



VLAKNA TEXTIL



Ročník 8.
2001

ISSN 1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMBASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts



CONTENTS

- 250 *Golob V., Tušek L.*
The Dyeing of Textiles in supercritical CO₂
- 254 *Ristic N.*
Dyeing Kinetics of Polyamide with reactive Dyes in the Presence of Surfactants
- 257 *Mangovská B.*
Dyeing Properties of Chlorine and Enzyme Treated Wool
- 263 *Glombíková V., Halasová A., Strieborná A.*
Objective Evaluation of Seam Pucker by Imaging Analysis
- 265 *Hurta F.*
Apparatus for Pulling Measurement of Fabric at Rubberizing
- 267 *Marcinčin A., Ujhelyiová A., Zemanová E., Marcinčinová T.*
Adaptability of Concentrates Organic pigments at synthetic Fibres Pigmentation in Mass
- 273 *Prousek J.*
Chemical Reactions caused by inner Area Contamination
- 279 *Murárová A., Jambrich M., Murárová Z.*
Physiology of Clothing III. Clothing Comfort
- 284 *Murárová A., Murárová Z.*
Physiology of Clothing IV. Ecohuman and hygiene Properties of Textiles

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 287 List of Textiles, Fibres and clothing Companies in Slovakia
- 294 **News**
- 299 Subscription for Magazine Fibres and Textil for 2002
- 300 Preice List of Advertisement for 2002

OBSAH

- 250 *Golob V., Tušek L.*
Farbenie textilu v superkritickom CO₂
- 254 *Ristic N.*
Kinetika farbenia polyamidu s reaktívnymi farbivami v prítomnosti tenzidov
- 257 *Mangovská B.*
Vyfarbiteľnosť vlny spracovanej chlóróm a emzýmami
- 263 *Glombíková V., Halasová A., Strieborná A.*
Objektívne hodnotenie vadných stehov obrazovou analýzou
- 265 *Hurta F.*
Zariadenie na hodnotenie pogumovania textílií
- 267 *Marcinčin A., Ujhelyiová A., Zemanová E., Marcinčinová T.*
Spracovateľnosť koncentrátov organických pigmentov pri pigmentácii syntetických vlákien v hmote
- 273 *Prousek J.*
Chemické reakcie znečistenín vnútorného prostredia
- 279 *Murárová A., Jambrich M., Murárová Z.*
Fyziológia odievania III. Komfort nosenia
- 284 *Murárová A., Murárová Z.*
Fyziológia odievania IV. Ekohumánne a hygienické vlastnosti textílií

Z VEDECKOVÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 287 Zoznam textilných, vláknaarských a odevných podnikov SR
- 294 **Zo zahraničných časopisov**
- 299 Objednávka časopisu Vlákna a textil na rok 2002
- 300 Cenník inzercie pre rok 2002

THE DYEING OF TEXTILES IN SUPERCRITICAL CO₂

V. Golob, V., Tušek, L.

*University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Textile Department,
Smetanova ul. 17, 2000 Maribor, Slovenia;
vera.golob@uni-mb.si; lidija.tusek@uni-mb.si*

Textile dyeing in supercritical CO₂ is one of the most advanced dyeing technologies, since instead of water the dyeing medium is carbon dioxide in the supercritical state. It has a density and dissolvability similar to liquids, but viscosity and diffusion properties similar to gases. SC CO₂ dissolves hydrophobic substances including disperse dyes, therefore, it is suitable for the dyeing of synthetic fibres, especially PES. In comparison to conventional aqueous PES dyeing processes, this dyeing process has ecological advantages since no wastewater appears.

The effects of pressure at constant temperature have been investigated regarding the solubility of the disperse dyes and the dyeing of PES in supercritical CO₂ with individual dyes and their mixtures. The pressure variations cause differences in colour, especially when mixtures of dyes are used. The dyed samples were evaluated using colorimetry.

1. INTRODUCTION

CO₂ above the critical temperature ($T_c = 31\text{ }^\circ\text{C}$) and the critical pressure ($P_c = 74\text{ bar}$) is supercritical fluid, which is neither a liquid nor a gas, but has the properties of both. The density and dissolvability of CO₂ in a supercritical state are similar to liquids, whilst its viscosity and diffusion properties are similar to gases. The key property of supercritical CO₂ as the dyeing medium is its ability to dissolve hydrophobic substances including disperse dyes. The supercritical fluid has two tasks in the dyeing process: it heats the substrate which cause the macromolecules to move in the PES fibre for the formation of free volume, and transports the dyes [1]. This process can be controlled by temperature and by pressure.

