza  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  je rozhodujúca pre vyššiu produkciu  $\text{HO}^\bullet$  radikálov.

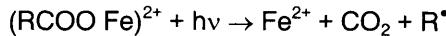
Podobne aj v práci [28] bol 4-CF degradovaný FFR a systémom  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . V práci bolo zistené, že FFR v porovnaní s  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  systémom vykazovala 5–9 krát vyššiu oxidačnú rýchlosť. Ako optimálne podmienky pre systém  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  boli nájdené pH = 3, koncentrácia  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,03 mol.l<sup>-1</sup> a  $\text{Fe}^{2+}$  0,001 mol.l<sup>-1</sup>. Pre systém  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$  bola optimálna koncentrácia  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,01 mol.l<sup>-1</sup> a  $\text{Fe}^{3+}$  0,004 mol.l<sup>-1</sup>. Maximálna produkcia  $\text{Cl}^-$  aniónov ako produktu degradácie bola dosiahnutá v prípade FFR už v priebehu niekoľkých minút. Pri po-

rovnaní so systémom  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  boli energetické náklady v prípade FFR nižšie o 73–83 %.

Ďalšou oblasťou využitia FFR je degradácia rôznych pesticídov a podobných prípravkov. V práci [29] porovnával Pignatello účinnosť degradácie 2,4-dichlórfenoxyoctovej kyseliny (2,4-D) a 2,4,5-trichlórfenoxyoctovej kyseliny (2,4,5-T) pomocou FR a FFR. Dechlorácia 0,1 mmol.l<sup>-1</sup> roztoku herbicídu prebiehala rýchlo a kvantitatívne. Mineralizácia na  $\text{CO}_2$  sa pohybovala v rozsahu 40–70 % v závislosti od použitej koncentrácie  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10–500 mmol.l<sup>-1</sup>). Za použitia môlového pomeru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{herbicíd} = 5$  prebehla pomocou FFR úplná mineralizácia za menej ako 2 h. Zo stechiometrických štúdií ďalej vyplýva, že v priebehu reakcií sa spotrebúva vzdušný kyslík (čo potvrzuje radikálový priebeh reakcie, kyslík sa spotrebúva najmä v reakcii radikálu  $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\bullet$  ako aj v iných reakciach s rôznymi radikálmi).

FFR významne ovplyvňuje prítomnosť rôznych minerálnych solí, ako sú napríklad chloridy a sírany, s ktorými hydroxylový radikál reaguje a tým sa znižuje oxidačná sila voči degradovanému polutantu. V prípade chloridov môžu hydroxylové radikály  $\text{Cl}^-$  oxidovať až na chlór cez  $\text{Cl}^\bullet$  radikál, ktorý môže viesť k chlorácii organických polutantov za vzniku rôznych chlórovaných derivátov, ktoré môžu byť toxickejšie ako boli východiskové polutanty (napríklad degradáciou aromatických uhlvodíkov vznikajú rôzne chlórfenoly). Všeobecne oxidačnou degradáciou organických polutantov v prítomnosti chloridov vznikajú rôzne organické halogénderivaty.

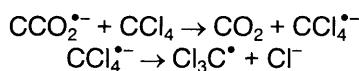
V práci [30] bola zistená významná úloha komplexácie  $\text{Fe}^{3+}$  s karboxylovými kyselinami, ktoré pri degradácii organických polutantov FFR predstavujú časté intermediáty. V prípade 2,4-D bola identifikovaná ako jeden z takýchto intermediátov kyselina šťaveľová. Mineralizácia organických polutantov je spojená s dekarboxylačnými reakciami. Bolo zistené, že dekarboxylačné reakcie sú spojené s jednoelektrónovou redukciou komplexovaného  $\text{Fe}^{3+}$  na  $\text{Fe}^{2+}$  takto:



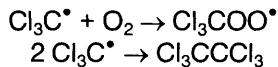
Z porovnania reakcií uskutočnených v dusíkovej atmosfére a v prítomnosti kyslíka jasne vyplýnula väčšia degradáčná rýchlosť v prítomnosti kyslíka. To znova potvrdilo radikálový priebeh degradácie 2,4-D a významný príspevok  $\text{O}_2$  (vzdušného alebo čistého) k procesu degradácie. Tu je potrebné si uvedomiť dôležitosť prebulávania čistenej vody vzduchom pri praktickom čistení pomocou FR a FFR a samozrejme aj vplyv teploty (s vyššou teplotou súčasne rastie rýchlosť reakcie, ale klešá rozpustnosť kyslíka).

V ďalšej práci použil Pignatello a Sun [31] FFR na degradáciu herbicídu metolachloru a insekticídu metyl parathionu. Ich úsilie vyústilo k použitiu zatiaľ najlepszej modifikácie FFR komplexácie  $\text{Fe}^{3+}$  s kyselinou šťaveľovou (ferrioxalátový oxidačný systém) [32]. Táto práca spolu s patentom [33] predstavujú dôležitý medzník nielen pri použití FFR, ale aj v rámci AOTs systémov

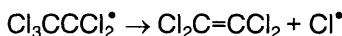
vôbec. Už výsledky práce [32] jasne dokumentujú možnosti, ktoré poskytuje oxidačný systém  $H_2O_2$ /ferrioxalát/UV. V tomto systéme okrem FFR prebiehajú aj reakcie spojené s jednoelektrónovým prenosom (vznik radikálových aniónov  $C_2O_4^{2-}$  a  $CO_2^{2-}$ ), ktoré významne rozširujú degradačné schopnosti reakcie. Tak napríklad týmto systémom autori [32] degradovali aj perhalogénované uhľovodíky  $CCl_4$  a  $Cl_3CCl_3$  o ktorých je známe, že nereaguju s  $HO^{\bullet}$  radikálmi. Princíp reakcie ukážeme na prípade degradácie  $CCl_4$ . Pri foto-redukci šťavelanu železitého vzniká  $Fe^{2+}$  ako produkt fotoredukcie a radikálové anióny  $C_2O_4^{2-}$  resp.  $CO_2^{2-}$ . Tieto radikály sú schopné prenášať elektrón dalej. Napríklad  $CCl_4$ , ako silný elektrónový akceptór, sa takto redukuje na nestabilný radikálový anión  $CCl_4^{2-}$ , ktorý sa rozkladá takto:



Vzniknutý radikál  $Cl_3C^{\bullet}$  potom reaguje s kyslíkom oxidačnou reakciou alebo reakciou dimerizačnou:



Radikál  $Cl_3COO^{\bullet}$  reaguje ďalej za vzniku  $Cl_3C-O^{\bullet}$  radikálu, ktorý sa stabilizuje po odštiepení  $Cl^-$  radikálu za vzniku fosgénu ( $Cl_2C=O$ ). Fosgén sa hydrolyzuje a vzniká kyselina mravčia a HCl. Hexachlóretán, ako perhalogénovaný uhľovodík, reaguje tým istým mechanizmom s  $CO_2^{2-}$  za vzniku  $Cl_3CCl_2^{\bullet}$  radikálu, ktorý sa ďalej rozkladá na tetrachlóretylén:



Tetrachlóretylén už ale reaguje s  $HO^{\bullet}$  radikálom produkovaným FFR a je tak degradovaný ďalej. V práci [32] bolo dokázané, že  $CO_2^{2-}$  a nie  $C_2O_4^{2-}$  pôsobí ako jednoelektrónové redukčné činidlo, dokonca aj vo FLR s  $H_2O_2$ :



Táto reakcia prebieha s rýchlosťou konštantou  $k = 7,3 \times 10^5 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [34].

FFR bola použitá vo veľkom počte ďalších reakcií pri degradácii 2-merkaptobenziazolu [35], pesticídov [36], pentachlófenolu [37,38] a mnohých iných prioritných polutantov hydrosféry. V posledne menovanej práci [38] autori zistili, že aj komplexácia  $Fe^{3+}$  s humínovými kyselinami (HK) má podobný efekt na priebeh FFR ako kyselina šťavelová. Pri porovnaní systémov  $H_2O_2/Fe^{3+}/UV$  a  $H_2O_2/Fe^{3+}/HK/UV$  zistili, že za ináč rovnakých podmienok sa prvým systémom degradovalo 40 % pentachlófenolu, zatiaľ čo druhým systémom viac ako 90 %. Navyše prvým systémom bol produkovaný ako vedľajší derivát vysoko toxickej oktachlórbenzo-p-dioxín, čo v prípade druhého systému pozorované nebolo. Systém  $H_2O_2$ /ferrioxalát/UV bol použitý na čistenie reálnych odpadových vôd [39], na degradáciu kyseliny dichlóroocto-

vej a 2,4-dichlórfenolu za použitia slnečného žiarenia [40] a na čistenie priesakových vôd zo skládok odpadu [41]. V práci [41] autori potvrdili významnú úlohu, ktorú v týchto systémoch zohráva kyslík. Navyše použitie vzduchu alebo kyslíka významne znižuje spotrebu  $H_2O_2$  a tým aj náklady na čistenie. Optimálne podmienky degradácie boli dosiahnuté pri koncentrácií  $Fe^{2+} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $pH = 3$  a mólovom pomere CHSK :  $H_2O_2 = 1 : 1$ . Pri objemovom zaťažení  $0,6 \text{ kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$  bola CHSK odstránená za uvedených podmienok na 70 %.

V práci [39] boli čistené FFR a jej rôznymi modifikáciami reálne odpadové vody rozdielneho zloženia. Znova sa ferrioxalátový systém ukázal ako 2-7 krát účinnejší v porovnaní so systémami  $H_2O_2/UV$  a  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV-vis$ . Príklad 1 predstavuje prevádzkovú znečistenú vodu s východiskovou alkalitou  $\sim 400 \text{ mg.l}^{-1}$ , CHSK =  $150 \text{ mg.l}^{-1}$ , s obsahom chloridov  $570 \text{ mg.l}^{-1}$  a chlórbenzénu  $150 \text{ mg.l}^{-1}$ , ktorá bola čistená pri  $pH = 2,8$  za použitia koncentrácií  $H_2O_2$   $300 \text{ mg.l}^{-1}$ ,  $Fe^{2+}$   $20 \text{ mg.l}^{-1}$  a kyseliny šťavelovej  $276 \text{ mg.l}^{-1}$ . Ako zdroj žiarenia bola použitá strednotlaková ortuťová výbojka (1 kW). Účinnosť degradačného procesu autori [39] hodnotili na základe energetických nárokov (kWh) na zlepšenie čistenej vody o 1 poriadok. Z hodnotených systémov bol ferrioxalátový systém podstatne účinnejší pre degradáciu sledovaného polutantu chlórbenzénu. Podobne aj v príklade 2 išlo o vodu znečistenú benzénom, toluénom a xylénnim s CHSK =  $1\ 000 \text{ mg.l}^{-1}$ , silno absorbujúcej v UV a blízkej UV oblasti. Voda obsahovala aj veľké množstvo suspendovaných látok. V tomto prípade bol ferrioxalátový systém jediný použiteľný. Tretím príkladom je odpadová voda obsahujúca  $500 \text{ mg.l}^{-1}$  1,4-dioxánu, mydlo a ďalšie polutanty s CHSK =  $1\ 500 \text{ mg.l}^{-1}$ . Išlo o zakalenú bielo opalizujúcu vodu. Aj v tomto prípade pri čistení na požadovanú hodnotu koncentrácie dioxánu  $< 0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  a TOC  $< 50 \text{ mg.l}^{-1}$  bol ferrioxalátový systém 2 krát účinnejší ako uvedené systémy. Z uvedených príkladov z práce [39] presvedčivo vyplýva, že systém  $H_2O_2/Fe^{3+}/KŠ/UV-vis$  patrí skutočne k najúčinnejším fotodegradačným systémom.

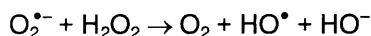
Významnou aplikáciou FFR je využitie slnečného žiarenia (SŽ) ako zdroja žiarivej energie. Príkladom tohto typu je práca [42], v ktorej autori využili systém  $H_2O_2/Fe^{3+}/UV-vis$  (SŽ) na čistenie znečistenej studničnej vody. Ide o typ nízkeho koncentračného znečistenia persistentnými polutantmi ako sú napríklad rôzne alifatické a aromatické halogénderiváty (trichlóretylén, tetrachlóretylén, 1,2-dichlóretán, 1,1,1-trichlóretán, 1,1,2-trichlóretán, tetrachlórmetylán, trichlórbenzén), rôzne typy herbicídov a niekoľko skupín priemyselných organických zlúčenín. Po použití degradačného systému  $H_2O_2/Fe^{3+}/UV-vis$  (SŽ) bola po 3,5 h expozícii väčšina polutantov degradovaná na výslednú koncentráciu menšiu ako 0,1 ppb. V tomto prípade bola použitá východisková koncentrácia  $Fe^{2+}$   $0,3 \text{ mmol.l}^{-1}$  a  $H_2O_2$   $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Ako ľažko degradateľné sa ukázali vyššie mastné kyseliny, ich deriváty a estery kyseliny ftalovej.

Tak napríklad trichlóretýlen ( $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ) s  $c_0 = 1\ 900$  ppb bol po 3,5 h degradovaný na  $c = 160$  ppb, po 15 h na  $c = 4$  ppb a po 75 h ožarovania slnečným žiareniom bola jeho výsledná koncentrácia 1 ppb. Podobne koncentrácia tetrachlóretýlu ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) s  $c_0 = 2\ 400$  ppb sa po 3,5 h znížila na 160 ppb, po 15 h na 4 ppb a po 75 h na 1 ppb. Z triazínových herbicídov išlo najmä o atrazín, ktorého koncentrácia  $c_0 = 43$  ppb sa znížila po užitími uvedeného fotodegradačného systému na 8,5 ppb po 3,5 h ožarovania, 4 ppb po 15 h ožarovania a 0 ppb po 75 h ožarovania.

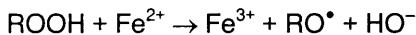
Z vyššie uvedených príkladov jasne vyplýva, že analogické systémy významne prispievajú aj pri samočistiacich procesoch v prírodných vodách.

### 3. Modifikovaná Fentonova reakcia

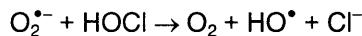
Oxidačné reakcie podobné Fentonovej reakcii (FLR) môžeme približne rozdeliť na 3 skupiny. V prvej skupine reaguje peroxid vodíka FLR reakciou s inými katiónmi než je  $\text{Fe}^{2+}$  (napr.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ) resp. s inými donormi elektróna, napríklad s  $\text{O}_2^\bullet-$  (Haberova Weissova reakcia):



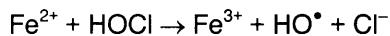
Do druhej skupiny môžeme zaradiť iné „peroxydy“ než je  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{ROOH}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{ONOOH}$ ), ktoré reagujú FLR reakciou za vzniku  $\text{HO}^\bullet$  radikálu:



Do tretej skupiny, ktorá predstavuje významnú časť fentonovskej chémie, potom patrí reakcie analogické FR, pri ktorých je generovaný hydroxylový radikál. Takoúto reakciou je napríklad reakcia  $\text{O}_2^\bullet-$  s kyselinou chlórrou, ktorá patrí k významným biologickým reakciám:



K dôležitým FLR reakciám patrí reakcia  $\text{Fe}^{2+}$  s kyselinou chlórrou, ktorá predstavuje v biologických systémoch jednu zo základných obranných reakcií:



Bolo zistené, že  $\text{Fe}^{2+}$  viazané do komplexu, reaguje s  $\text{HOCl}$  až o 3 poriadky rýchlejšie ako s  $\text{H}_2\text{O}_2$  [43]. Uvedené skutočnosti nás priviedli k praktickému odskúšaniu systémov  $\text{Fe}^{2+}/\text{HOCl}$  a  $\text{Fe}^{2+}/\text{HOCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  pri čistení farebných vód [8]. Napriek skutočnosti, že systém  $\text{ClO}^-/\text{HOCl}$  s  $\text{H}_2\text{O}_2$  produkuje singletový kyslík ( ${}^1\text{O}_2$ ) ako silné oxidačné činidlo, laboratórne experimenty ukázali, že najlepšie degradačné účinky je možné dosiahnuť len za použitia katalytického množstva  $\text{Fe}^{2+}$  solí [8].

Ďalším potenciálnym FLR systémom je systém  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ONOOH}/\text{Fe}^{2+}$ , ktorý v porovnaní so systémom klasickej FR vykazoval lepšie degradačné účinky. Vzhľadom k riziku vzniku nitroaromatických zlúčenín je výhodné tento systém použiť na degradáciu rôznych alkánov resp. cykloalkánov (napr. cyklohexanón).

V súčasnosti k najviac študovaným FLR systémom patrí systém  $\text{Cu}^+/\text{H}_2\text{O}_2$  a prakticky všetky FLR reakcie, v ktorých je  $\text{Fe}^{2+}$  nahradené  $\text{Cu}^+$ .

### 4. Záver

Z uvedených príkladov použitia Fentonovej reakcie, foto-Fentonovej reakcie a FLR reakcií jasne vyplýva, že tieto systémy majú značné praktické možnosti využitia pri čistení odpadových vód a to predovšetkým takých typov, ktoré sa klasickými biologickými metódami čistenia nedajú čistiť. Ide najmä o farebné odpadové vody z textilného priemyslu, ďalej o vody znečistené rôznymi povrchovo aktívnymi látkami, ale tiež o vody vodárenské, znečistené nízkymi koncentráciami vysoko-toxickej polutantov (chlórované uhlvodíky, pesticídy). Pri praktickej aplikácii FR je potrebné si vždy uvedomiť, o aký typ znečistenia ide, aká je jeho koncentrácia resp. aké sú vstupné parametre čistenej vody (CHSK, BSK5, TOC prípadne iné) a samozrejme, aké sú požiadavky na finálne parametre vyčistenej vody. Podľa toho je potom potrebné zvoliť nie len použitú metódu čistenia, ale aj dostatočné koncentrácie potrebných chemikálií, vhodne voliť pomer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  resp.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CHSK}$  atď. Je dôležité zdôrazniť, že uvedené metódy nie sú univerzálné, a že optimálne množstvá chemikálií, reálny čas čistenia, prípadne použitie predúpravy pred vlastnou Fentonovou reakciou sa musí pre každý typ odpadovej vody overiť a stanoviť pomocou laboratórnych experimentov. Len takto získané parametre vedú k úspešnému čisteniu aj v prevádzkovou merítke. Táto skutočnosť sa nám potvrdila pri čistení šampónových odpadových vód a odpadových vód z výroby telových mliek v závode de Miclén (Levice), nakoľko finálne parametre po chemickom stupni čistenia na ČOV, ktorý na čistenie využíva Fentonovu reakciu, boli ešte lepšie ako výsledky získaňe v laboratórnych podmienkach [44]. Z uvedených príkladov ako aj z našich skúseností vyplýva, že Fentonova reakcia patrí k najúčinnejším AOTs čistiacim postupom a pritom je ekonomicky najmenej náročná.

### Literatúra

- [1] Malý J., Malá J.: Chemie a technologie vody. Noel 2000, Brno 1996.
- [2] Vogepohl A., Geisen S.-U. (ed.): Oxidation technologies for water and wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 35(4), 1–363 (1997)
- [3] Prousek J.: *Chem. Listy* 90, 229–237 (1996)
- [4] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.: *Chem. Rev.* 93, 671–698 (1993)
- [5] Prousek J.: *Chem. Listy* 90, 307–315 (1996)
- [6] Prousek J.: *Chem. Listy* 89, 11–21 (1995)
- [7] Prousek J., Ďurišková I.: *Chem. Listy* 92, 218–220 (1998)
- [8] Prousek J., Dömöterová J.: *Chem. Listy* 94, 331–333 (2000)
- [9] Walling C., Kato S.: *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4275–4281 (1971)
- [10] Kuo W. G.: *Water Res.* 26, 881–886 (1992)

- [11] Lin S. H., Lo C. C.: *Water Res.* 31, 2050–2056 (1997)
- [12] Barb W. G., Baxendale J. H., George P., Hargrave K. R.: *Trans. Faraday Soc.* 47, 462–500 (1951)
- [13] Baxendale J. H., Evans M. G., Park G. S.: *Trans. Faraday Soc.* 42, 155–169 (1946)
- [14] Lin S. H., Peng C. F.: *Environ. Technol.* 16, 693–699 (1995)
- [15] Brill E., Calpe J. C., Casado J.: *Water Res.* 34, 2253–2262 (2000)
- [16] Lin S. H., Chang C. C.: *Water Res.* 34, 4243–4249 (2000)
- [17] Lin S. H., Chen M. L.: *Environ. Technol.* 18, 739–748 (1997)
- [18] Ince N. H., Tezcanli G.: *Water Sci. Technol.* 40, 183–190 (1999)
- [19] Aplin R., Waite T. D.: *Water Sci. Technol.* 42, 345–354 (2000)
- [20] Wang P., Lan I. W. C., Fang H. H. P., Zhou D.: *Environ. Sci. Health, Part A, Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* A 35, 1981–1988 (2000)
- [21] Kang Y. W., Hwang K.-Y.: *Water Res.* 34, 2786–2790 (2000)
- [22] Yoo H.- C., Cho S.- H., Ko S.- O.: *J. Environ. Sci. Health, Part A, Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* A 36, 39–48 (2001)
- [23] Venkatadri R., Peters R.V.: *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10, 107–149 (1993)
- [24] Lin S. H., Lin C. M., Leu H. G.: *Water Res.* 33, 1735–1741 (1999)
- [25] Ruppert G., Bauer R., Heisler G. J.: *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 73, 75–78 (1993)
- [26] Bauer R., Fallmann H.: *Res. Chem. Intermed.* 23, 341–354 (1997)
- [27] Yoon J., Kim S., Lee D. S., Huh J.: *Water Sci. Technol.* 42, 219–224 (2000)
- [28] Ghaly M. Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R.: *Waste Manage. (Oxford)* 21, 41–47 (2001)
- [29] Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* 26, 944–951 (1992)
- [30] Sun Y., Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* 27, 304–310 (1993)
- [31] Pignatello J. J., Sun Y.: *Water Res.* 29, 1837–1844 (1995)
- [32] Huston P. L., Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* 30, 3457–3463 (1996)
- [33] Safarzadeh-Amiri A.: *U. S. Patent No. 5, 266, 214* (1993)
- [34] Kishore K., Moortly P. N., Rao K. N.: *Radiat. Phys. Chem.* 29, 309–313 (1987)
- [35] Andreozzi R., Caprio V., Marotta R.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76, 196–202 (2001)
- [36] Huston P. L., Pignatello J. J.: *Water Res.* 33, 1238–1246 (1999)
- [37] Engwall M. A., Pignatello J. J., Grasso D.: *Water Res.* 33, 1151–1158 (1999)
- [38] Fukushima M., Tatsumi K.: *Environ. Sci. Technol.* 35, 1771–1778 (2001)
- [39] Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R., Cater S. R.: *Water Res.* 31, 787–798 (1997)
- [40] Nogueira R. F. P., Guimaraes J. R.: *Water Res.* 34, 895–901 (2000)
- [41] Kim S.- M., Geissen S.– U., Vogelpohl A.: *Water Sci. Technol.* 35, 239–248 (1997)
- [42] Muszkat L., Halmann M., Raucher D., Bir L.: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 65, 409–417 (1992)
- [43] Candeias L. P., Stratford M. R. L., Wardman P.: *Free Radical Res.* 20, 241–249 (1994)
- [44] Maro L., Prousek J.: „Praktické využitie Fentonovej reakcie na čistenie odpadových vôd v prevádzke“. Seminár „HYDROCHÉMIA 2000“. Bratislava 24.– 25. 5. 2000. Zborník prednášok str. 296–305

# ADHÉZIA POLYESTEROVÝCH KORDOVÝCH TKANÍN PRE APLIKÁCIU V AUTOPLÁŠTOCH

Janypka, P., Reksová, V.

VÚG, Matador, a.s., Púchov

This paper presented results of the effect of the temperature on the adhesion of the textile reinforcing cords, the methods of the evaluation of the adhesion properties of the polyester reinforcing materials and also new surface treatment of the textile reinforcing materials by low temperature nitrogen plasma at atmospheric pressure.

## 1. ÚVOD

V technologickej koncepcii modernej pneumatikárskej výroby majú významnú úlohu technické vlákna a tkаниny, ktoré plnia funkciu výstužných materiálov pre kostru a pätku plášta.

Výstužné materiály rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú funkčné vlastnosti pneumatiky, predovšetkým bezpečnosť a pohodlnosť jazdy a taktiež výrazne vplývajú na životnosť pneumatiky v explootácii.

V súčasnosti sa v gumárenskom priemysle využívajú výstužné materiály na báze

- polyamidových
- polyesterových
- viskózových
- a aramidových kordových tkanín.

Výkonnosť pneumatiky ako heterogénneho systému závisí do značnej miery od súdržnosti jednotlivých častí plášta pneumatiky. Významný podiel v tomto smere zohráva adhézia kord-gumová zmes v jednotlivých vložkách kostry a nárazníka.

Na adhéziu výrazne vplýva teplo vyvinuté pri pohybe vozidla, ktoré je funkciou podmienok za ktorých pneumatika pracuje a vedie k vzrastu teploty pneumatiky. Teplo v pneumatike vzniká predovšetkým cyklickou deformáciou viskoelastických komponentov steny a prispeva k rastu teploty materiálu. K najväčšiemu vývinu tepla dochádza predovšetkým v troch hlavných kritických zónach autoplášta, pätkovej časti, v oblasti ukončenia kostrovej vložky a na okrajoch nárazníkov (osobné radiálne plášte). Teplota pneumatiky ovplyvňuje jej prevádzkové charakteristiky, odolnosť voči oderu a taktiež celkovú životnosť.

Z tohto hľadiska je veľmi dôležité sledovať vplyv teploty pneumatiky na adhézne vlastnosti textilných výstužných materiálov využívaných v gumárenskom priemysle.

Problematike týkajúcej sa vplyvu teploty na adhéziu polyesterových kordových tkanín, následne metódam hodnotenia adhéznych vlastností polyesterových výstužných materiálov a taktiež novej povrchovej úprave textilných výstužných materiálov nízkoteplotnou dusíkovou plazmou pri atmosférickom tlaku je venovaný predložený príspevok.

## 2. TEORETICKÁ ČASŤ

Pod pojmom adhézia môžeme všeobecne rozumieť spojenie vznikajúce medzi dvoma rôznorodými materiálmi. Ak sa však na adhéziu pozeráme z chemického hľadiska ako na výsledok vzájomného pôsobenia adhéziva a substrátu, je nutné vychádzať z predpokladu, že pre vytvorenie pevnej väzby musia obidva dotýkajúce sa materiály obsahovať funkčné skupiny schopné spolupôsobenia.

Priama adhézia gumen k väčšine textilných výstužných materiálov je v podstate slabá. Je to dôsledok rozdielnych vlastností jednotlivých zložiek. Kým tkaniny majú relatívne veľkú pevnosť a nízku ťažnosť, guma má napäk relatívne nízku pevnosť a vysokú ťažnosť. Aby sa eliminoval problém separácie jednotlivých zložiek používa sa v praxi adhezívny systém, ktorý pôsobí ako pojivo medzi kordom a gumou.

V súčasnosti sa na zvýšenie adhézie textilných výstužných materiálov ku gumárenskej zmesi používajú 2 spôsoby úpravy kordov:

**1. Impregnačné systémy.** Pri ich aplikácii sa na povrch textilných materiálov v určitých fázach výroby nanáša adhézna vrstva, ktorá zlepšuje adhéziu ku gume a súčasne splňa uvedené požiadavky:

- rýchla tvorba adhezívnej formy
- veľká odolnosť voči opakovanej namáhaniu
- adaptabilita k rôznym typom kaučukových zmesí
- tepelná odolnosť
- nedegraďačné pôsobenie na vlákno a jeho vlastnosti
- vodné prostredie

Impregnačné kúpele sú najčastejšie vodné roztoky rezorcínol-formaldehydovej (RF) živice, styrén-butadieno-vého kaučuku (SBR) a vinylpyridínového latexu (RFL).

**2. Bezimpregnačné systémy.** Pri tomto spôsobe sa na výstužný materiál nenanáša žiadna adhézna vrstva v procese jeho výroby a úpravy, ale táto sa vytvára až po vulkanizácii pomocou špeciálnych príasad pridávaných do kaučukových zmesí. Sú to látky fenolového typu obsahujúce aldehydové skupiny (napr. rezorcín).

V rámci doktorandského štúdia na Chemickotechnologickej fakulte STU v Bratislave sa zaoberáme vývo-

jom novej povrchovej úpravy textilných výstužných materiálov nízkoteplotnou plazmou pri atmosferickom tlaku v dusíkovej atmosfére. Podstatou povrchovej úpravy je zlepšenie adhézie výstužných materiálov ku gumárenskej zmesi bez impregnácie s RFL roztokom.

Doposiaľ získané a publikované výsledky týkajúce sa zlepšenia adhézie textilných výstužných materiálov ku gumárenskej zmesi povrchovou úpravou nízkoteplotnou dusíkovou plazmou pri atmosferickom tlaku sú súčasťou experimentálnej časti predloženého príspevku.

### 3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### Použité suroviny a materiály

V rámci experimentálnych prác boli hodnotené adhézne vlastnosti komerčných typov polyesterových kordov používaných pre kostrové vložky osobných radiálnych plášťov od dvoch rozdielnych dodávateľov.

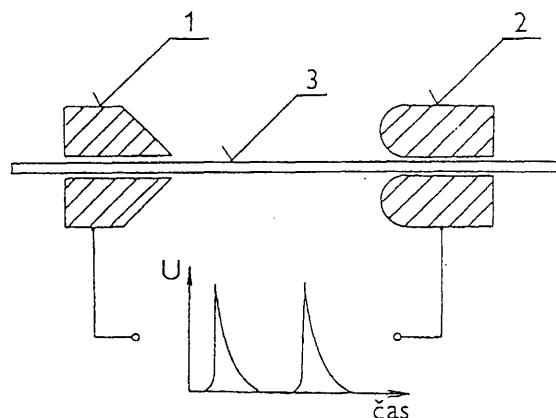
Polyesterové kordy boli pogumované prevádzkovou zmesou pozostávajúcou zo zmesi prírodného, styrén butadiénového a polybutadiénového kaučuku.

#### Použité metodiky a postupy

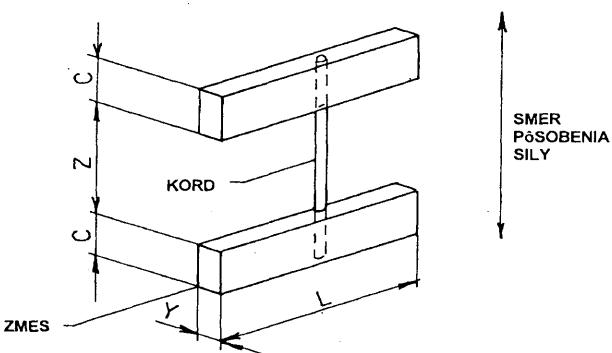
Z aplikačného hľadiska sa hodnotil vplyv teploty na adhézne vlastnosti polyesterových kordov a tiež statická, resp. dynamická adhézia textilných kordov v závislosti od spôsobu povrchovej úpravy.

Statická adhézia testovaných kordov k prevádzkovej zmesi bola hodnotená v zmysle STN 62 1462 (H-test), ktorá zodpovedá ASTM D 2138-83. Podstata metódy spočíva v stanovení súdržnosti medzi gumou a textilným kordom na základe merania sily potrebnej k vytiahnutiu jednotlivej kordovej nite z gumového bloku, pričom sila pôsobí v smere pozdĺž kordovej nite.

Na stanovenie statickej súdržnosti guma-kord sa v praxi využíva aj metóda PEEL-testu, ekvivalentná metodike firmy Continental 1,5 – T16, v súlade s ASTM D 885, ASTM D 4383, DIN 53530, DIN 53539, ISO 36. Metóda sa používa na stanovenie súdržnosti medzi vul-

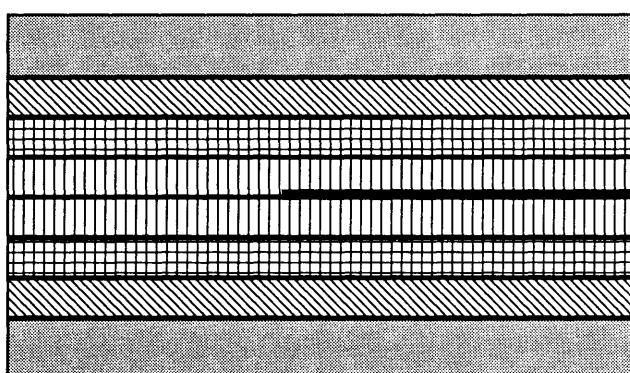


Obr. 1 Schéma plazmového reaktora: 1 – anóda, 2 – katóda , 3 – pracovávaný kord



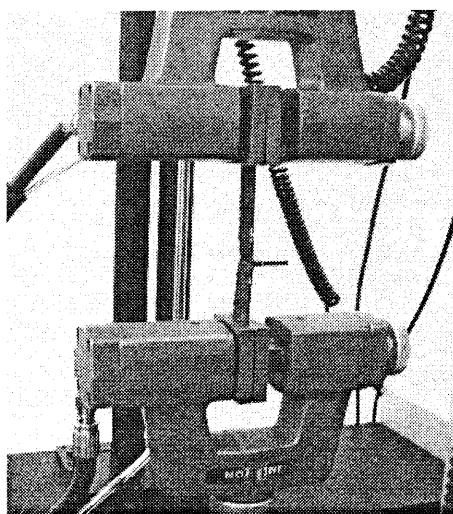
Obr. 2 Štandardné skúšobné teliesko pre H-test

kanizátom a tkaninou na základe merania sily potrebnnej k oddeleniu jednotlivých vrstiev, spojených vulkanizovanou kaučukovou zmesou. Vulkanizované skúšobné telieska obsahujúce vrstvy kordov sú vyseknuté v smere kordových vláken v tvare pásiakov definovanej šírky. Konce skúšobných teliesok, ktoré sú počas vulkanizovania separované fóliou sú upevnené do svoriek testovacieho zariadenia (obr. 4) a oddelujú sa od seba. Pritom sa stanovuje separačná sila a pokrytie. Pokrytie je určené pomerom medzi obnaženou tkaninou a časťou pokrytou vulkanizátom. Je to množstvo vulka-



- pogumovaná výstužná tkanina
- kaučuková zmes
- vzorka tkaniny
- kaučuková zmes
- separačná fólia
- kaučuková zmes
- vzorka tkaniny
- kaučuková zmes
- pogumovaná výstužná tkanina

Obr. 3 Schéma ukladania jednotlivých vrstiev navzájom

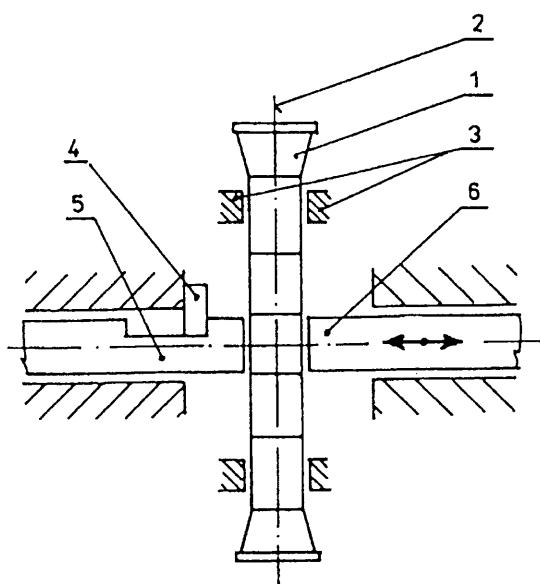


Obr. 4 Uchopenie skúšobných teliesok do čeľustí testovacieho zariadenia

nizátu (v plošnom vyjadrení) zostávajúce na povrchu výstužného materiálu po oddelení vrstiev.