The dyeing process in CO₂ has, in comparison to conventional aqueous PES dyeing processes, environmental benefits since no wastewater appears, no auxiliaries are needed for dyeing and the residual dyestuff can be reused. CO₂ can be recycled after dyeing by decreasing the temperature and the pressure and the textile material is dry. In addition to its ecological advantages, the new dyeing process substantially reduces the costs of chemicals, auxiliaries and energy costs for drying. Many research groups around the world, therefore, are performing research work on the use of supercritical CO₂ in textile applications [1–6]. The first pilot plant machines have been exhibited already at ITMA 1995 by Josef Jasper and Uhde Hochdrucktechnik (Germany). The disadvantage related to dyeing in SC CO₂ is that the investment costs for the dyeing equipment are relatively high compared with conventional dyeing equipment.

Information about the fibres behaviour and their physical properties in supercritical CO₂ [3,7] and the solubility data of used dyes [6] are important for the dyeing process in supercritical CO₂. In industrial practice dye-

ing with mixtures of dyes is prevalent, therefore, the solubility of three disperse dyes and their mixtures was investigated. The dyeing experiments on the PES fibres were performed using these dyes and the effect of their interactions in dye mixtures on the solubility and dyeability was studied. The dyed samples were evaluated using colorimetry and CIELAB colour system.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Substrate: Washed 100% PES fabric was used in the dyeing experiments.

Dyes: The dyeing was performed using three disperse dyes, developed by CIBA especially for supercritical fluid dyeing. Their chemical constitution is a commercial secret; only molecular masses are given with an accuracy of $\pm 5\%$. The code names of the dyes are: Yellow SM2P ($M = 360\text{ g/mol}$), Red SM2P ($M = 430\text{ g/mol}$), Blue SM1P ($M = 400\text{ g/mol}$)

CO₂ : 99.97% pure (by volume).

2.1 Solubility measurements

A static-analytical method was used for the solubility measurement of the disperse dyes in supercritical CO₂. The reliability and efficiency of this solubility measuring technique had been established previously [8]. The basic functions of the equipment are presented in Fig. 1.

Approximately 10 g of solid dye was charged in the 500-ml cell, and liquefied CO₂ was pumped into it. The system was electrically heated using a heating jacket and maintained at a constant level within $\pm 0,5^\circ\text{C}$. The autoclave temperature was measured using a thermocouple and the pressure was measured using a Digibar PE 200 pressure transducer (Hotinger Baldwin

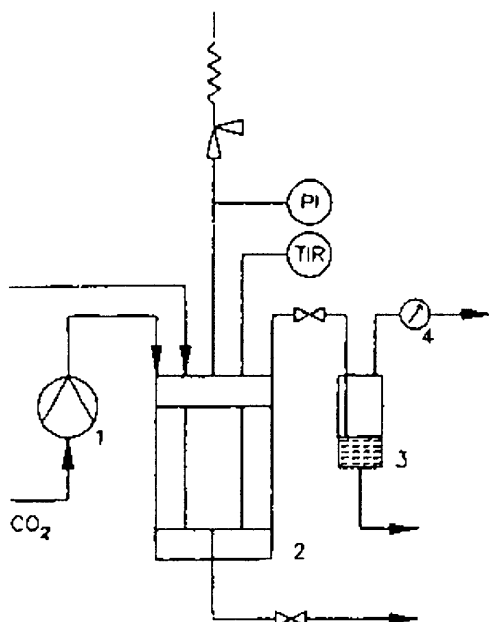


Fig. 1 Flow diagram of the experimental equipment: 1 – high – pressure pump, 2 – autoclave, 3 – sampling trap, 4 – rotameter

Messtechnik-the accuracy $\pm 0,5$ bar). The solid and CO_2 phases were mixed by shaking until the equilibrium was reached. As the separation of the phases was established, a sample of the fluid phase was taken by the use of a sampling valve in a trap using ethanol. The amount of CO_2 released (cca. 1l) was measured with a rotameter (accurate to ± 0.02 l). The drop in the pressure observed while taking the samples was from 7-3 bar, depending on the pressure in the cell. A temperature change was undetected. The volume of the dead space between the cell and the sampling valve was $1,1 \times 10^{-2}$ ml. Further experiments could have been done after the particular time lapse needed to obtain equilibrium because the quantity of the sample was sufficiently small compared to the volume of the equilibrium cell.

The concentration of each dye in the acetone was determined by VIS spectroscopy using Lambert-Beer law. A UV/VIS spectrophotometer Lambda 2 (Perkin Elmer) was used. The solubility is expressed as the equilibrium mole fractions of a dye in CO_2 by the equation:

$$y = n_{\text{dye}} / (n_{\text{dye}} + n_{\text{CO}_2}) \quad (1)$$

where n_i are moles of substance i .