Súdržnosť gumy s kordom po dynamickej deformácii bola vychodzená metódou HENLEY normovaným postupom v zmysle STN 62 1464, ktorá je založená na stanovení súdržnosti medzi gumou a kordom a stanovení úbytku súdržnosti po opakovanej deformácii tlakovou a ohybovou silou. Skúšobné teleso so zalisovaným kordom je najprv namáhané v jeho strednej časti dynamicky tlakovou a ohybovou silou v prístroji Henley. Potom sa stanovuje súdržnosť kordu v jeho strednej (deformovanej) a v okrajových (nedeformovaných) častiach skúšobného telesa.

Povrchové zmeny morfológie výstužných kordových nití, ku ktorým dochádzalo v dôsledku pôsobenia nízkoteplotnej plazmy sa sledovali elektrónovým rastrovacím



Obr. 5 Skúšobný prístroj Henley; 1 – zmes, 2 – kord, 3 – čeluste, 4 – nastavenie deformácie, 5 – pevná kovadlina, 6 – pohyblivá kovadlina

mikroskopom. Vzorky boli naprášené zmesou platiny a zlata v prístroji BALZERS/SCD 050 Sputter Coater.

Vyhodnotenie štruktúry povrchu sa realizovalo na mikroskope TESLA BS 300 s digitálnou jednotkou TESCAN umožňujúcou počítačové spracovanie snímkov softvérom WINTIP pri napätí 15 kV. Rozsah zväčšení sa pohyboval od 50 do 5000 násobku.

#### 4. VÝSLEDKY

Adhézia dvoch typov polyesterových kordov A a B od rozdielnych dodávateľov ku nánosovej zmesi bola hodnotená pri nasledujúcich lisovacích teplotách:

1. 160 °C
2. 170 °C
3. 180 °C
4. 190 °C
5. 200 °C

pričom účelom experimentálnych meraní bolo zistiť optimálnu teplotu vulkanizácie, pri ktorej adhézia vulkanizátu-nánosovej vrstvy ku PES kordom dosahuje najvyššie hodnoty.

#### 1. Stanovenie statickej súdržnosti s textilným kordom H-test

Podmienky: teplota 25 °C  
vlhkosť 20 %

Počet teliesok na jedno meranie: 9

Tab. 1 Hodnoty statickej adhézie H-test

Teplota (°C)	Adhézia (N)	
	A	B
160	155,6	149,1
170	153,9	139,7
180	126,2	153,7
190	138,8	137,1
200	129,6	132,2

#### Súdržnosť metódou Henley

Podmienky: teplota 80 °C  
čas 12 hod.  
velkosť deformácie 45%

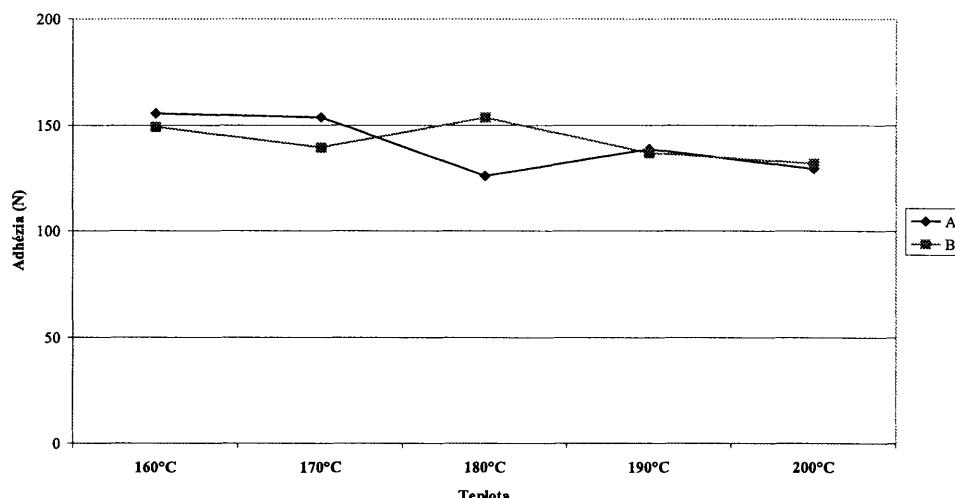
Počet teliesok pre jedno testovanie: 6

V rámci experimentálnych meraní sa hodnotil aj vplyv novej povrchovej adhéznej úpravy nízkoteplotnou dusí-

Tab. 2 Hodnoty adhézie Henley pre kordy A a B

Teplota (°C)	Statická adhézia (N)		Dynamická adhézia (N)	
	A	B	A	B
160	203,8	248,5	201,0	243,8
170	190,0	285,3	188,2	282,8
180	188,7	303,8	183,3	305,3
190	174,0	321,5	181,8	329,8
200	158,2	286,3	161,3	314,8

Porovnanie súdržnosti H-test pre kordy A a B



Graf 1 Porovnanie súdržnosti H-test pre kordy A a B

kovou plazmou pri atmosferickom tlaku na hodnoty adhézie textilného kordu ku gumárenskej zmesi.

Výsledky hodnotenia statickej a dynamickej súdržnosti polyesterového kordu s gumárenskou zmesou stanovené H-testom, resp. HENLEY testom sú sumarizované v tabuľke č. 3 spolu s hodnotami strednej kvadratickej chyby priemeru  $s_x$ .

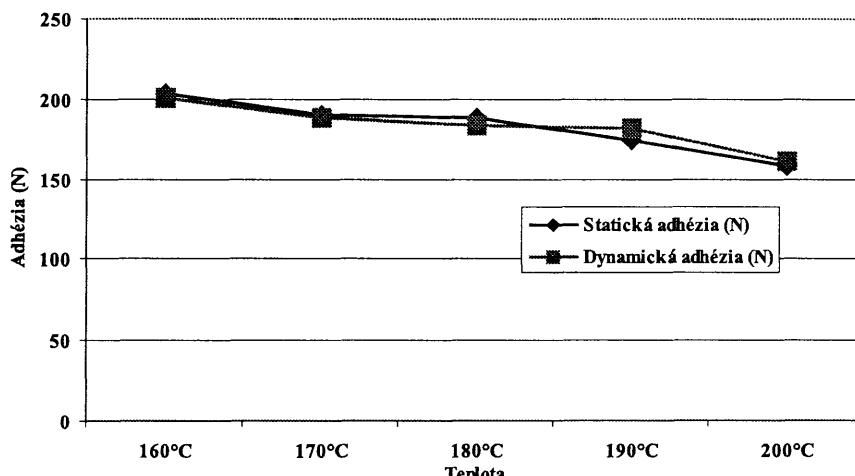
Do súboru meraní boli v prípade chemicky neupraveného kordu zaradené tiež kordy po oplachu acetónom, ktorým sa sledovalo odstránenie lubrikačných, resp. predadhezívnych úprav z povrchu kordových nití aplikovaných výrobcom kordových nití.

Hodnoty adhézie získané v statických podmienkach dokazujú, že účinkom plazmy dochádza k podstatnému

Tab. 3 Vplyv spôsobu povrchovej úpravy polyesterových kordov na statickú a dynamickú adhéziu ku gume

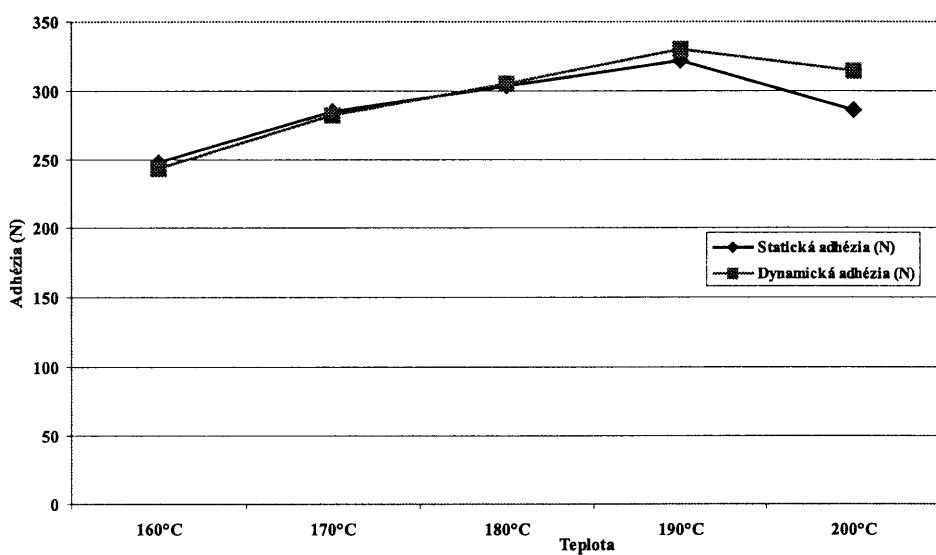
Špecifikácia Kordu	Spôsob povrhovej úpravy		Statická súdržnosť [N] H-test	Súdržnosť metódou HENLEY STN 62 1464		Relatívny úbytok súdržnosti [%]
	Oplach acetónom	Pôsobenie plazmy	STN 62 1462	statická [N]	dynamická [N]	
Neupravený Kord	-	-	26,4±1,3	52,8±3,1	7,3±1,2	88,1
Neupravený Kord	-	+	50,2±1,5	78,3±2,4	63,7±1,6	18,7
Neupravený Kord	+	-	25,2±0,7	52,2±3,8	7,0±0,7	86,6
Neupravený Kord	+	+	48,5±1,2	88,5±3,7	83,5±3,5	5,7
Kord upravený RFL systémom	-	-	61,3±3,2	156,0±15,4	145,0±9,6	7,1

Vplyv teploty na súdržnosť Henley (A)



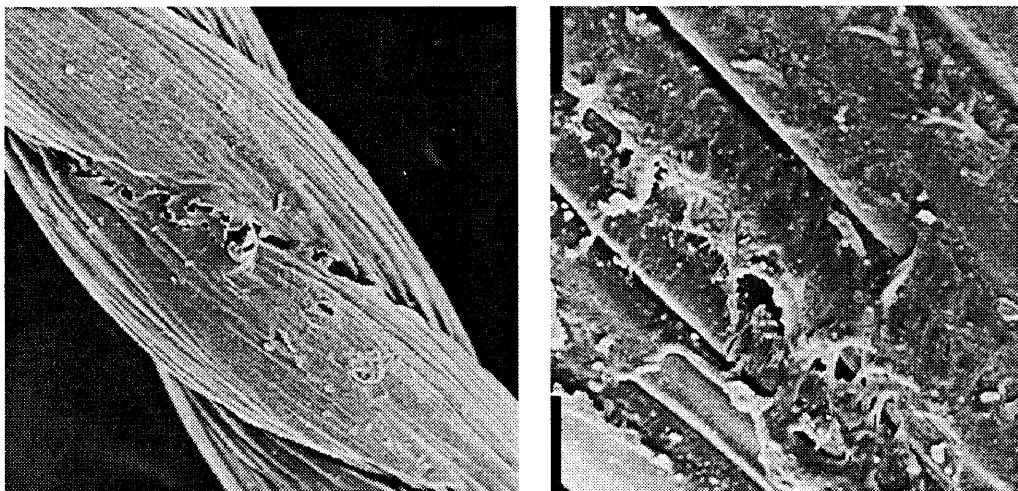
Graf 2 Vplyv teploty na súdržnosť Henley pre kord A

### Vplyv teploty na súdržnosť Henley (B)

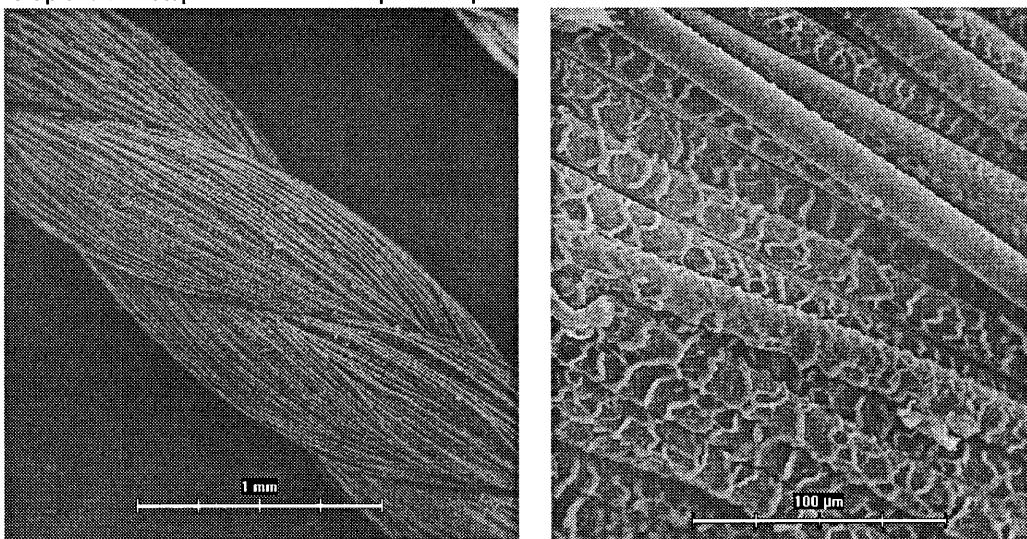


Graf 3 Vplyv teploty na súdržnosť Henley pre kord B

A. Kord bez povrchových úprav:

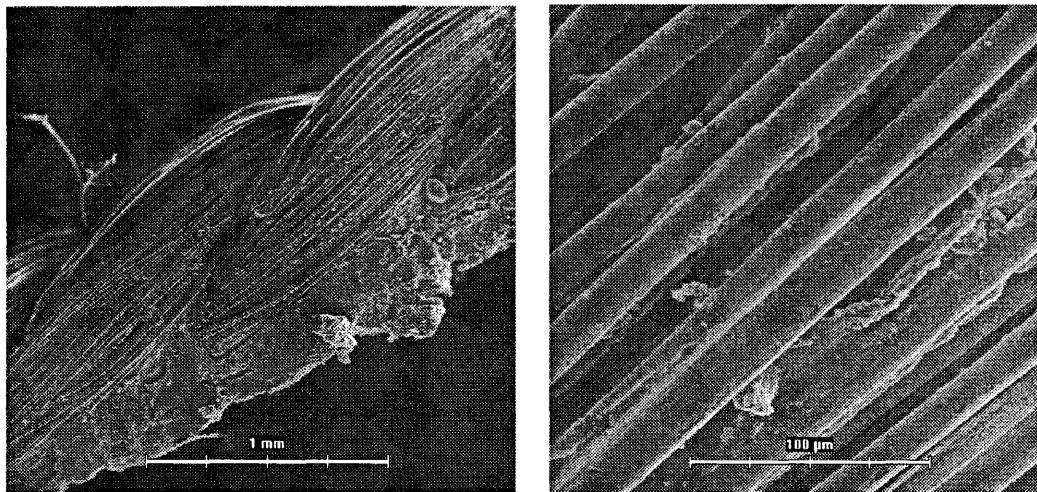


B. Povrchová úprava nízkoteplotnou dusíkovou plazmou pri atmosferickom tlaku:

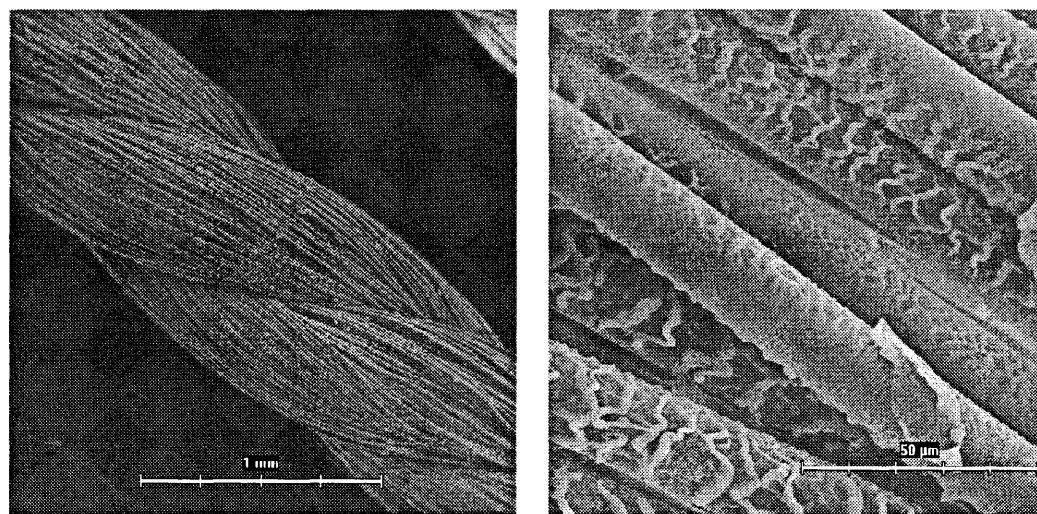


Obr. 6 Morfológia povrchu textilných kordov v závislosti od povrchovej úpravy

#### A Chemická povrchová úprava RFL systémom



#### B Povrchová úprava nízkoteplotnou dusíkovou plazmom



Obr. 7 Povrch polyesterového kordu:

nárastu súdržnosti s gumou. Dusíkovou plazmom upravený kord dosahuje statickú súdržnosť hodnotenú H-testom minimálne na úrovni 80% súdržnosti kordových nití upravených RFL systémom.

Z porovania adhézie hodnotenej HENLEY testom povrchovo neupraveného kordu a toho istého kordu po aplikácii dusíkovej plazmy je zrejmé, že statická adhézia vzrástie na 150 %.

V prípade dynamickej adhézie, ktorá je z hľadiska praktickej aplikácie kordov v konštrukcii plášťov významnejšia, je však nárast adhézie kordu ku gume až desaťnásobný. Tento rozdiel je možné zdôvodniť nielen chemickými zmenami na povrchu vláken, ale aj zmenou morfológie povrchu vláken ako je vidieť na obr. 6.

V porovnaní s polyesterovým kordom povrchovo upraveným RFL adhéznym systémom sa pri aplikácii dusíkovej plazmy dosiahne 50%-ná úroveň dynamickej adhézie, no rovnomenosť povrchovej úpravy je omnoho lepšia (obr.7/b) o čom svedčí aj podstatne nižšia hodnota štandardnej odchýlky merania (8,5 versus 25,4).

Obr. 7 nám dáva reálnu predstavu o rovnomennosti pokrycia povrchu výstužných materiálov v závislosti od typu použitej povrchovej úpravy.

## 5. ZÁVER

Vyhodnotením výsledkov uskutočnených experimentálnych meraní týkajúcich sa sledovania vplyvu teploty na adhéziu polyesterových textilných kordov môžeme konštatovať, že testované kordy od dvoch rozdielnych dodávateľov vykazujú odlišné teplotné optimá. Tieto rozdiely sa dajú vysvetliť zložením impregnačného roztoku a spôsobom a podmienkami samotnej impregnácie, ktorá je špecifická pre jednotlivých výrobcov textilných kordov. Taktiež sú nezanedbatelné aj vlastnosti základného vlákna, z ktorého sa kordová tkanina vyrába.

V rámci meraní boli zistené rozdiely v hodnotách adhézie stanovené H-testom a Henley testom, čo má opodstatnenie, pretože v prípade H-testu sa stanovujú

hodnoty statickej adhézie a v prípade Henley testu sa stanovujú hodnoty dynamickej adhézie, ktorá z hľadiska dynamického namáhania plášťa v reálnych podmienkach má lepšiu výpovednú hodnotu.

Výsledky experimentálnych meraní týkajúcich sa povrchovej úpravy výstužných materiálov nízkoteplotného dusíkovou plazmou pri atmosferickom tlaku potvrdzujú, že predstavuje vhodný, technologicky aplikovateľný systém zvýšenia adhézie polyesterových výstužných materiálov ku gumárenskej zmesi. Optimálizácia podmienok a výkonu generátora plazmy umožňuje dosiahnuť až 10-násobné zvýšenie dynamickej adhézie ku gume v porovnaní s neupraveným kordom.

Aplikáciou plazmy na povrch výstužných materiálov nedochádza ku zmenám mechanických vlastností, pričom sa zachováva pôvodná veľkosť povrchu prístupného pre gumárenskú zmes. Taktiež sa zlepšuje zmáčatelnosť povrchu kordových nití, čo priznivo ovplyvňuje rovnoramennosť pokrytia povrchu kordu gumárenskou zmesou.

### Literatúra

1. J. Marcin, P. Zítek, *Pneumatiky*, SNTL, 1985
2. N.A. Darwish, T.T. Nagy, G. Samay and A. Boros: Static and Dynamic Evaluation of Adhesion of Rubber to Textile Cord, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 47, Jahrgang, Nr. 1/94, s. 32–38
3. M. Černák, K. Fusek, J. Starigazda, I. Hudec, P. Janypka: Zariadenie na povrchové úpravy polymérnych vláken využívajúce elektrický výboj po povrchu vláken, SK 174–98, (1998)
4. I. Hudec, P. Janypka, M. Černák, M. Štefečka, J. Ráhel: Povrchová úprava výstužných materiálov plazmou pri atmosferickom tlaku, In.*Zborník prednášok z 11. medzinárodnej konferencie SRC 99*, Púchov, (1999), s. 112–115
5. M. Štefečka, J. Ráhel, M. Černák, I. Hudec, M. Mikula, M. Mazúr, J. Mater. Sci.: Letters, 18, (1999), 2007–2008
6. M. Štefečka, J. Ráhel, I. Hudec, P. Janypka, M. Černák, M. Kando: Atmospheric-pressure plasma treatment of polyester monofilaments for rubber reinforcing, J. Mater. Sci. Letters, in press
7. Oh, B.S.-Kim, Y. N.- Kim, N.J.-Moon, H.Y.-Park, H.W.: Rozdelenie teploty v pneumatike za jazdy, *Tire Science and Technology*, 23, č.1, s. 11–25
8. Van der Pol, J. F.-Papegaaij, P. E.- De Vos, L. J.: Aramid fibres and adhesion to elastomers: Application and performance, *Rubber World*, November 1996, s. 30–33
9. Rijpkema, B.-Weening, W. E.: The mechanical properties of RFL adhesives and influence on cord-in-rubber composites, *Rubber World*, September 1994, s. 26–48

# Z VEDECKOVÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

## Výsledky posudzovania zhody ostatných určených výrobkov vo VÚTCH-CHEMITEX spol. s r. o., Žilina, Autorizovaná osoba SKTC-119 za 1. polrok 2001

## Evaluation of results of conformity assessment regarding other specified products in VÚTCH-CHEMITEX Ltd. Žilina, Authorized Body SKTC-119 for the 1 half-year 2001

Herchlová, I.

VÚTCH CHEMITEX spol. s r. o., Žilina, Autorizovaná osoba SKTC 119

Výsledky posudzovania zhody ostatných určených výrobkov vo VÚTCH CHEMITEX spol. s r. o., Žilina uvádzame v nasledujúcom tabuľkovom prehľade:

Výrobkovia v rámci SR sú zastúpení na trhoch SR textilnými a odevnými výrobkami 15,5 % z celkového počtu vydaných certifikátov.

Počet	Celkom	Tuzemsko	Dovoz
zaevidovaných žiadostí	1183		
vydaných certifikátov	965	150	815
– z toho neurčené výrobky	18	11	7
vydaných potvrdení o zhode	156	6	150
vydané odmietnutia potvrdiť zhodu	16	–	16
– z toho vydané odmietnutia potvrdiť zhodu na výrobky modulu a	5	–	5
– z toho vydané odmietnutia potvrdiť zhodu na výrobky modulu c	11	–	11

V hodnotenom období AO SKTC 119 zaevidovala 1183 žiadostí na vykonanie skúšok vlastností typu výrobku, na posúdenie zhody vzorky typu výrobku a vydanie certifikátu typu výrobku.

Z celkového počtu vydaných certifikátov za I. polrok 2001 predstavovalo v počte vydaných certifikátov tuzemsko 15,5 % a dovoz 84,4 %.

Import textilných a odevných výrobkov na trh SR z Ázie predstavuje 18,8 % z celkového počtu vydaných certifikátov za hodnotené obdobie. Na tomto objeme dovozu výrobkov ázijského pôvodu sa podielajú tieto krajin (Čína 47,2 %, Thajsko 25,8 %, Bangladéš 9,3 %, Pakistan a India spolu 16,4 %, Indonézia a Vietnam spolu 1,0 %).

Počet vydaných certifikátov na dovoz textilných a odevných výrobkov z Európy na tuzemský trh predstavuje celkom 67,0 % z celkového počtu vydaných certifikátov.

Na dovoze výrobkov z Európy do SR sa podielajú najmä tieto štáty (Česká republika 35,7 %, Nemecko 14,9 %, Poľsko 5,7 %, Taliansko 3,7 %, Maďarsko 3,5 %, Francúzsko 3,4 %, Švédsko 2,6 % a ostatné).

Podiel textilných a odevných výrobkov pôvodom z Turecka na trh SR predstavuje 11,5 % z celkového počtu vydaných certifikátov.

V počte vydaných potvrdení o zhode najväčší podiel zastupujú textilné podlahové krytiny celkom 55,1 %, výrobky spotrebnej chémie sú zastúpené 41,0 % a šijacie nite predstavujú 3,8 %.

Vydané potvrdenia o zhode na textilné podlahové krytiny boli s najväčším počtom pôvodom z Belgicka, Rakúska, Holandska, výrobky spotrebnej chémie z Českej republiky, Talianska, Španielska a šijacie nite z Českej republiky, Belgicka a Maďarska.

Z celkového počtu vydaných certifikátov (965) bolo vydaných AO SKTC 119, 16 odmietnutí potvrdiť zhodu, čo predstavuje 1,6 %.

K uvedenému prehľadu je potrebné uviesť, že všetky vydané odmietnutia potvrdiť zhodu sa týkajú importovaných výrobkov.

Výrobky pôvodom z Ázie sa podielajú 81,8 % na nekvalitne textilných a odevných výrobkov.

Podiel nekvalitného tovaru z ázijských krajín do SR je zastúpený pôvodom z Indie a Pakistanu celkom 66,6 %, Thajwanu, Bangladéšu a Číny celkom 33,3 % .

Celkom 18,2 % odmietnutí potvrdiť zhodu predstavujú textilné a odevné výrobky dovezené z Európy (Nemecko, Česká republika).

Dôvody odmietnutia potvrdiť zhodu na textilné a odevné výrobky boli nasledovné :

- nevyhovujúca stálofarebnosť (v 27,3 %)
- nadlimitný obsah formaldehydu (v 18,1 %)
- nadlimitná hodnota pH vodného výluhu (v 9,0 %)
- nadlimitný obsah ľažkých kovov (Cu) (v 9,0 %)
- nadlimitný obsah formaldehydu a nevyhovujúca stálofarebnosť (v 9,0 %)
- nadlimitný obsah ľažkých kovov (Ni) a nevyhovujúca stálofarebnosť (v 9,0 %)
- nadlimitná hodnota pH vodného výluhu a nevyhovujúca stálofarebnosť (v 9,0 %)
- nevyhovujúce rozmerové zmeny po praní (9,0 %)

Najviac nedostatkov v kvalite textilných a odevných výrobkov sa vyskytuje v stálostiach vyfarbenia a obsahu formaldehydu.

Dojčenské a detské výrobky do konfekčnej veľkosti 110 predstavujú 63,6 % z celkového počtu vydaných odmietnutí potvrdiť zhodu na textilné a odevné výrobky.

Z celkového počtu odmietnutí potvrdiť zhodu na výrobky modulu a bolo celkom 60 % vydaných na textilné podlahové krytiny a 40 % na výrobky spotrebnej chémie.

Dôvody odmietnutia potvrdiť zhodu u textilných podlahových krytin boli nasledovné :

- nízka stálosť vyfarbenia vo vode
- nedodržanie menovitej hodnoty celkovej plošnej hmotnosti.

Vydané odmietnutia potvrdiť zhodu boli pôvodom z Belalicka a Rakúska.

Dôvody odmietnutia potvrdiť zhodu na výrobky spotrebnej chémie boli nasledovné :

- vysoká strata pevnosti tkaniny po 25 – násobnom praní

V tejto skupine výrobkov sú výrobky pôvodom len z Českej republiky.

**MINISTERSTVO HOSPODÁRSTVA SLOVENSKEJ REPUBLIKY**

**O S V E D Č E N I E č. 29 /2001**  
**o vykonaní periodického hodnotenia organizácií a pracovísk výskumu a vývoja**  
**v zmysle postupu schváleného uznesením vlády SR č. 557/1999**

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., Žilina

.....  
Organizácia/pracovisko

spoločnosť s ručením obmedzeným

31 583 814

.....  
Právna forma

IČO

.....  
Ing. Igor Chovan

.....  
10. mája 2001

.....  
Predseda hodnotiteľskej komisie

.....  
Hodnotenie vykonané

**Záver hodnotenia**

**Pozitívne v celom rozsahu činnosti**

Doba platnosti osvedčenia: 3 roky

v Bratislave, dňa 31. 05. 2001

.....  
Ing. Igor Chovan

.....  
predseda hodnotiteľskej komisie

.....  
PhDr. Ján Oravec, CSc.

.....  
GRS stratégie, podpory podnikania a  
legislatívy MH SR

.....  
Doc. Ing. Ľubomír Harach, CSc.

.....  
minister hospodárstva SR



## Certifikáty vydané autorizovanou osobou SKTC-118 od I.-VI. 2000

Výrobok	Žiadateľ	Číslo certifikátu
Lanová priadza, režná	TEXTILANKA v. d., Továrenská 38, 900 61 Gajary	P/00001/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00002/118/12000
Lanová priadza, režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00003/118/12000
Bavlnená priadza mercerovaná, režná	TATRASVIT SVIT – SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00004/118/1/2000
Priadza bavlna/akryl, režná, s obsahom bavlny 50 % až 80 %	BCT – TEXCEL, a. s., Páričkova 18, 821 08 Bratislava	P/00005/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, farebná	TATRASVIT SVIT – SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00006/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná a farebná od 16,5 tex do 72 tex	PRO TEMPORE, poradenské družstvo, Hviezdoslavova 26, 960 01 Zvolen	P/00007/118/1/2000
Priadza z bavlny a viskózy, farebná, s obsahom bavlny 40 % až 80 %; od 16,5 tex do 72 tex	PRO TEMPORE, poradenské družstvo, Hviezdoslavova 26, 960 01 Zvolen	P/00008/118/1/2000
Priadza akrylová, farebná	BASTI, s. r. o., Štúrova 51, 949 01 Nitra	P/00009/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00010/118/1/2000
Ručne pletacia priadza, 100 % vlna, nefarbená	TOPTEX – Tomáš Přikryl, 023 56 Makov č. 47	P/00011/118/1/2000
Priadza bavlna/viskóza, režná ; s obsahom bavlny od 50 % do 85 %	MAKR – Jana Gardoňová, Námestie slobody 1656/23, 020 01 Púchov	P/00012/118/1/2000
Bavlnená priadza režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00013/118/1/2000
Priadza, polyester/bavlna, režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00014/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, mykaná	STUHÁR, s. r. o., Kysucká cesta 3, 010 61 Žilina	P/00015/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, česaná	SLOV-INT., Export-Import, spol. s r. o., Jilemnického 2, 911 01 Trenčín	P/00016/118/1/2000
Priadza polyester/vlna/elastomérové vlákno, (53/43/4), farebná	MERINA, a. s., M. R. Štefánika 19, 911 60 Trenčín	P/00017/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	NIMEX, spol. s r. o., Podzámska 18, 949 01 Nitra	P/00018/118/12000
Priadza bavlna/elastomérové vlákno, režná (s obsahom elastomo-mérového vlákna do 5 %)	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00019/118/1/2000
Priadza, 100 % viskóza, režná	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00020/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00021/118/1/2000
Efektná priadza, 100 % akryl, režná farebná; obchodný názov CINIGLIA	TEXTILANKA v. d., Továrenská 38, 900 61 Gajary	P/00022/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TECHNOPOL TRIKOTA, a. s., záv. Vrbové, ul. J. Zigmundíka 1489, 922 03 Vrbové	P/00023/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00024/118/1/2000
Priadza, bavlna/viskóza, farebná; s obsahom bavlny 40 % až 60 %	FINIŠ-NOVA, s. r. o., Mlynská 39, 052 01 Spišská Nová Ves	P/00025/118/1/2000
Textilné vlákno, 100 % polyester, farbené a nefarbené	V. T. F. Color, spol. s r. o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	P/00026/118/1/2000
Bavlnená priadza AI BD; 14,5 tex až 60 tex	V. T. F. Color, spol. s r. o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	P/00027/118/1/2000
Bavlnená priadza, režná	V. T. F. Color, spol. s r. o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	P/00028/118/1/2000
Priadza na báze bavlny a viskózy, režná; zloženie: bavlna/viskóza, (60/40), 100 % bavlna	V. T. F. Color, spol. s r. o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	P/00029/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00030/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00031/118/1/2000
Textilné vlákno, 100 % polyester, nefarbené	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00032/118/1/2000
Bavlnená priadza mercerovaná, farebná	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00033/118/1/2000
Textilné vlákno, 100 % polyamid 6.6, nefarbený, hladký; hlbokomatný, polomatný, lesklý	Chemlon, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00034/118/1/2000
Textilné vlákno, 100 % polyamid 6.6, nefarbený, hladký	Chemlon, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00035/118/1/2000
Textilné vlákno, 100 % polyamid 6.6, nefarbený, tvarovaný; hlboko-matný, polomatný, lesklý	Chemlon, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00036/118/1/2000
Bavlnená priadza režná	TATRALAN, a. s., Michalská 18, 060 27 Kežmarok	P/00037/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	TECHNOPOL TRIKOTA, a. s., závod Vrbové, ul. J. Zigmundíka 1489, 922 03 Vrbové	P/00038/118/1/2000
Priadza, bavlna/modal (50/50), nefarbená	TECHNOPOL TRIKOTA, a. s., závod Vrbové, ul. J. Zigmundíka 1489, 922 03 Vrbové	P/00039/118/1/2000
Lanová priadza, nefarbená	SANA, výrobné družstvo, Smetanova 47, 080 05 Prešov	P/00040/118/1/2000
Priadza, bavlna/polyester, nefarbená; s obsahom bavlny 50 % až 70 %	MAYTEX, a. s., ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00041/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, zrebná; jednoduchá a zosúkaná (PAMUK)	BAVLNÁRSKE ZÁVODY-TEXICOM, s. r. o., Textilná 23, 034 01 Ružomberok	P/00042/118/1/2000
Polypropylénové vrecia	HUNG-EXPO-TRANS, s. r. o., Drevená 766/1, 924 00 Galanta	P/00043/118/1/2000