2.2 Dyeing process

Individual dyes (yellow, red and blue) were used as well as their mixture of two (mass ratio 1:1) and a mixture of all three (mass ratio 1:1:1). The dyeing was performed with 3% of individual dyes or their mixtures of dyes per weight of fabric. The dyeing conditions were 130°C and 250 or 300 bar, the dyeing time was 20 mins. Samples were dyed in a static high-pressure ap-

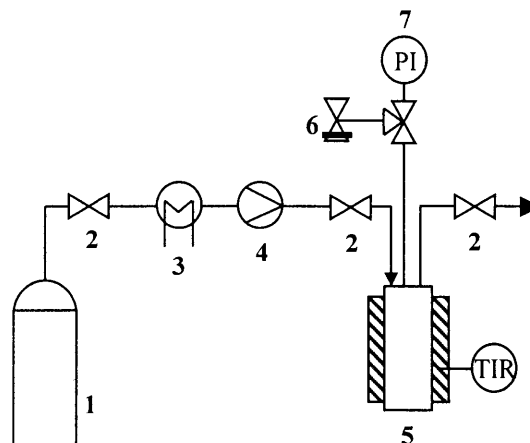


Fig. 2 Static apparatus for SC CO_2 dyeing 1 – CO_2 tank, 2 – high pressure valves, 3 – heat exchanger, 4 – high pressure pump, 5 – autoclave with external heating, 6 – safety valve, 7 – manometer

paratus for supercritical CO_2 dyeing which is schematically shown in Fig. 2.

The dyebath was circulated inside the autoclave due to a magnet stirrer. Approximately 0.5 g of fabric, 3% of dye or mixture of dyes and a magnet stirrer were put inside the 0,12 l autoclave (5). The CO_2 from the supply tank (1) was cooled to a liquid state and then pumped into the autoclave by means of a high-pressure pump (4). When the pressure of 50 bar was reached, the system was briefly thermostated to attain the working temperature. The pressure was increased to the working pressure after approx. 15 mins. The dyeing was accomplished in 20 mins under isobaric and isothermal conditions. Later, the heating oil bath was removed and in approx. 5 mins CO_2 was expand. The dyed samples were rinsed with acetone to remove the unfixed dye.

The amounts of sorbed dyes were evaluated by a Soxhlet extraction of the dyed samples with hot chlorobenzene, and a VIS spectrometry measurement. The concentration of extracted dyes was determined according to Lambert-Beer law.

The dyed samples were evaluated using colorimetry. The reflectance of the dyed samples was measured by the TEXFLASH DC 3881 spectrophotometer (Datacolor) and the CIELAB colour co-ordinates were calculated.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental equilibrium solubility was determined under conditions important for dyeing in SC CO_2 , i.e. at temperatures of 130°C and in pressure at 250 bar and 300 bar. The solubility results for single dyes and their mixtures are shown in Fig. 3.

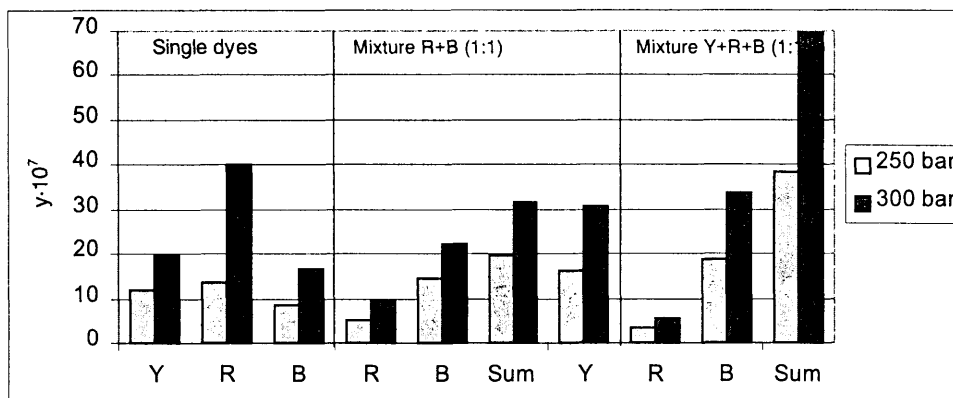


Fig. 3 The solubility (y) of single dyes and their mixtures

The solubility of the single dye as well as the individual dyes in mixtures of two and three dyes at 130 °C, increases with raised pressure. As the pressure rises, the carbon dioxide density increases and the main intermolecular distance of the carbon dioxide molecules decreases, thereby increasing the specific interaction between the dye and CO₂ molecules [9].

The solubility of an individual dye in a mixture is not the same as the solubility of single dyes thus indicating the interdependence of dyes. Single red dye exhibits the highest and blue dye the lowest solubility in CO₂ under experimental conditions. The pressure increase has the greatest influence on the solubility of the red dye since its molecular mass is the greatest. In a mixture the trends are opposite. In the mixture of red and blue dyes with mass ratio 1:1 the blue dye exhibits better solubility than the red dye. Similar results have been obtained using a mixture of yellow, red and blue dyes in a mass ratio 1:1:1. The blue and yellow dyes have better solubility than the red dye, the solubility of which is approx. six times lower as than when a single red.