Výrobok	Žiadateľ	Číslo certifikátu
Polypropylénové vrecia Šijacia niť, 100 % polyester, farebná	HUNG-EXPO-TRANS, s. r. o., Drevená 766/1, 924 00 Galanta	P/00044/118/1/2000
Šijacia niť, 100 % bavlna, BISON	Ing. Andorová Dana, AD GALANTÉRIA, Bauerova 3, 040 11 Košice	PZ/00001/118/1/2000
Šijacia niť, 100 % polyester, farebná; JUMBO, BISTOLUX	ABE-TEX, spol. s r. o., Bardejovská 24, 080 06 Prešov-Ľubotice	PZ/00002/118/1/2000
Šijacia niť, BISTOFIL, farebná; zo zmesi polyester/bavlna, (60/40)	ABE-TEX, spol. s r. o., Bardejovská 24, 080 06 Prešov-Ľubotice	PZ/00003/118/1/2000
Šijacia niť, 100 % polyester, farebná; JUMBO, BISTOLUX	ABE-TEX, spol. s r. o., Bardejovská 24, 080 06 Prešov-Ľubotice	PZ/00004/118/1/2000
Viskózová striž, nefarbená	PLETA-MODA, a. s., Pletiarska 11, 969 41 Banská Štiavnica	PZ/00005/118/1/2000
Polyesterová striž, nefarbená	ASCOP AG, Štúrova 129, 093 01 Vranov nad Topľou	P/00045/118/1/2000
Polyesterová striž, nefarbená	ASCOP AG, Štúrova 129, 093 01 Vranov nad Topľou	P/00046/118/1/2000
Elastanové vlátko opradené polyamidom 6; DORLASTAN/polyamid 6, (10/90)	G.S.TRANS – Mihalka Stanislav, Kunov 184, 905 01 Senica	P/00047/118/1/2000
Priadza bavlna/viskóza, farebná; (60 % bavlna/38 % viskóza/ 2 %viskóza) od 20 tex do 50 tex	G.S.TRANS – Mihalka Stanislav, Kunov 184., 905 01 Senica	P/00048/118/1/2000
Priadza bavlna/akryl, farebná; (s obsahom 50 % až 80 % bavlny)	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00049/118/1/2000
Elastanové vlátko, 100 % polyuretán; nefarbené (GLOSPAN)	V. T. F. Color, s. r. o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	P/00050/118/1/2000
Bavlnárska priadza, bavlna/polyester, farebná; (s obsahom 65 % až 85 % bavlny)	EVA – Eva Makovičová, Kukučinova 508, 018 41 Dubnica nad Váhom	P/00051/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	PRO TEMPORE, p. d., Hviezdoslavova 26, 960 01 Zvolen	P/00052/118/1/2000
Bavlnárska priadza, bavlna/polyester, režná; (s obsahom polyesteru 65 %)	SLOVENKA, a. s., Strieborné námestie č. 3, 975 67 Banská Bystrica	P/00053/118/1/2000
Polypropylénový káblík VIRELÓN, farebný; polyméry: TATREN TH 340, TATREN TH 440; preparácia: SLOVACID R 20/8 + SLOVAMIX AS	LEVITEX, a. s., Ku Bratke 5, 934 01 Levice	P/00054/118/1/2000
Viskózová striž, režná a čierna	LEVITEX, a. s., Ku Bratke 5, 934 01 Levice	P/00055/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko nefarbené a čierne	ISTROCHEM, a. s., Nobelova 34, 836 05 Bratislava	P/00056/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko, nefarbené	NITRATEX, v. d., 913 34 Svinná 290	P/00057/118/1/2000
Viskózové textilné vlátko, nefarbené	MAYTEX, a. s., Ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00058/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná	MAYTEX, a. s., Ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00059/118/1/2000
Ľanová priadza, bielená	MAYTEX, a. s., Ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00060/118/1/2000
Priadza, bavlna/viskóza (50/50), režná	PLESO, s. r. o., Kpt. Nálepku 57, 920 01 Hlohovec	P/00061/118/1/2000
Polypropylénová striž ISTRONA, farebná, polyméry: TATREN TG 900, TATREN TG 920; preparácia: SLOVACID R 20/8 + SLOVAMIX AS	BYT-DOP, Bartoš Juraj a Božena, Bratislavská 74/32, 924 00 Galanta	P/00062/118/1/2000
Priadza, vlna/akryl/polyamid (50/30/20); farebná telová	Jozef Múdry – PLETIAREŇ, 913 03 Drietoma č. 703, okr. Trenčín	P/00063/118/1/2000
Priadza, bavlna/akryl (50/50), farebná	ISTROCHEM, a. s., Nobelova 34, 36 05 Bratislava	P/00064/118/1/2000
Priadza bavlna/viskóza, farebná s obsahom bavlny od 40 % do 60 %	ZLATKA – Vladimír Fojtíček, 916 11 Bzince pod Javorinou 203	P/00065/118/1/2000
Priadza, 100 % bavlna, režná a farebná	DITEK – DIRBÁK Milan, Rudohorská 24, 974 11 Banská Bystrica	P/00066/118/1/2000
Polypropylénová striž, režná a čierna	RENTEX – Renáč František, 925 62 Váhovce 175	P/00067/118/1/2000
Polyesterová striž T 74, režná a čierna	RENTEX – Renáč František, 925 62 Váhovce 175	P/00068/118/1/2000
Priadza bavlna/akryl (50/50), farebná	NITRATEX, výrobné družstvo, 913 24 Svinná 290	P/00069/118/1/2000
Priadza, 100 % akryl, farebná	NITRATEX, výrobné družstvo, 913 24 Svinná 290	P/00070/118/1/2000
Priadza, bavlna/polyester (80/20), farebná	DAINONG SLOVAKIA, spol. s r. o.,	P/00071/118/1/2000
Textilné vlátko, 100 % polyester, nefarbené	Obrancov mieru 34/2, 018 41 Dubnica nad Váhom	P/00072/118/1/2000
Bavlnená priadza, režná a farebná	DAINONG SLOVAKIA, spol. s r. o.,	P/00073/118/1/2000
Viskózové textilné vlátko, zrebné, vyrobené diskontinuálnym a kontinuálnym spôsobom	Obrancov mieru 34/2, 018 41 Dubnica nad Váhom	P/00074/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko farebné tvarované	DITEK – Dirbák Milan, Rudohorská 24, 974 11 Banská Bystrica	P/00075/118/1/2000
Priadza, bavlna/viskóza (50/50), režná	OWEXCHEM, s. r. o., Jakubovo nám. 1, 811 09 Bratislava	P/00076/118/1/2000
Priadza polyamid/lycra (93/7); biala a čierna	NIMEX, spol. s r. o., Podzámska 18, 949 01 Nitra	P/00077/118/1/2000
Priadza, 100 % akryl, farebná	SLOVENSKÝ HODVÁB, a. s., Továrenska 532, 905 01 Senica nad Myjavou	P/00078/118/1/2000
Priadza, akryl/vlna (50/50), farebná	HIGA, s. r. o., Bazovského 8/5, 911 01 Trenčín	P/00079/118/1/2000
Priadza, 100 % viskóza, biela a farebná	Jozef Múdry – PLETIAREŇ, 913 03 Drietoma č. 703, okr. Trenčín	P/00080/118/1/2000
	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s., Mierová 1, 059 21 Svit	P/00081/118/1/2000
	BASTI, s. r. o., Štúrova 51, 949 01 Nitra	P/00082/118/1/2000
	BASTI, s. r. o., Štúrova 51, 949 01 Nitra	P/00083/118/1/2000
	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 41 Banská Štiavnica	P/00084/118/1/2000

Výrobok	Žiadateľ	Číslo certifikátu
Priadza, 100 % bavlna, farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 41 Banská Štiavnica	P/00083/118/1/2000
Priadza, 100 % viskóza, biela a farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 41 Banská Štiavnica	P/00084/118/1/2000
Technické vlátko, 100 % polyamid 6, typ 060, farebné;	CHEMLON, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00085/118/1/2000
Technické vlátko, 100 % polyamid, typ 341, typ 351; lesklé	CHEMLON, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00086/118/1/2000
Technické vlátko, 100 % polyamid 6, typ 840 a typ 851 (silver gray)	CHEMLON, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00087/118/1/2000
Vlátko, 100 % polyamid 6, nízkojemné, lesklé, typ 632 a typ 634	CHEMLON, a.s., Chemlonská 1, 066 76 Humenné	P/00088/118/1/2000
Priadza, vlna/polyester/lycra (43/53/4), farebná	MERINA, a. s., M. R. Štefánika 19, 911 60 Trenčín	P/00089/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko, režné	MAYTEX, a. s., Ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	P/00090/118/1/2000
Viskózová striž, biela	ASCOP AG, Štúrova 129, 093 01 Vranov nad Topľou	P/00091/118/1/2000
Priadza na báze bavlny a viskózy, farebná, s obsahom bavlny 40 % až 80 %, od 16,5 tex do 72 tex	RIMATEX – Július Bálint, Ul. Dr. Vlada Klementisa 1/86, 979 01 Rimavská Sobota	P/00092/118/1/2000
Textilné vlátko, 100 % viskóza, nefarbené	BCT-TEXCEL, a. s., Páričkova 18, 821 08 Bratislava	P/00093/118/1/2000
Šijacia nit, 100 % polyester, farebná	OPAL HELLA s. r. o., Paľa Ladislav, Gálpová 42/A	PZ/00006/118/1/2000
Šijacia nit, 100 % polyester, farebná, obchodný názov: BRINA	ZAMAR PRODUKT , s. r. o., 680 01 Boskovice, Na vyhlídce 32, Česko	PZ/00007/118/1/2000
Nite, 100 % polyester, farebné, OXYLENE-TERRIER, FIBRALENE, SPUN, (zapošívacie, šijacie, obnítkovacie)	E.WALTERS International, spol. s r. o., Štefánikova 19, 911 60 Trenčín	PZ/00008/118/1/2000
Polyesterové šijacie nite, farebné	TARENTUM – Klukanová Irena, Štúrova 50, 059 21 Svit	PZ/00009/118/1/2000
Šijacie nite, 100 % polyester, farebné	VaV – Juraj Varsányi, Hlavná 20, 900 44 Tomášov	PZ/00010/118/1/2000
Bavlnená priadza, farebná	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	PZ/00011/118/1/2000
Šijacie nite, 100 % aramid, režné; obchodné názvy: KEVLAR, NOMEX	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	PZ/00012/118/1/2000
Šijacie nite, polyester/bavlna (60/40), farebné;obchodný názov: RASANT	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	PZ/00013/118/1/2000
Šijacie nite, 100 % polyamid, farebné;obchodný názov: STRONGFIL	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	PZ/00014/118/1/2000
Šijacie nite, 100 % PES, farebné, obchodné názvy: ASFIL, ASPO, BELFIL, FISCHBEIN, SYNTON	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	PZ/00015/118/1/2000
Bavlnená tkanina, farebná s potlačou; určená na posteľnú bielizeň	Alena Salvová – LUSA, 034 82 Kalameny	PZ/00016/118/1/2000
Priadza, 100 % viskóza, režná, biela a čierna	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	00094/118/1/2000
Bavlnená priadza, biela a farebná	AMANN SPONIT SLOVAKIA, s. r. o., Saratovská 2361, 911 01 Trenčín	00095/118/1/2000
Priadza, 100 % akryl, farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 01 Banská Štiavnica	00096/118/1/2000
Pletiarska priadza na báze bavlny, vlny a akrylu s prímesou elastanových vláken do 10 %, farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 01 Banská Štiavnica	00097/118/1/2000
Priadza, 100 % akryl, farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 01 Banská Štiavnica	00098/118/1/2000
Pletiarska priadza na báze bavlny, vlny, akrylu a s prímesou polyamidových vláken do 10 %, farebná	PLETA PLUS, a. s., Pletiarska 11, 969 01 Banská Štiavnica	00099/118/1/2000
Priadza bavlna/viskóza, farebná;s obsahom bavlny od 40 % do 60 %	Jozef Múdry – PLETIAREN, 913 03 Drietoma 703	00100/118/1/2000
Priadza, viskóza/polyester (50/50), farebná	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a.s., Mierová 1, 059 21 Svit	00101/118/1/2000
Priadza, bavlna/elastan (Lycra), režná (s obsahom elastanu do 10 % hm.)	MAYTEX, a.s., Ul. 1. mája 1207, 031 17 Liptovský Mikuláš	00102/118/1/2000
Priadza, 100 % viskóza, režná a farebná	MARTEX, spol s r.o., Továrenska 38, 900 61 Gajary	00103/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko (osnova), režné	NOVA TERRA, s.r.o., Továrenska 804, 908 01 Kúty	00104/118/1/2000
Polyamidové textilné vlátko, farebné	TATRASVIT SVIT-SOCKS, a.s., Mierová 1, 059 21 Svit	00105/118/1/2000
Polyesterové textilné vlátko, farbené v hmote; obchodný názov: SLOTERAR	Slovenský hodváb, a.s., Továrenska 532, 905 01 Senica nad Myjavou	00106/118/1/2000
Kábel, 100 % polyester, matovaný a farebný;	MERINA, a.s., M. R. Štefánika 19, 911 60 Trenčín	00107/118/1/2000
Priadza, 100 % polyester, farebná; obchodný názov: TEXTOR	MERINA, a.s., M. R. Štefánika 19, 911 60 Trenčín	00108/118/1/2000
Priadza, 100 % polyester, farebná; obchodný názov: ORGANSIN POLYESTER	MERINA, a.s., M. R. Štefánika 19, 911 60 Trenčín	00109/118/1/2000
Bavlnená priadza režná; tex 20 až tex 75	V.T.F. Color, s.r.o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	00110/118/1/2000
Bavlnená priadza režná, BD a česaná; od 14,2 tex do 72 tex	V.T.F. Color, s.r.o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	00111/118/1/2000
Bavlnárska priadza, režná; bavlna/modal (50/50),od 20 tex do 25 tex	V.T.F. Color, s.r.o., Herľanská 547, 093 03 Vranov nad Topľou	00112/118/1/2000
Viskózové nite farebné; obchodný názov: KORDONET	SANA, výrobné družstvo, Smetanova 47, 080 05 Prešov	PZ/00017/118/1/2000

# **Súhrn diplomových prác obhájených na Katedre vlákien a textilu CHTF STU v Bratislave v rámci inžinierského štúdia v školskom roku 2000/2001**

## **Andrea Barníková:**

### **VPLYV REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ PIGMENTOVÝCH KONCENTRÁTOV NA PROCES FARBENIA SYNTETICKÝCH VLÁKIEN V HMOTE**

Diplomová práca je zameraná na sledovanie spracovateľnosti koncentrátov sadzí v polyesterovom nosiči v procese prípravy polyetyléntereftálových vláken farbených v hmote.

V práci sa sledoval vplyv koncentrácie C.I. Pigmentu Black 7 v polyetyléntereftaláte (PET) a tiež vplyv podielu polybutyléntereftalátu (PBT) v 30% zmesnom koncentrátu PET/PBT na reologické vlastnosti a nadväzne na geometriu a na niektoré mechanické vlastnosti PET vláken farbených v hmote vyššie uvedenými koncentrátmi. Výsledkom práce bolo optimalizované zloženie koncentrátov, ktoré pri farbení vláken v hmote dávali najlepšie výsledky niektorých vlastností a tiež geometrickej nerovnomernosti.

## **Július Bernáth:**

### **ODFARBOVANIE VÔD PO FARBENÍ REAKTÍVNymi FARBIVAMI**

V práci sa sledovali aplikačné vlastnosti bifunkčných reaktívnych farbív, ich výťažnosť, kombinovateľnosť ako aj stálosť vyfarbenia. Odpadové vody po farbení sa čistili flokaciou a vyžitím Fentonovej reakcie. Zistilo sa, že vhodným výberom zrážadla aj následnou oxidáciou peroxidom vodíka v prostredí železnatých iónov sa vody účinne odfarbia a poklesne aj chemická spotreba kyslíka.

## **Eva Bolhová:**

### **TERMICKÉ VLASTNOSTI ZMESNÝCH SYNTETIC- KÝCH VLÁKIEN**

Sledovala sa kinetika kryštalizácie zmesných PP/PET vláken pri neizotermických i izotermických podmienkach merania za použitia DSC 7 fy PERKIN ELMER.

Z nameraných termických vlastností pri neizotermických podmienkach vyplýva, že typ a koncentrácia aditív spôsobujú rozdielny vplyv na vlastnosti zmesných PP/PET vláken.

Z izotermických meraní vyplýva, že koeficient n určený z Avramiho rovnice rastie s koncentráciou aditív v zmesných PP/PET vláknach. To dokazuje, že kryštalizácia týchto systémov prebieha mechanizmom troj-rozmernej nukleácie.

Na základe určenia povrchovej energie čistých PP vláken a zmesných PP/PET vláken sa hodnotila miera kryštalizácie týchto systémov. Aditíva Hostalub, PET LFK a EVAc znižuje mieru kryštalizácie týchto systémov.

## **Lenka Chovancová:**

### **PRÍPRAVA POLYPROPYLÉNOVÝCH KOMPOZITNÝCH VLÁKIEN PLNENÝCH ANORGANICKÝM PLNIVOM**

Téma diplomovej práce je súčasťou projektu KVT, ktorého cieľom je vyšetriť možnosti prípravy a vlastnosti kompozitných polypropylénových vláken plnených anorganickým plnivom TIXOGEL (1 až 3%), kommerčnej výroby na báze  $\text{SiO}_2$  s vysokou jemnosťou (1 až 5  $\mu\text{m}$ ). Pri štúdiu vlastností týchto vláken sa zistilo, že prítomnosť malého množstva tohto plniva výrazne zvyšuje viskozitu taveniny. Plnivo vo všetkých sledovaných vzorkách s obsahom (1 až 3% Tixogelu) znižuje pevnosť vlákna. Najviac k pevnosti neplnených PP vláken sa priblížila vzorka s 1% Tixodelu a 2% PP s MAN t.j. okolo 2 cN/dtex, pričom neplnené PP vlákno vykazovalo pevnosť okolo 2,3 cN/dtex. Zistil sa aj negatívny vplyv plniva na tvorbu kryštalítov PP v orientovanom vlákne.

## **Natália Karabcová:**

### **SYNTETICKÉ VLÁKNA NA BÁZE POLYMÉROVÝCH ZMESÍ PRIEČNE GEOMETRICKY PROFILOVANÉ**

Diplomová práca je zameraná na štúdium prípravy polymérových zmesí PP/PET s využitím kompatibilizátora a hodnotenie vlastností týchto zmesí.

Pri príprave vláken z týchto zmesí sa použili zvláknovacie hubice so zmenenou priečnou geometriou. Pripavené vlákna sa hodnotili na niektoré úžitkové vlastnosti. Významným príspevkom je zlepšenie vyfarbenia priečne profilovaných vláken v porovnaní s vláknami s klasickým kruhovým profilom.

## **Eva Kolníková:**

### **HODNOTENIE NADMOLEKULOVEJ ORIENTÁCIE SYNTETICKÝCH VLÁKIEN**

Na základe stanovenia dĺžkových zmien vláken metódou termomechanickej analýzy (TMA) sa hodnotili zmesné PP/PET vlákna a modifikované PP vlákna.

Cieľom diplomovej práce bolo analyzovať vplyv podmienok prípravy a zloženia modifikovaných vláken na ich orientáciu, deformovateľnosť, relaxáciu napäťa a Youngov modul. Experimentálne výsledky potvrdili významnú úlohu medzifázového činidla pri príprave vláknostvorných zmesí vzhľadom na miešateľnosť zložiek a ich homogenitu, ako aj zlepšenie vyfarbitelnosťi vláken pri zachovaní kvalitatívnych parametrov vláken na úrovni čistého polypropylénu.

## **Zuzana Križanová:**

### **HODNOTENIE GEOMETRICKEJ A ŠTRUKTÚRNEJ NEROVNOMERNOSTI SYNTETICKÝCH VLÁKIEN**

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom a porovnaním metód použitých na hodnotenie nerovnomernosti geometrie a štruktúry syntetických vlákien.

Na hodnotenie a sledovanie nerovnomernosti boli použité štandardné typy vyrábaných vlákien – textilné (PA6, PES) a technické (PA66). Boli stanovené nerovnomernosť mechanickofyzikálnych vlastností jednotlivých fibríl, nerovnomernosť priečneho rezu fibríl pomocou obrazovej analýzy.

Z nameraných výsledkov sa stanovili vzťahy medzi variačnými koeficientmi jemnosti, pevnosti, ľažnosti a priečneho rezu vlákien.

**Darina Kucharíková:**

**FYZIKÁLNA MODIFIKÁCIA SYNTETICKÝCH VLÁKNIEN S CIEĽOM ZLEPŠENIA NIEKTORÝCH VLASTNOSTÍ**

Diplomová práca bola zameraná na prípravu zmesných vlákien polypropylén/kopolyméry etylénvynilacetát s obsahom 19, 28 a 33 % hm vinylacetátu a kompatibilizátora HOSTALU-B.

Zmesné vlákna s obsahom 5, 10 a 15% hm uvedených kopolymérov a 1, 2 a 3% hm HOSTALU-B sa vyznačovali výbornými mechanickými vlastnosťami (najmä pri obsahu 5 % hm), zlepšenými elektrostatickými a sorpčnými vlastnosťami. Vyfarbenie zmesných vlákien disperzným farbivom Terasil Blau 3RL (podľa hodnôt K/S) sa zlepšilo so zvyšujúcim sa obsahom kopolymérov resp. s obsahom acetátových skupín.

**Anna Rafajová:**

**VPLYV GEOMETRICKÝCH PARAMETROV PET VLÁKNIEN NA VYFARBENIE**

Vlákna s rôznym priečnym a pozdĺžnym profilom sa opísali geometrickými parametrami na základe analýzy REM obrazu, následne sa vyfarbili a zmerali sa koloristické vlastnosti vyfarbených vlákien. V diplomovej práci sa diskutuje o vplyve geometrických parametrov PET vlákien na silu vyfarbenia a celkovú farebnú odchylku.

**Súhrny diplomových prác obhájených  
na Katedre chémie a technológie polymérov a textilu,  
FPT TnU so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia  
v školskom roku 2000/2001**

**Marek Adamec:**

**ŠTATISTICKÉ METÓDY, ICH VYUŽITIE VO ZVYŠOVANÍ KVALITY KONFEKČNEJ VÝROBY**

Diplomová práca sa zaoberá štatistickými metódami a ich využitím pri zvyšovaní kvality konfekčnej výroby v a.s. OZETA, odevné závody Trenčín. Jednotlivé štatistické metódy slúžia na hodnotenie respektíve zvyšovanie kvality dodávaného materiálu, rozpracovaného a hotového výrobku.

**Eleonóra Benčíková:**

**HODNOTENIE VLASTNOSTÍ VÝSTUŽNÝCH KORDOVÝCH TKANÍN PRE VÝROBU AUTOPLÁŠŤOV**

V úvode predloženej práce je spracovaný prehľad literárnych poznatkov z oblasti rozvoja a hodnotenia výstužných materiálov pre konštrukciu autoplášťov. V experimentálnej časti práce boli vykonané hodnotenia FMH parametrov polyesterových a polyamidových textilných kordov po statickom a dynamickom namáhaní.

**Soňa Hargašová:**

**ROZŠIROVANIE MOŽNOSTÍ VYUŽÍVANIA VÝPOČTOVEJ TECHNIKY PRI TVORBE STRIHOVEJ DOKUMENTÁCIE V ODEVNEJ VÝROBE**

Táto diplomová práca sa zaoberá rozširovaním možností využitia výpočtovej techniky pri tvorbe strihovej dokumentácie v odevnej výrobe. Uvedená problematika je konkrétnie spracovaná pre nové spôsoby polohovania strihových šablón, rezania strihových šablón a pre prenos podkladov pre strihanie na výrobné divízie.

**Miloš Mičátek:**

**NOVÉ TECHNOLOGICKÉ PRVKY, NÁSTROJ ZVÝŠOVANIA KONKURENCIESCHOPNOSTI ODEVNÉHO PODNIKU**

Diplomová práca rieši modernizáciu odevných strojov na sakovej dielni a spracovanie strečových materiálov obsahujúcich elastomérovú zložku. Prínosom práce je konkrétny návrh nových technologických prvkov v skutočných podmienkach odevného podniku OZETA, a.s.

**Slávka Miníková:**

NOVÉ METÓDY HYDROFOBIZÁCIE POLYSACHARIDOV, VEDÚCE K BIOSURFAKTANTOM

Pripravili sa estery a nové zmiešané estery O-hydroxyethylcelulózy jej parciálnej hydrofobizáciou s chloridmi vyšších mastných kyselín, a novými postupmi so zmiešanými anhydridmi pripravenými „in situ“ ako aj reesterifikáciou s vinyllaurátom. Stanovili sa ich vybrané povrchovoaktívne vlastnosti – povrchové napätie, pracia účinnosť, antiredepozičná a emulgačná účinnosť. Väčšina pripravených esterov sa vyznačuje výbornými emulgačnými účinkami, ktoré sú porovnatelné s komerčným emulgátorom Tweenom 20. Zaujímavé sú tiež aj pracie a antiredepozičné účinky.

**Milan Kyčerka:**

ANALÝZA VPLYVU OCEĽOVÝCH VÝSTUŽNÝCH MATERIAĽOV NA DYNAMICKÉ VLASTNOSTI AUTOPLÁŠTOV

V predloženej práci je spracovaný prehľad literárnych poznatkov z oblasti hodnotenia oceľových výstužných materiálov používaných do pneumatík a ich vplyv na dynamické vlastnosti autopláštov. V hlavnej časti sú popísané skúšobné metodiky FMH vlastností oceľových výstužných materiálov a skúšobné metodiky hodnotenia vlastností týchto výstužných materiálov, predovšetkým vo väzbe na adhéziu ku gumovým zmesiam.

**Beáta Mokráňová:**

VPLYV KVALITY VSTUPNÝCH SUROVÍN NA VLASTNOSTI PRIADZE

V tejto diplomovej práci sa posudzuje vplyv kvality vstupných surovín na vlastnosti priadze. Na vzorkách 100% vlnenej priadze sa sledujú tieto ukazovatele kvality: hmotná nerovnomernosť, jemnosť, pevnosť, ľažnosť, čistota priadze.

**Katarína Ridékyová:**

HLADANIE PRÍČIN VZNIKU ŽMOLKOVITOSTI U VLNÁRSKÝCH ČESANÝCH TKANÍN

Diplomová práca sa zaoberá hľadaním príčin žmolkovitosti u vlnárskych česaných tkanín. Experimentálna časť obsahuje skúšobné metodiky, používanú prístro-

jomú techniku a výsledky experimentov jednotlivých skúšok zameraných na žmolkovitosť. Boli zistené vzťahy medzi tvorbou žmolkov na tkanie a ich likvidácia.

**Miriám Surá:**

FARBENIE VLNENÝCH ČESANCOV REAKTÍVNymi FARBIVAMI

V a.s. Merina sa v súčasnej dobe vlnené česance farbia prevažne 1:2 kovokomplexnými farbivami. Diplomová práca sa zaoberá porovnaním vyfarbení 1:2 kovokomplexnými a reaktívnymi farbivami. Na základe dosiahnutých výsledkov sa MERINE a.s. doporučuje, aby boli 1 : 2 kovopokomplexné farbivá používané na farbenie vlnených česancov v budúcnosti plne nahradené farbivami reaktívnymi.

**Zuzana Štefancová:**

HYDROFOBIZÁCIA PRÍRODNÝCH POLYMÉROV

Študovali sa povrchovo-aktívne vlastnosti nových vodorozpustných derivátov pripravených parciálnej hydrofobizáciou O-karboxymetylškrobu (DS = 0.25), viacerými postupmi (klasickým spôsobom s chloridmi vyšších mastných kyselín, a tiež novým postupom uvádzaným v literatúre pri modifikácii škrobu so zmiešanými anhydridmi, pripravenými „in situ“ ako aj reesterifikáciou s vinyllaurátom, postupom, ktorý použili autori pri modifikácii celulózy). Z povrchovoaktívnych vlastností sa stanovili u vybraných derivátov, ktoré získali po hydrofobizácii aj rozpustnosť vo vode tieto: povrchové napätie, pracia účinnosť, antiredepozičná a emulgačná účinnosť.

**Vladimíra Tomanová:**

PRÍPRAVA A ŠTUDIUM VYBRANÝCH POVРCHOVO-AKTÍVNYCH VLASTNOSTÍ O-KARBOXYMETYLCELULÓZY

Pripravili sa estery a nové zmiešané estery O-karboxymetylcelulózy jej parciálnej hydrofobizáciou a to klasickým postupom s vyššími mastnými kyselinami, ako aj novými so zmiešanými anhydridmi pripravenými „in situ“ aj s vinyllaurátom tzv. reesterifikáciou. Stanovili sa ich vybrané povrchovoaktívne vlastnosti – povrchové napätie, pracia účinnosť, antiredepozičná a emulgačná účinnosť. Vyznačujú sa výbornými emulgačnými a antiredepozičnými účinkami.

## ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

### **Program certifikácie geosyntetických výrobkov**

*GEOTECHNICAL FABRICS REPORT*, 18, 2000, č. 8, s. 14–16

Geosynthetic Institute inicioval zavedenie Programu certifikácie geosyntetických výrobkov, ktorý je zamerný na zaistenie kvality geomembrán z polyetylénu s vysokou hustotou. Program vyžaduje zhodu s normou GRI-GM-13 „Štandardné špecifikácie skúšaných vlastností, frekvencia skúšania a odporúčaná záruka.“ Od kedy v roku 1997 prestala platiť norma NSFS4, neboli pre certifikáciu geomembrán k dispozícii systém s minimálnymi požiadavkami vlastností. Zhodu overuje akreditovaná skúšobňa. Prísna kontrola štatistických údajov z výrobného procesu zaistuje kvalitu v období medzi auditmi, ktoré sa vykonávajú každých šesť mesiacov. V prípade udelenia certifikátu má výrobca právo označovať svoje výrobky „CRI-GM13 certified.“

### **Geosyntetické membrány pod budovami zabraňujúce prenikaniu bioplynu**

*GEOTECHNICAL FABRICS REPORT*, 18, 2000, č. 8, s. 30–33

Na bývalých skládkach odpadu je možné stavať budovy za predpokladu, že sa použije vhodná geomembrána ako bariéra zabraňujúca prenikaniu bioplynu. V obidvoch popísaných prípadoch bola pod budovy inštalovaná 3 mm hrubá prefabrikovaná bitumenová geomembrána, pozostávajúca z netkanej textílie, modifikovaného bitumenu a plniva. Hoci difúzia metánu cez geomembránu bola minimálna, z bezpečnostných dôvodov zabudovali do hĺbky 500 mm drenážne potrubia s priemerom 150 mm, ktoré viedli až na strechy budov, kde boli inštalované vývey s detektormi metánu. Geomembránu dodala kanadská firma Soprema. Tabuľka uvádzajúca prienik metánu geomembránami z rôznych materiálov môže slúžiť ako vodítka pri navrhovaní bariérových systémov.

### **Uzávery kalojemuov**

*GEOTECHNICAL FABRICS REPORT*, 18, 2000, č. 8, s. 44

Hodnotili sa geotextilné výstuže dvoch uzáverov kalojemu naplnených kalom z celulózok a papierní. V prvom prípade bola použitá polypropylénová geotextília z multifillu, v druhom polypropylénová geomriežka, obidve s vysokou pevnosťou v priečnom a pozdižom smere. Na ne naviezli 1,2–1,8 m hrubú vrstvu piesku a na geosyntetický materiál z PVC s hrúbkou 30 mm vrchnú kryciu vrstvu zeminy. V ďalšom projekte uzáver kalojemu s kontaminovaným banským odpadom. V tomto prípade použili netkanú textíliu zošitú s tkanou geotextiliou, ktoré plnili separačnú a spevňovaciu funkciu a zároveň tvorili podklad pre vrstvu zeminy a krycí materiál. Obidve boli vyrobené z polypropylénu. V tabuľkách sú uvedené ľahové a pevnostné charakteristiky použitých materiálov.

### **Elektricky vodivé textílie pre široké aplikačné oblasti**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 7, s. 16–17

Britská firma Gorix Ltd. vyuvinula elektricky vodivé textílie, schopné zabezpečovať konštantné vyhrievanie pri nízkom napäti. Textílie Gorix sú tkaniny z akrylových vlákien karbonizované v inertnom prostredí pri teplote 100 °C. Významným technickým faktom je 10 percentný rozdiel medzi číslom priadze osnovy a číslom priadze útku. Karbonizovaná textilia je zapuzdrená medzi dvomi vrstvami textílií. Zdrojom energie môže byť batéria, autobatéria a pod. Textilia je nehorľavá, bezpečná, zdravotne nezávadná, netaví sa, nereaguje s vodou. Široké aplikačné oblasti zahrňajú športové odevy, potápačské skafandre, prikrývky, koberce na vyhrievané podlahy, prikrývky pre kone, poľahovky do dopravných prostriedkov, vyhrievacie prvky pre priemyselne použitie a pod.