The dyeing of the PES fabric was performed at 130 °C and the pressure at 250 bar and 300 bar, respectively. In previous research it was established that a dyeing temperature at 130 °C has the greatest influence on the diffusion process. Fig. 4 shows that the highest amount

of fixed dyes when dyeing with single dyes is attained at 130 °C and 300 bar. Under certain conditions the blue dye has the highest fixation rate, the red dye a little lower and the yellow dye the lowest. The pressure positively influences the amounts of the fixed dyes since with increasing pressure the quantity of dyes on the fabric rises.

Similar results are obtained using a mixture of two dyes (red and blue in the mass ratio 1:1) but the highest amount of fixed dyes is observed. With the rise of pressure from 250 bar to 300 bar, 10% more of red and 20% less of blue dye is sorbed; therefore the total uptake is only slightly changed – more important is the change in dye ratio, which influences the colour change. The blue dye has smaller molecules than the red dye, so in theory it migrates easier [10]. The blue dye probably sets free the locations in the fibres that are occupied by the red dye, because of its better migration properties. Dyeing with the mixture of three dyes (yellow, red and blue dyes in the mass ratio 1:1:1) gives lower total amounts of fixed dyes than dyeing with the mixture of two dyes. This indicates that the dyes compete for accessible locations in the fibres, and exhibits the importance of the presence of the yellow dye, which has the smallest molar mass and the best migration abilities. Raising the pressure from 250 bar to 300 bar at a con-

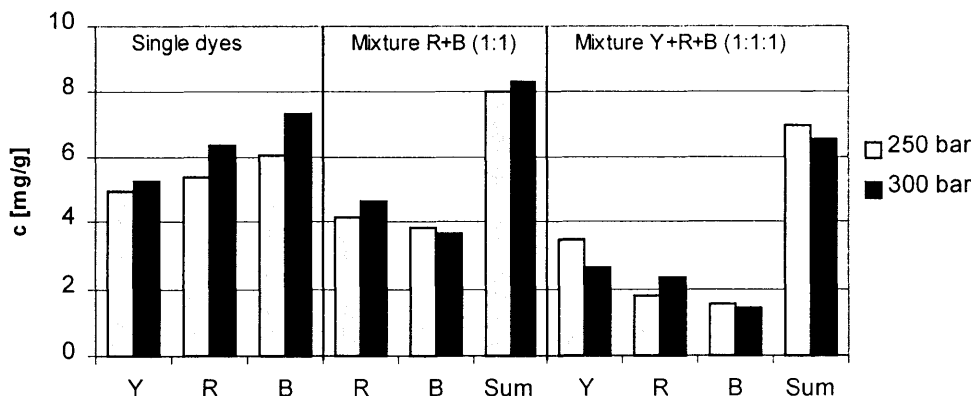


Fig. 4 The sorbed dye amount in the fibre (c) of single dyes and their mixtures

stant temperature causes a decrease in the amount of the yellow dye, an increase in the amount of the red dye and a decrease in the amount of the blue dye.

The most important element, when dyeing with a mixture of dyes, is the ratio of the amounts of dyes on the fabric because every change causes a change in colour. The former results are confirmed by colorimetric evaluation of dyed samples. In the case of red and blue dye mixture, a sample dyed at higher pressure is redder and less blue, which is indicated in the shift of *h* value from 350 to 343. In the case of samples dyed with a mixture of three dyes at higher pressure the *h* value is changed from 67 to 57 which means a redder colour.

4. CONCLUSIONS

Comparison of the solubility of the dyes and the dyed samples indicates that the solubility of the dyes is a condition for successful dyeing but it does not have an important influence on the amount of sorbed dye into the fibre. This confirms the well-known theory, applicable to aqueous dyeing, that the dissolution of the dyes in a dyebath is not the slowest and, thus, not the crucial phase of dyeing. The slowest dyeing phase is the diffusion of a dye into the fibre interior, being a combined function of both the free volume in the fibre and the temperature. Dyeing in supercritical CO₂ is not an exception yet there are a lot of unknowns concerning the mechanism of dyeing in supercritical CO₂. From the results we can conclude:

- the chosen dyes have comparable solubility in supercritical CO₂ since equilibrium mole fractions of the dyes are in the range of 10⁻⁷–10⁻⁶.
- no direct correlation between the solubility of dyes and the dyeability of the PES fibres in supercritical CO₂ under chosen conditions was found. The rise in the solubility of single dyes is in the order of red,

yellow and blue dye, but the rise in the amount of sorbed dyes is in the order of blue, red and yellow dye.

- the change of pressure from 259 to 300 bar does not alter the colour yield significantly, but the ratio between the dyes is changed when dyeing with mixtures of dyes.

Furthermore, a lot of research work has to be done to introduce this process into practice. One of the main issues is laboratory recipe preparation or colour match prediction, which cannot be successful without laboratory equipment for simulating the commercial process.

5. REFERENCES

- [1] Knittel D., Saus W., Schollmeyer E, *Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Processes*, Journal of Textile Institute, 84 (1993), 4, p. 534–552.
- [2] Bach E., Cleve E., Schollmeyer E., *Dyeing of PET Fibers in Supercritical CO₂*, High Pressure Chemical Engineering, 1996, Elsevier Science.
- [3] Drews M.J., Jordan C., *The effect of SC CO₂ dyeing conditions on the morphology of PET fibers*, AATCC, Book of Papers, 1994, p. 261–272.
- [4] Montero G. A., Smith C. B., Hendrix W. A., Butcher D. L.: *Supercritical Fluid Technology in Textile Processing; An Overview*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), p. 4806–4812.
- [5] Golob V., Jeler S., Tušek L., *Barvanje PES v nadkritičnem CO₂*, Tekstilec 39 (1996), 3–4, p. 59–65.
- [6] Tušek L., Golob V., *The solubility of disperse dyes in supercritical CO₂*, Chem. Technik, 51 (1999), 2, p. 79–83.
- [7] Sfiligoj M. S., Zipper P. WAXS analysis of structural changes of poly(ethylene terephthalate) fibers induced by supercritical-fluid dyeing. Colloid Polym Sci, 276 (1998), p.144–151
- [8] Škerget M., Knez Ž., Habulin M., Fluid Phase Equilibria, 109 (1995), p. 131–138
- [9] Knez Ž., *Some High Pressure Process and Plant Applications*, EEC Erasmus Intensive Course on Current Trends in High Pressure Technology, Monselice, Padova, april 1995
- [10] Ed. Bird C. L., Boston W. S., *Theory of coloration of textiles*, DCPT, Bradford 1987

DYEING KINETICS OF POLYAMIDE WITH REACTIVE DYES IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

Ristic, N.

High Technics School of Textile, V. Pusmana 17, 16000 Leskovac, Yugoslavia
E-mail: nesar363@yahoo.com

Dyeing of polyamide fibres is performed mostly with acid dyes, and the tendency towards uneven colouration is compensated by use of levelling agents on the tenside basis. These agents are also of special importance for wool dyeing with reactive dyes. Since structural similarities with wool enable reactive dyes fixation to the wool in a polyamide fibre by a covalent bond, presence of levelling agents in a solution is supposed to have an important influence on dyeing kinetics of this system.

1. INTRODUCTION

Reactive dyes are coloured substances which have capability of covalent bond building between dye carbon atoms and oxygen, nitrogen or sulphur atoms in fibre material nucleophile groups. Covalent bonds between dye and textile substrate are irreversible bonds made through common electrons, for whose splitting the same energy is needed as for the splitting of C–C bond in the fibre itself. Owing to that, colourations, made by reactive dyes have good fastness to wet treatments, friction, dry cleaning and other outer influences [1,2]. Extremely good fastness, brilliant shades and simple performance brought about wide-spread industrial use of reactive dyes. Portion of reactive dyes used for wool dyeing is higher than 5% with the constant increasing tendency [3].

Due to their chemical and physical-mechanical properties, polyamide fibres represent a link between hydrophile-natural and hydrophobe-synthetic fibres. Just because of that dyeing of these fibres can be performed with a wide assortment of dyes in a large spectrum of shades. Polyamide, like wool fibre, contains nucleophile groups ($-\text{NH}_2$; $>\text{NH}$), through which it can react with

reactive dye nucleophile center. Covalent bond polyamide-reactive dye is made primarily through the final amino groups, and under certain circumstances ($\text{pH} \approx 2$) also under amide groups [4,5].

When using reactive dyes, unevenness created during dyeing process cannot be corrected with later migration of colour, therefore even distribution should be achieved in the adsorption phase, i.e. before the reaction between dye and fibre takes place.

The purpose of this paper is to show how certain experience and results of surfactants use in dyeing of wool with reactive dyes can be applied to this system in order to obtain stable and even colouration.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

As a dyeing substrate, PA 6 fibre was used, fineness 4,2 dtex and stapel length 80 mm. Washed and dried samples were dyed with C.I. Reactive Blue 50 (Lanasol Blue 3R) reactive dye. As auxiliary agents, two nonionic surfactants – nonliphenoethyleneoxides (FN-10 and FN-20, Merima-Yugoslavia), and anionic surfactant – laurilpolyglycoether sulfate (Etopon LSP, Teol-Slovenia) were used.

2.2. Methods

Dyeing was performed in a laboratory apparatus using exhaustion procedure, at dyebath ratio 1:80. Sample mass was 1g, and dye concentration 1% with variable surfactant content: 0; 0,4; 1 and 3 g/dm^3 . The process was isothermal ($t = 80^\circ\text{C}$) until equilibrium state was achieved (max 300 min).

Solutions were buffered with the system $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ and pH value (pH 5) was checked with a digital pH-meter.