### **Technológia Softswitch mení inteligentné odevy z fikcie na skutočnosť**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 7, s. 18–19

„Inteligentné“ textílie a odevy so zabudovanou elektronikou a počítačmi už nie sú výplodom fantázie autorov science fiction. Klávesnice a číselníky zabudované do odevov umožnia vyťukáť telefónne číslo, napísať správu, rozsvietiť svetlo, zapnúť prehrávač alebo televízor. Softswitch vyuvinuli dve novozélandské textilné ústavy v spolupráci s britskou elektronickou firmou Peratech Ltd., ktorá dodáva elasto–rezistentné polyméry s unikátnymi elektronickými vlastnosťami. Táto technológia je kompatibilná s textiliou akejkoľvek konštrukcie z akýchkoľvek materiálov. Textilia sa môže prať a ošetrovať ako bežné textílie. Dotykové senzory je možné zabudovať aj do čalúneného nábytku, do kobercov, hračiek, tapiet a podobne.

### **Prečo priemysel prechádza na technológiu laminácie suchým teplom?**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 7, s. 21–24

Pri termickom spájaní dvoch alebo viacerých substrátov sa používajú suché lepidlá a relativne nízke teploty. Táto technológia je na rozdiel od tradičných postupov výhodná z ekologického hľadiska, okrem toho prináša značné úspory energie. Umožňuje vyrábať pevné a trvanlivé textilné lamináty vhodné pre rôzne aplikáčné oblasti, najmä pre automobilový priemysel, športový tovar, bytovú oblasť. Používané lepidlá majú formu

prášku, fólie alebo adhézneho rúna na báze termoplastických zlúčení. Nízka teplota laminácie umožňuje spracovávať aj materiály citlivé na teplo. Pôvodný vzhľad materiálu zostáva po laminácii zachovaný.

### **Polymérne vlákna nového milenia pre náročné aplikácie**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 7, s. 29–31

Novinkou pre nadchádzajúce tisíctočie sú tzv. „bio relevantné“ vlákna so štruktúrou zhodnou s vláknenami biologických systémov. Uplatnenie majú najmä v medicíne. Široké možnosti použitia majú vodivé vlákna. Využívajú sa vo vyhrievacích prvkoch, v elektrických kontaktoch, na tienenie EMI, elimináciu statického náboja. Základnými typmi sú kovové vlákna a chemicky modifikované organické verzie obsahujúce vodivý polymér. Novinkou sú mono a multifilamenty s vysokou vodivosťou na báze polyanilínu vyvinuté pracovníkmi Univerzity Durham, V.B. Progresívnu technológiou je elektrostatické zvlákňovanie polyméru. Touto problematikou sa zaoberejú na University of Massachusetts.

### **Použitie polypropylénu v technických textiliach**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 7, s. 32–34

Celková výroba polypropylénových textilií predstavuje takmer 5 miliónov ton/rok a ročne sa zvyšuje o 6–7 %. PP je druhé najpoužívanejšie vlákno na svete s 35 %-ným podielom na trhu syntetických vláken v Európe. Zdokonalenie vlastností netkaných textilií z PP vláken umožňuje nový katalyzátorový systém na báze živíc Moplen Ultra. Zavedenie malého množstva modifikovaných dendritických polymérov do hlavného polyméru zlepšuje vyfarbitnosť polypropylénu. Spoločnosť Aegis /USA/ používa na antibakteriálnu úpravu polypropylénových textilií reaktívny organofunkčný silán firmy Dow Corning. Úprava zabraňuje množeniu mikroorganizmov, chráni pred mikróbmi spôsobujúcimi zápach, škvŕny a poškodenie tkaných a netkaných textilií, výplnkových materiálov aj textilií povrstvených uretánom.

### **Textílie, ktoré chránia pred slnečným žiareniom**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 8, s. 15–17

Textílie môžu do značnej miery chrániť pred slnečným žiareniom v závislosti od materiálu a konštrukcie textílie. Túto ochranu je možné ďalej optimalizovať výberom vhodného typu vlákna, štruktúry textílie a úpravy. Čím je textília hustejšia, tým poskytuje lepšiu ochranu. Pri tej istej štruktúre sa ochranný faktor zvyšuje s hrúbkou alebo hmotnosťou textílie. Ochranný faktor je vyšší v prípade tmavších farieb a podstatne klesá u mokrého odevu. Absorpciu UV žiarenia textíliou je možné zvýšiť aplikáciou špeciálnych úprav, napr. Rayosan firmy Clariant. Ochranný faktor textílie sa v Európe skúša podľa normy UV Standard 801, okrem toho existujú pre skúšanie tohto parametra aj austráliske normy. Na strojoch Sulzer sa tkajú textílie, ktoré chránia pred nadmerným slnečným žiareniom aj poľnohospodárske plodiny.

### **Citrus, altius, fortius – rýchlejšie, vyššie, silnejšie**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 8, s. 24–27

O výhere či prehre športovcov na OH v Sydney rozhodovali tisíctiny sekundy. K vynikajúcim výkonom plavcov prispeli aj špeciálne celotelové odevy Aquablade firmy Speedo, ktoré pomáhajú prekonávať odpor vody. Pri vývoji špeciálneho odevu Fastskin sa odborníci firmy Speedo v spolupráci s odborníkmi z oblasti biomechaniky inšpirovali povrchom kože žraloka, ktorá je pokrytá kožnými zubkovitými výrastkami plniacimi funkciu akýchsi spojlerov. Odev je vyrobený s vyšším podielom elastanu ako tradičné plavecké úbory. Elastan redukuje vibrácie svalov a umožňuje zvýšiť výkon športovca. Odev poskytuje komfort nosenia a dokonalú volnosť pohybu. Použitie špeciálnych odevov bolo olympijským výborom povolené, pretože súce pomáhajú efektívnejšie využiť aktívne sily, avšak na rozdiel od dopingu neprispievajú k ich tvorbe.

### **Firma Sandler uvádza na trh netkané textílie pre záhradníctvo a filtračiu**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 9, s. 6

Firma Sandler Nonwovens uvádza na trh netkanú textíliu Sawagrow® určenú na kultiváciu zeleniny bez použitia pôdy. Jednoducho sa aplikuje, je zdravotne nezávadná, s jej kultiváciou nie sú problémy. Netkané textílie Sawascreen® sú vyrobené postupom melt-blown. Používajú sa na filtračné účely. Môžu mať antimikrobiálnu úpravu, sú odolné voči chemikáliám. Na výrobu trvanlivých jemných vrecových filtrov sa používajú mimoriadne jemné vlákna, ktoré zabezpečujú až 90 %-nú účinnosť filtrácie pri nízkej tlakovej strate.

### **Permanentné nehorľavé úpravy pletených bavlnených textilií**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 9, s. 7–10

Nehorľavá úprava ovplyvňuje mechanické vlastnosti pletených bavlnených textilií. Prostriedky pre permanentnú nehorľavú úpravu celulózových materiálov budú reagovať s povrchom textílie, sú na nej fyzicky prítomné, alebo sú zabudované do vlákna. Modifikujú pyrolýzu a mechanizmus horenia. Autori príspevku vykonali skúšky dvoch vzoriek upravených pletených bavlnených textilií a porovnávali ich mechanické vlastnosti s vlastnosťami neupravených vzoriek. Získané výsledky svedčia len o nevýrazných zmenách ľahových a pevnostných charakteristik. Výraznejší vplyv mala úprava na hustotu textílie a pevnosť strihu. Textilia nadobudla tuhosť, ktorú sa nepodarilo celkom upraviť ani opakovou aplikáciou zmäkčovacieho prípravku. Eliminovať nežiaduce účinky nehorľavej úpravy by mali alternatívne postupy dodatočného spracovania.

### **Perseverance Mills – výrobca textilií budúcnosti**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 9, s. 25–27

Firma Perseverance Mills vyvinula textíliu z nekonečných polyamidových vláken nazvanú Equilibrium. Ne-

prepúšťa vietor, je hydrofóbna, ale pritom priehybná. Umožňuje voľný pohyb a poskytuje komfort nosenia. Navyše chráni pred ultrafialovým žiareniom. Vyrábajú sa z nej športové odevy. Sortiment moderných klimatických aktívnych textílií firmy Perseverance obohatili tiež materiály Globetrotter a Perform X (120–225 g/m<sup>2</sup>) s ľahkou údržbou. Tieto textílie odpudzujú aj hmyz. Firma Perseverance vyrába ďalej spacie vaky s výbornými izolačnými vlastnosťami, u ktorých nedochádza k prenikaniu výplne cez vrchný materiál ani cez podšívkou.

### **Možnosť využitia vlákien z kyseliny mliečnej v technických textiliach**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 10, s. 11–13

Výborné fyzikálne vlastnosti, ľahká spracovateľnosť a pokrok dosiahnutý v oblasti výroby vlákien z kyseliny mliečnej predurčujú tieto vlákna pre rozmanité technické i hygienické aplikácie. Ich najväčším výrobcom na svete je firma Cargill Dow Polymers, USA. Charakteristickou vlastnosťou kyseliny mliečnej je schopnosť existovať v niektoré z dvoch opticky aktívnych foriem, čo umožňuje vyrábať polymery s rôznymi pomermi izomérov a molekulovými hmotnosťami. Vlákna sú vhodné napr. na výrobu poťahoviek do automobilov, filtračných médií s vysokou účinnosťou pri filtrácii kvapalín a plnov. Vlákna v sebe spájajú výhody prírodných a syntetických vlákien a textílie z nich sa po skončení životnosti ľahko likvidujú. Zdrojom dextrózy potrebnej na výrobu vlákien sú obilníny.

### **Web-Flex-AX – antialergická textília firmy Web Dynamics**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 10, s. 21

Textília Web Flex-AX firmy Web Dynamics pôsobí ako bariéra zabraňujúca prenikaniu častic väčších ako 0,5 mikrometrov. Zároveň prepúšťa vzduch a paru. Je vhodná na výrobu poťahov na vankúše a paplóny zabraňujúcich prenikaniu alergénov, prítomných napr. vo výkaloch roztočov, ktoré spôsobujú astmu, ekzémy, zápalu nosných slizníc a pod. Textília je vyrobená z jemných vlákien. Tajomstvom jej úspechu je priemyselný systém „výmeny vzduchu“ – kombinácia prieplustnosti pary a vzduchu. Prieplustnosť pary napomáha odvádzať vlhkosť a priehybnosť zabezpečuje tepelnú rovnováhu potrebnú pre lepší komfort.

### **Príručka priemyslu technických textílií pre rok 2001**

*TECHNICAL TEXTILES*, 9, 2000, č. 10, s. 26–93

Adresár firmám pôsobiacim v oblasti technických textílií má dve časti – abecedný zoznam organizácií a register výrobkov a služieb, ktoré tieto organizácie ponúkajú. U každej firmy je uvedený názov, adresa, telefón, fax a e-mail, kontaktné zodpovedné osoby a krátke popisy hlavných činností. Register je rozdelený do viacerých častí podľa výrobkov a ponúkaných služieb. Priebežne aktualizovaný zoznam firm je k dispozícii na internetovej stránke [www.technical-textiles.net](http://www.technical-textiles.net).

### **Farbenie a úprava – dôležitá súčasť výroby vlny**

*TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST*, 2000, č. 1, s. 17–18

Po krátkom prehľade historie farbenia a úprav v ZSSR autor približuje súčasné výsledky laboratórií OAD NPK „CNII Serst“: vývoj nových farbív a TPP, technológií čistenia odpadových vôd a ich zavádzanie vo farbiarskych a úpravarenských prevádzkach, vývoj technológií biocidných a fungicídnych úprav vlnených tkanín a výrobkov, úprav vlny nízkoteplotnou plazmom, vývoj nehorlavivých materiálov na špeciálne ochranné odevy, filtrov a iných technických textílií, netkaných materiálov Sipron a Vazopron pre ruský automobilový priemysel. Ďalšie práce boli zamerané na optimalizáciu receptúr farbenia vlákkenných materiálov zmesami farbív s využitím počítačových technológií. Bol vypracovaný optimalizovaný balík programov objektívnej kolorimetrie zahrňajúci kontrolu kvality vyfarbenia a unikátnu databázu farbív.

### **NITC: na ceste modernizácie prístrojov a zariadení**

*TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST*, 2000, č. 1, s. 20

Ústav OAO NPK „CNII Serst“ vyvinul laboratórny prístroj na farbenie vzoriek textilných materiálov vo forme priadze alebo tkanín. Zariadenie Mikroton „M“ je určené na prípravu tenkých rovnomerných priečnych rezov prírodných a syntetických vlákien a priadzí. Pre laboratórne podmienky bol vyvinutý tiež prístroj TK-1 na stanovenie hrúbky podlahových krytín (skúška podľa GOST 418-70). Krčivosť vlnených a zmesových tkanín podľa GOST 18117-80 sa stanovuje na prístroji PTS-2. Nový prístroj skonštruoval ústav pre vlastnú metodiku merania oderu tkanín v ohybe. Tento ústav ďalej ponúka prístroj na stanovenie stálosti vyfarbenia v trení, poste, destilovanej a morskej vode.

### **Závislosť antimikrobiálnych vlastností textilných materiálov od charakteru rozloženia prípravkov na vlákne**

*TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST*, 2000, č. 1, s. 29–30

Cieľom práce bolo štúdium mechanizmu vplyvu pracích prostriedkov a farbív na antibakteriálne vlastnosti textilných materiálov. Textília vyrobené zo zmesi vlna/kapron/lavsan boli impregnované zmesou pracích prostriedkov Sulfonol NP-3 a Perocell WOLF p-100. Tieto textília získali antibakteriálne vlastnosti v dôsledku oddeľovania povrchovoaktívnych látok z povrchu vlákien. Výrazné fungicídne vlastnosti pozorované tiež u textílií impregnovanými roztokmi vybraných farbív vysvetľuje autor difúziou použitých zlúčenín z textilného materiálu. Mechanizmus pôsobenia vyfarbených opravných vzoriek materiálu je podmienený vytvorením bariéry na vonkajšom povrchu vlákien, ktorá bráni množeniu mikroorganizmov.

### **Enzymatické pranie potlačených tkanín pri nízkej teplote**

*TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST*, 2000, č. 2, s. 17–19

Autori príspevku študovali možnosti využitia enzym-

tických prostriedkov domácej výroby s amylolyticou aktivitou pri praní bavlnených tkanín potlačených reaktívnymi farbivami. Ako enzymatické prostriedky použili netoxicke produkty bakteriálneho a mykotického charakteru podliehajúce biologickému rozkladu. Sledovali sa závislosti efektívnosti odstránenia škrobovo-metakremičitanovej záhustky z textilného materiálu pri rôznych teplotách, ako aj závislosti stupňa odstránenia škrobovej záhustky od koncentrácie enzýmu v pracovnom roztoku. Dosiahnuté výsledky pomohli pri vypracovaní racionálneho technologického režimu prania potlačených tkanín so zlepšením stálosťi vyfarbenia pri otore za mokra a úsporami elektrickej energie potrebnej na ohrev technologickej vody.

#### **Projektovanie vpichovaných netkaných materiálov z polymérnych vlákien**

*TEKSTIĽNAJA PROMYŠLENNOSŤ*, 2000, č. 2, s. 29–30

Široké možnosti aplikácie vpichovaných textílii zo syntetických vlákien v baničtve, cestnom stavitelstve, metalurgii, chemickom priemysle alebo v poľnohospodárstve vyžadujú pestrý sortiment materiálov s optickými štrukturálnymi, geometrickými a pevnostnými parametrami. Autori príspevku projektovali tieto materiály s využitím teórie plánovania experimentu. Za premenné zvolili typ ihly, plošnú hustotu vlákennej vrstvy a hustotu vpichovania na vpichovanom stroji IM-1800. Metodika projektovania netkaných materiálov s využitím počítačovo-výrobného programu optimalizácie umožnila projektovať vpichované textilie zo syntetických vlákien 0,1–0,5 tex s dĺžkou  $50 \cdot 10^{-3}$ – $100 \cdot 10^{-3}$  m a plošnou hustotou 0,15–0,55 kg/m<sup>2</sup>.

#### **Textilná chémia: z 20. do 21. storočia**

*TEKSTIĽNAJA PROMYŠLENNOSŤ*, 2000, č. 4, s. 14–15

Vývoj textilnej chémie v posledných 25 rokoch charakterizovali výrazné kvalitatívne a kvantitatívne zmeny. V najbližšom období možno v tejto oblasti očakávať ďalšie zavádzanie informačných technológií pri riadení upravárenských procesov, využívanie génového inžinierstva a klonovania pri vývoji prírodných vlákien vysokej kvality, mikrobiológie pri získavaní rastlín s vysokým obsahom pigmentov vhodných na výrobu nových prírodných farbív. Pokračovať bude vývoj bezpečných a ekologicky vhodných textilných materiálov. Ďalšie využitie naznamenajú TPP na báze enzýmov. Perspektívne sú biotechnológie a technológie úprav na princípe plazmy. Receptúry úprav sa budú optimalizovať z ekologického aj ekonomického hľadiska. Predpovedá sa širšie využitie kombinovaných technológií dodávajúcich textiliam celý komplex vlastností.

#### **Rozšírenie sortimentu priadzí s využitím krátkeho ľanového vlákna**

*TEKSTIĽNAJA PROMYŠLENNOSŤ*, 2000, č. 4, s. 30–31

Jedným z aktuálnych trendov pri rozširovaní sortimentu priadzí s využitím krátkeho ľanového vlákna je

zniženie lineárnej hustoty priadze. Autorky príspevku použili krátke ľanové vlákno spracované v Nesvizskom ľanovozode na zariadení firmy Laroche a vyrobili z neho skúšobnú partiu priadze 20 a 25 tex zo zmesi viskóza/ľan (80/20) a viskóza/ľan/PES (66/17/17). Vykonané skúšky fyzikálno-mechanických a spracovateľských vlastností priadzí potvrdili, že využitie krátkeho ľanového vlákna umožňuje rozšíriť sortiment zmesovej priadze požadovanej kvality za predpokladu zniženia jej lineárnej hustoty na 18,5 tex.