2.2.1. Determination of relative exhaustion

Relative exhaustion (I) in relation to the solution be-

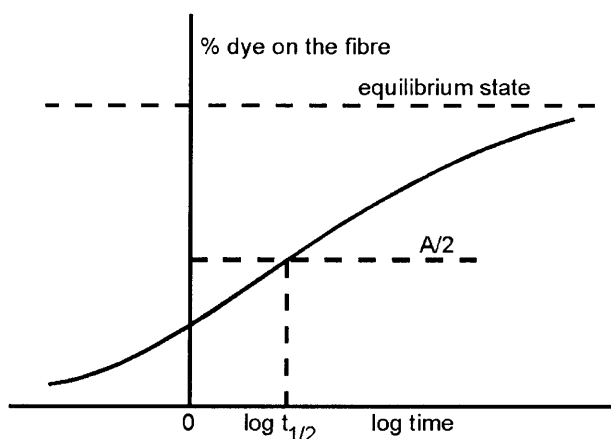


Fig.1 Determination of half-dyeing time with Bulton

fore dyeing was determined by dye solution absorbance before dyeing (A_0) and after dyeing (A_K), and calculated according to the equation:

$$I = \frac{(A_0 - A_K)}{A_0} \times 100 \quad [\%]$$

Dye solution absorbance was measured on the spectrophotometer (Spekol 21, Slovenia) at time intervals 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180 and 240 minutes from the beginning of dyeing, at the absorption maximum wave length ($\lambda = 586$ nm).

2.2.2. Determination of half-dyeing time

Half-dyeing time, $t_{1/2}$ is time required for a fibre to absorb half the quantity of dye absorbed in equilibrium state. Half-dyeing time was determined by Bulton and Riding graphic method (Fig. 1) [6].

2.2.3. Determination of relative diffusion coefficient

Relative diffusion coefficient D_{rel} , was obtained from the graphic presentation of the dye concentration gradient in a fibre in dependence on the second time root. According to Vickerstaf angle tangent square at any point of the curve in time t represents relative diffusion coefficient, and it is a measure of dye diffusion speed into the fibre and of fibre permeability [7].

2.2.4. Fixation degree determination

According to Zollinger [8], real value of chemically united dye is given by fixation degree, i.e. by the relation of the covalently united dye to the quantity of exhausted dye. Fixed dye is the part of dye resistant to the solvent. Removing of reversibly united reactive dye from the polyamide fibre was carried out with the extraction solvent piridine-water 1:3, by direct boiling. Boiling time was 30 minutes. The solvent was changed several times until uncoloured one appeared, thus solution ratio of 1:80 was achieved. The amount of dye not united chemically was determined on spectrophotometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figures 2, 3, and 4 represent exhaustion diagrams in dependence on surfactants concentration and dyeing time, during first 60 min. of dyeing. It was noticed that in the absence of surfactants, reactive dye adsorption on polyamide was rapid. After 10 min. of dyeing exhaustion was over 90 %, and after 20 min. was complete. Such a rapid reactive dye adsorption on polyamide can be explained by highly elastic state of a fibre at dye solution temperature of 80 °C. This state was characterized by high movability of macromolecule segments which enabled dye adsorption and diffusion into newly formed empty spaces of a fibre. In the presence of nonionic surfactants FN-10 and FN-20 that can interact

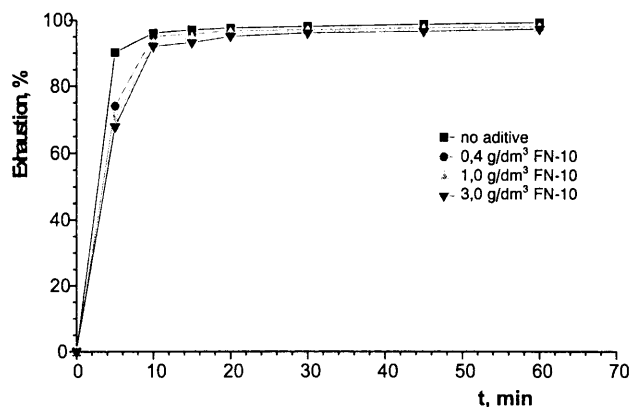


Fig. 2 C. I. Reactive Blue 50 dye exhaustion on PA 6 in dependence on FN-10 concentration

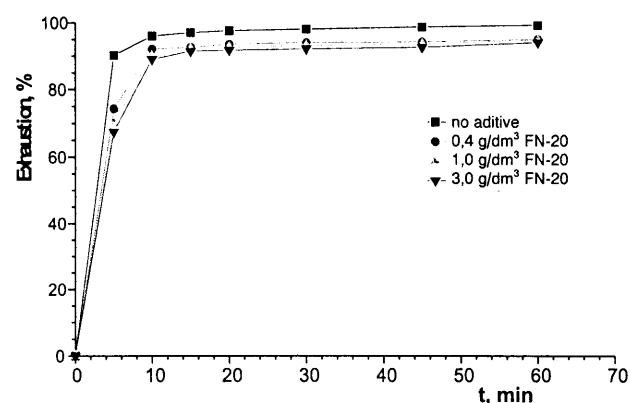


Fig. 3 C. I. Reactive Blue 50 dye exhaustion on PA 6 in dependence on FN-20 concentration

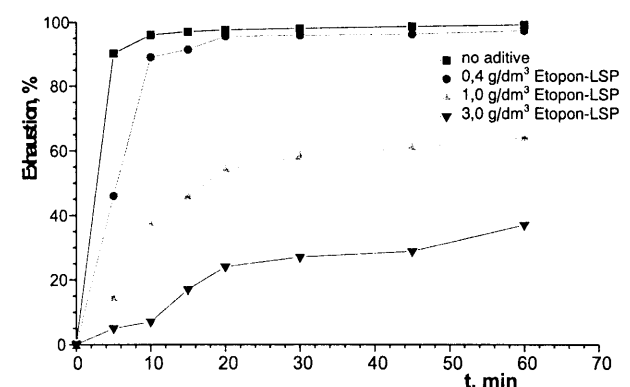


Fig. 4 C. I. Reactive Blue 50 dye exhaustion on PA 6 in dependence on Etopon LSP concentration

with reactive dyes thus building associates [9], minimum deceleration of dye adsorption onto the fiber occurs, which indicates little efficiency of those surfactants in the examined system. In order to obtain noticeable changes in dye exhaustion in comparison to the system with no additives, it is necessary to add high concentrations of nonionic surfactant exceeding concentrations usual for auxiliary dyeing means. Inefficiency of nonionic surfactants can be explained by instability of the built associate dye/surfactant at increased temperatures, and by the prevailing monoionic dye form that pen-

Table 1 Half-dyeing time ($t_{1/2}$) and relative diffusion coefficient (D_{rel})

Additives, g/dm ³	$t_{1/2}$ (min)	D_{rel}
No additives	2,40	5,04
FN-10	0,4	2,86
	1	3,09
	3	3,16
FN-20	0,4	2,82
	1	2,86
	3	3,09
ETOPON LSP	0,4	5,25
	1	8,72
	3	15,50

etrates into the fibre. Addition of nonionic tenside, with substantivity for the substrate, at the lowest concentration already decelerates dye transfer onto the fibre, and at the concentration of 3 g/dm³ the process is almost completely inhibited. The results obtained show the unification mechanism of reactive dyes to polyamide. The dye was obviously united first to the terminal protonized amino groups, while anionic surfactant hindered such unification in the dye exhaustion phase.

Lower adsorption speed in the presence of additives influenced dye diffusion speed through the fibre, which could be confirmed by determination of half-dyeing time value and relative diffusion coefficient (Table 1). These changes, too were dependant on the chemical compo-

Table 2 Dye fixation degree C.I. Reactive Blue 50 on PA 6 fibre in the presence of surfactants

Additives, g/dm ³	Fixation degree		
	t (min)		
	30	60	240
No additives	0,66	0,76	0,84
FN-10	0,4	0,62	0,73
	1	0,60	0,74
	3	0,60	0,76
FN-20	0,4	0,60	0,72
	1	0,62	0,74
	3	0,61	0,73
ETOPON LSP	0,4	0,60	0,71
	1	0,57	0,70
	3	0,50	0,69

sition of an additive. When nonionic tensides were used, half-dyeing time 1,4 to 2,4 times and when anionic tenside was used it increased for more than 3 times. There was an inverse proportion between half-dyeing time and dye diffusion into the fibre, i.e. with the increase in half-dyeing time relative diffusion coefficient de-

creased. It can be concluded that in the systems with anionic surfactant, adsorption slowdown had greater retarding influence on later dye diffusion into the fibre, than when nonionic tensides were used.

Table 2 shows fixation degree values for various dyeing times, calculated from the ratio between the fixed dye and exhausted dye for the same dyeing time. Fixation degree increases with time, independatly on the presence of additives. It is also noted that the presence of additives in a dye solution does not hinder dye-fibre reaction, because fixation degree values in the equilibrium state are very close to one another.

4. CONCLUSION

In the polyamide-reactive dye dyeing system, number of potential reactions is increased by the addition of a new component, which influences, depending on the chemical composition of an additive, either the dye state in a solution or the dyed substrate functional groups state.

In the presence of nonionic tensides, rapid adsorption is minimally decelerated, therefore conditions for even colouration are not created. Accordingly, the conclusion can be made that use of these substances in the systems in practice is unacceptable.

Polyamide dyeing with reactive dyes with the addition of anionic surfactant is appropriate up to a certain concentration area (1g/dm³), since colourations of high evenness are obtained, the dye exhaustion degree is high and the fixation degree is unchanged. Therefore, surfactants are proved to have an active role in the exhaustion phase when they more or less decelerate the process, while the mechanism of chemical bond creation remains unchanged.