#### **Laroche kotonizuje bieloruský ľan**

*TEKSTIĽNAJA PROMYŠLENNOSŤ*, 2000, č. 5, s. 39

Linka na kotonizáciu ľanového vlákna francúzskej firmy Laroche inštalovaná v Nesvizskom ľanárskom závode v Bielorusku umožňuje vyrábať kotonizované vlákna s rôznymi kvalitatívnymi parametrami podľa účelu ich použitia. Kotonizované ľanové vlákno je vhodné na výrobu zmesových priadzí 25–50 tex pre ďalšie spracovanie do tkanín, pletenín a pod. Lineárna hustota je 1–0,8 tex, obsah pazderia a cudzích častic max. 0,5–1,5 %, obsah vlákien kratších ako 15 mm 20–28 %, pevnosť v tahu 27 cN/tex. Z ľanového vlákna sa bude vyrábať široký sortiment nových konkurencieschopných výrobkov pre rôzne aplikačné oblasti.

#### **Komplexotvorné látky pri praní surovej vlny**

*TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS*, 37, 2000, č. 2, s. 127–130

Najväčšia časť prímesí obsiahnutá vo vlni sa odstráni počas prania surovej vlny. Na vlákennom materiáli však aj nadáľ zostávajú zvyškové znečistenia. Tieto znečistenia ovplyvňujú nielen farbu vlny, ktorá má vplyv na cenu vlny, ale môžu spôsobovať aj problémy pri spracúvaní. V práci sa sleduje vplyv účinnosti komplexotvorných látok pri praní surovej vlny a vlnených česancov, ktoré boli upravené roztokmi FeCl<sub>3</sub>. Komplexotvorné prostriedky podporujú uvolňovanie špiní pri praní surovej vlny a vedú k belšej a čistejšej vlni. Najlepšie efekty sa dosiahli pri praní veľmi znečistenej vlny a pri použíti komplexotvorných prostriedkov na báze alkylfosfonátov. Alkylpolyfosfonáty, polyakryláty s bočnými sacharidovými skupinami, kyseliny karboxylové a polyakryláty sa preukázali ako najefektívnejšie pri praní surovej vlny vzhľadom na odstraňovanie iónov železa. Výsledkom je zlepšený stupeň belosti.

#### **Redepozícia a stárnutie špiní v textilnom praní**

*TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS*, 37, 2000, č. 3, s. 184–186

V práci sa sledoval vplyv doby zotrvenia a simulovaného stárnutia na redepozíciu. V stroji Litest sa prala textília s testovacím znečistením pozostávajúcim z oxidu železa, kremeňa a zmesi tuk/olej. Ukázalo sa, že redepozícia na zmesi polyester/bavlna a polyesterových pleteninách stúpa so zväčšujúcou sa dobu zotrvenia znečistení v pracom roztoku. Redepozícia sa zväčší do

datočnou agitáciou špinavých pracích roztokov. Z toho možno usúdiť, že efekty stárnutia sa vyskytujú pri znečisteniach a vo výraznej miere ovplyvňujú redepozíciu.

#### **Antimikrobiálne vlastnosti bieliacich prostriedkov** *TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS*, 37, 2000, č. 4, s. 230–235

Tepelná inaktivácia mikroorganizmov počas prania pri nízkych teplotách (30–40 deň) sa musí kompenzovať pridaním látok s antimikrobiálnym účinkom. Cieľom práce bolo zistiť, či bieliacimi systémami sa dosiahne redukcia mikroorganizmov. Sledoval sa aj vplyv hodnoty pH. V prevádzkových pokusoch sa zistilo, že použitím bieliacich systémov je možné usmrtiť baktérie (*E.coli*, *Entc.faecium*) počas prania pri nízkych teplotách.

#### **Nové výrobky obsahujú nehorlavé vlákna** *TEXTILE WORLD*, 150, 2000, č. 1, s. 16

Jedným zo špeciálnych polyesterových výrobkov firmy KoSa je nehorlavé vlákno AVORA FR. Textiliám používaných v hoteloch, dopravných prostriedkoch, zdravotníckych zariadeniach a bytových interiéroch dodáva komfort, luxusný vzhľad a predovšetkým vysoký stupeň ochrany voči požiaru. Z vlákna AVORA FR sa vyrábajú závesy, vankúše, posteľné prikrývky, nábytkové poťahovky a pod.

#### **Výrobca polymérov predstavuje vlákna vyrobené z obilia**

*TEXTILE WORLD*, 150, 2000, č. 2, s. 76–79

Obilia je základnou zložkou používanou pri výrobe nového radu polymérov Nature Works PLA spoločnosti CARGILL DOW POLYMERS. Táto firma vyuvinula technológiu extrakcie prírodného rastlinného cukru z obilia. Fermentáciou dextrózy vzniká kyselina mliečna, z ktorej sa po destilácii a odstránení vody vytvára polylaktidový polymer aj z ryže, kukurice, polnohospodárskeho odpadu, z akýchkoľvek celulózových produktov. Polyméry Nature Works PLA sú ekologicky vhodným výrobkom. Vyrábajú sa z obnoviteľných surovinových zdrojov. Vlákno z tohto polyméru je vhodné na výrobu širokého sortimentu tkaných a netkaných výrobkov s výbornými vlastnosťami a veľmi dobrou vyfarbiteľnosťou najmä disperznými farbivami.

#### **Elektrostatický odlučovač firmy Croll-Reynolds** *TEXTILE WORLD*, 150, 2000, č. 4, s. 59–61

Problém odstraňovania submikroskopických častic olejov a povrchovoaktívnych prostriedkov, ktoré sa kondenzujú pri spracovaní vlasových priadzí, riešia pračky plynu len čiastočne. Na odstraňovanie týchto častic inštalovala firma Croll-Reynolds účinný elektrostatický odlučovač využívajúci korónový výboj. Technológia odlučovania pozostáva z troch krokov: nabíjanie znečistujúcich častic, ich zber na zbernom povrchu a čistenie zberného povrchu. Zachytené častice olejov a povrchovoaktívnych látok je možné regenerovať, čím

sa znižuje zaťaženie odpadovej vody. Ak sa vracia do procesu, dochádza k úsporám spotreby čistej vody.

#### **Goulston Technologies: Antimikrobiálna úprava-ochrana pred mikróbmí**

*TEXTILE WORLD*, 150, 2000, č. 4, s. 70–71

LUROL AMS firmy Goulston je aplikáčny systém využívajúci technológiu pojenia antimikrobiálneho prostriedku na povrch upravovaného substrátu. Nanesené nemigrujúce samopolymerizujúce molekuly zabráňajú množeniu mikróbov a baktérii a zachovávajú si dlhodobú účinnosť. Nie sú nebezpečné pre ľudský organizmus a sú preto vhodné aj na úpravu odevov prichádzajúcich do styku s pokožkou (ponožky, zdravotnícke výrobky a pod.). Druhou alternatívou je nanášanie migrujúcich antimikrobiálnych systémov na báze organických a organokovových zlúčenín, ktoré zabijajú mikróby. Ich účinnosť je obmedzená a klesá najmä v dôsledku prania.

#### **Textilie a protipožiarna ochrana – súčasnosť a perspektívy**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 5/6, s. 10–14

Zákonné predpisy pre horlavosť textilií sa v rôznych európskych a svetových krajinách vyvíjali rozdielne. Predpisy a metódy na skúšanie horlavosti textilií sa internacionálizujú. ISO a EN normy celoplošne nahradzajú bežné národné normy. Platí to najmä pre stavebnictvo a pre koľajové vozidlá. Prechod k harmonizovaným postupom prináša nové požiadavky na textilie, a tým aj dodatočné náklady na skúšky.

#### **Špeciálna bezformaldehydová úprava pomocou polykarboxylových kyselín**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 5/6, s. 16–21

V textilnom priemysle sa intenzívne hľadajú bezformaldehydové alternatívy. Polykarboxylové kyseliny sú slubnou náhradou formaldehydových sieťovacích prostriedkov na báze N-metylolových zlúčenín. Najefektívnejší zošľachtľovací systém pozostáva z kyseliny bután-tetrakarboxylovej v kombinácii s fosfinátom sodným ako katalyzátorom.

#### **Hygienicky účinné priadze použitím chitosanových vláken**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 7/8, s. 10–14

V príspevku je uvedené, že použitím chitosanových vláken s antimikrobiálnym účinkom sa získajú toxikologicky nezávadné hygienické textilné materiály. Zmesové priadze vyrobené z chitosanových a bavlnených vláken sú vhodné na výrobu priliehavých textilií a ponoziek. Na dosiahnutie hygienickej účinnosti priadze stačí pridať do zmesi 10 % chitosanových vláken. Účinok aj po viac než 20 praniach.

#### **Nová permanentná hydrofóbna úprava**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 7/8, s. 16–18

Overuje sa nová metóda na hydrofóbnu úpravu textilných materiálov. Trvalá fixácia (odolná v praní) molekúl s hydrofilnými koncovými skupinami a hydrofóbnnou molekulovou časťou (bolaamifily) je možná na rôznych vlákenných materiáloch. Toto viedie k hydrofobizácii povrchu vláken. Prítomnosť bolaamifilov na povrchu vláken nemá vplyv na prieplustnosť vodných par u tkanín.

### **Stanovenie odolnosti textílií proti mikroorganizmom**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 7/8, s. 19–20

V technickom výbore 248 CEN vypracovala pracovná skupina 13 tri normy (resp. 3 návrhy noriem) na stanovenie odolnosti celulózových textílií voči mikrobiálemu vplyvu, ako aj na dôkaz účinnosti antimikrobiálnej alebo antimykotickej úpravy textílií. Sú určené pre priemyselné a hygienické účely. Výsledky kruhových textov budú zverejnene v blízkej budúcnosti.

### **Transmisiu funkcie architektonických textílií chrániacich pred slnkom**

*TEXTILVEREDLUNG*, 35, 2000, č. 7/8, s. 21–29

Slnčné žiarenie sa dostalo do pozornosti dvoma protikladnými hľadiskami: – solárnu eufóriou (využívanie slnečnej energie) a solárnu hystériou (ochrana pred slnkom). Na jednej strane slnko ako zdroj pozitívnej bezplatnej energie v technických aplikáciach, na strane druhej negatívny vplyv slnečného žiarenia na pokožku a biologické materiály. Ktorá ochrana pred slnkom je lepšia, aký materiál je najúčinnejší, je vonkajšia alebo vnútorná ochrana pred slnkom vhodnejšia? Otázky zaujímavé nielen pre architektov. Kritéria účinnosti použitých materiálov sú uvedené v norme WschVO a umožňujú orientačné porovnávanie. Podrobne je rozbieraná otázka perspektívneho merania a normovania transmisiu funkcií textílií chrániacich pred slnkom.

### **H1 – technológia šikmého vpichovania!**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 22–24

V článku je uvedený princíp technológie šikmého vpichovania H-1, ktorý spočíva v tom, že lepšie vlastnosti rúna sa dosiahnu prenikaním ihiel pod kosým uhlom. Výhody novej technológie: lepšia spätná orientácia vláken, lepšie previazanie vláken než pri plochom vpichovaní, izotrópne vlastnosti rúna sa jednoduchšie dosiahnu v zóne H1, u viacvrstvových rún sa dosiahne lepšie spojenie jednotlivých vrstiev, vyššie hodnoty pevnosti. Uvedené sú výsledky skúšok uskutočnené s automobilovými kobercami, geotextíliami a syntetickou kožou.

### **Nový spôsob mykania**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 58

Jemné rúnové výrobky pre zdravotníctvo a hygienický priemysel sa často spevňujú prúdom vody. Uprednostňujú sa rúna s náhodnou orientáciou vláken a vyravnaným pomerom pevnosti. Rúna sa vyrábajú na

špeciálnych mykacích strojoch nemeckej firmy Spinnbau. Hmotnosť rúna sa pohybuje od 20–250 g/m<sup>2</sup>. Dosiahnuté výkony stroja až do (200 kg/h/m) závisia od jemnosti a typu vláken. Pracovná šírka stroja max. 4 m.

### **Nove vlákna na balistickú ochranu**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 58

Holandská firma DSM High Performance Fibres predstavuje dva nové výrobky na balistickú ochranu: „Dyneema UD SB 31“ (na mäkký ochranný odev, ako nepriestrelné vesty) a „Dyneema UD HB 25“ (na tvrdú balistickú ochranu, napr. príby a pancierovanie vozidiel). Dyneema pozostáva z vláken špeciálne vyvinutých na balistické účely.

### **Plstená podkladovka pre koberce prežíva renesanciu**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 59

Velkí anglickí a európski výrobcovia kobercov majú záujem o plstené podkladovky z chemických a syntetickejvláken, ak obsahujú 20 % vlákna Permafresh. Antibakteriálne a fungicídne vlastnosti znamenajú koniec hnilie. Plst si zachováva počas celej doby životnosti sviežosť a nezapácha. Vyššiu objemnosť kobercov s plstenou podkladovkou má vplyv na ich vyššiu hodnotu a jednoduché kladenie kobercov je ďalším atraktívnym faktorom.

### **Statická a antibakteriálna ochrana pre filtráciu plynov**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 59

Firma R-Stat predstavila na výstave Techtextil 99 nové multifunkčné vlákno na filtračné média. Vlákno „R.Stat/P“ je z vysokopevného polyesteru s integrovanou vrstvou sulfidu medi, ktorá je chemicky naviazaná na polyester. Vlákno ma vysokú vodivosť, vynikajúci, permanentný antibakteriálny účinok a textilný charakter. Je odolný proti vyšším teplotám a kyselinám. Antibakteriálne vlastnosti dosiahnuté iónmi medi sa overovali v ústave J. Pasteura. Antibakteriálne a antistatické vlastnosti sa dosiahnu pridaním 2 % vláken „R.Stat/P“.

### **Úspešné antibakteriálne vlákno firmy Plasticisers**

*VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 1, s. 63

No ve antimikrobiálne vlákno „Permafresh“ so schopnosťou ničiť plesne a huby sa aplikuje do rôznych nových výrobkov. Na trhu je už niekoľko značiek kobercov a kobercových obkladačiek, ktoré ponúkajú spotrebiteľovi vyššiu úroveň hygieny a sviežosti. Látka sa nenaňaša na povrch, ale sa inkorporuje do vlákna. Efekt Permafresh vydrží po celú dobu životnosti kobercov. Už 20 %-ný podiel Permafreshu zabezpečí permanentnú ochranu plstených podložiek z prírodných vláken. Používaním vankúšov a prikrývek z antibakteriálneho vlákna sa odstránilo problém s roztočmi.

## **Geotextílie aj nadálej na vzostupe**

*VLISSSTOFFE/TECH. TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 2,  
s. 8–10

Vysokopevné a málo rozťažné geotextílie sú väčšinou tkané alebo pletené. Ako suroviny sa používajú hodváb alebo fóliové priadze z vysokopevného PET, polyetylénu s vysokou hustotou a PP. Novinkou je aplikácia aramidu a PVA. Aramidové tkaniny majú vysoké pevnosti, veľmi nízke krátkodobé rozťažnosti (2,5–3 %), zanedbateľné predĺženie pri tvarovaní a dobrú stabilitu. Tkaniny z PVA majú vysoké pevnosti v ťahu, 5 %-nú rozťažnosť a malý sklon k predĺženiu pri tvarovaní. Sú stabilné aj v silno alkalickom prostredí. Čažké (500g/m<sup>2</sup>) vpichované rúna z PP vláken, s vysokou stálosťou alkaliach sa používajú pri výstavbe ciest ako celoplošná vložka medzi nosnú vrstvu a betónovú dlažbu. Čažké rúna sa používajú aj na tlmenie otriasov pri kladení kolajníc v mestách.

## **Alternatívne vlasové materiály na mokrú filtračiu**

*VLISSSTOFFE/TECH. TEXTILIEN*, 46, 2000, č. 2,  
s. 12–19

Použitie vlasových materiálov je alternatívou k doteraz používaným filtračným materiálom (tkaninám,

rúnovým textiliám, plstiam). Vhodnou konštrukciou vlasových tkanín plstením sa dosiahne, ba dokonca prečoči efektivita filtračie bežných filtrov pri filtreции Dead End. Kým filter z vlasovej tkaniny sa dá bez problémov vycistiť na základe svojej stability, čistenie filtrov vlasovej pleteniny je úspešné len vtedy, ak vlasový úplet má dostatočnú stabilitu. V rámci výskumnej činnosti v ITV Denkendorf (Institut für Textil- und Verfahrenstechnik) vyvinuli filtračné média, ktoré sú aplikovateľné na kvapalnú filtračiu, pričom vlasová vrstva pôsobí ako účinná filtračná vrstva. Pri aplikácii vlasových materiálov na mokrú filtračiu má rozhodujúci význam najmä orientácia vlasových vláken, zmáčateľnosť vlasových vláken. Ďalším kritériom je prietokový odpor medzi vlasom a vlasovým podkladom.

*Pre publikovanie pripravila Ing. Valéria Čapeková,  
VÚTCH-CHEMITEK spol. s r. o. Žilina,  
Slovenská republika*