REFERENCES

- [1] C. L. Bird, "The theory and practice of wool dyeing", 4nd. ed. SDC, Bradford, (1972), 127-135
- [2] E. Erlac i sar., *Tekstil*, 43 (3), (1995), 113-135
- [3] K. Hannemann, H. Flensberg, *Melliand Textilber.*, 3, (1997), 160-164
- [4] J. Jovanovic-Kolar, *Parac-Osterman, Tekstil*, 27, (1978), 69-76
- [5] V. F. Androsov, "Krasenie sinteticeskih volokon", *Legkaja i piscevaja promislenost*, Moskva, (1984), 152-163
- [6] D. Dzokic, "Teorija i tehnologija bojenja tekstilnog materijala", *TMF*, Beograd, (1989), 103-105
- [7] N. Ristic i sar., *Tekstilna industrija*, 3-4, (1999), 19-24
- [8] H. Zollinger, *Textilveredlung*, 6, (1971), 57
- [9] N. Ristic, Lj. Milenkovic, *Tekstilna industrija*, 1-2, (2000), 15-19

DYEING PROPERTIES OF CHLORINE AND ENZYME TREATED WOOL

Mangovska, B.

Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje, Macedonia

A protease product Novolan L has been applied on the wool yarns in an attempt to improve shrink resistance properties of the garments made of them. The same product has been applied to yarns of chlorine treated top in an attempt to improve softness, handle and pilling resistance. The influence of enzyme treatment on the exhaustion of two wool dyes with different structures and different dyeing characteristics on untreated, chlorine treated as well as enzyme treated yarns were studied. Half time of dyeing, activation energy of diffusion and apparent diffusion coefficients were also measured as well as the saturation with three different dyes, acid, metal complex and chrome. Chlorine and enzyme treated chlorine yarns have higher rates of dye exhaustion and greater accessibility for dyes than untreated and enzymatic treated yarns.

Keywords: wool, chlorine treated wool, enzyme, dyeing

INTRODUCTION

Several techniques are currently available to achieve shrink resistance in wool, and a large number of methods have been reported as physicochemical antifelting treatments, for example chemical modification of the surface by softening the scales, lubricating with appropriate agents or the most common method, chlorine treatment by the Hercosett process (1). This last-name treatment with chlorine involves problems, which are becoming increasingly critical: high AOX values of the effluent and emissions of chlorine (2) as well as harsh handle of the treated products (3).

Enzyme treatments are now presented as a very interesting alternative to chlorine. Enzymes are biocatalysts with selective and specific activity, accelerating distinct reactions and remaining unchanged after the reaction. From an environmental and economical point of view, the moderate reaction parameters of enzyme-catalyzed processes and the possibility of enzyme recycling make enzymes particularly attractive as catalysts. Today enzymes are produced by biotechnological processes in great amounts of constant quality, and they are therefore applicable to large-scale processes. Advances in the field of genetic engineering allow enzyme manufacturers to design specific enzymes for specific processes (with regard to temperature stability or an optimum pH, for example (4)).

A protease product Novolan L Novo Nordisk has been applied on the wool yarns in an attempt to improve shrink resistance properties of the garment made of them. The same product has been applied on to yarns of chlorine treated top in an attempt to improve softness, handle and pilling resistance (5).

So it was interesting to study the exhaustion of two wool dyes with different molecular sizes, and thus different dyeing characteristics, on enzyme treated wool as well as chlorine treated wool. Dye exhaustion and penetration are highly influenced by the level and type of fiber modifications caused by previous wet processing of wool.

MATERIALS AND METHODS

Wool yarns with linear densities of 36 tex x 2 are spun in Teteks-Macedonia of untreated (not treated) and chlorine treated tops with fiber diameter of 21,5 μm . In the text that follows marked, as (N) not treated and (Cl) chlorine treated yarns. Chlorine treated wool was treated by IWS (CSIRO) chlorine process. Acid chlorine treatment affects wool scales by making them easier to deform which then decrease felting shrinkage. Wool processed by this route meets the maximum Woolmark specification for machine washability and may therefore be used in the production of virtually any products irrespective of structure considerations such as cover factor or yarn count. The process of spinning was the same for both tops. Characteristics of spun yarns are given in Table 1.

Table 1 Characteristics of Spun Yarns Declared by the Producer

Property	Untreated	Chlorine treated
Linear density, tex	35,2 x 2	35,3 x 2
Cv, %	1,2	1,1
Twists, m^{-1}	240	248
Tensile strength, %	4,9	4,3
Elongation, %	16	13
Uniformity, %	13,9	10,2

Table 2 Dyes Used in the Experiment

Commercial name	Producer	Characteristics
Palatin brilliant red BNK	BASF	Leveling acid dye
Bemacid brilliant blue 2R (200%)	Bezema	Milling acid dye
Bemacid black FWL	Bezema	Milling acid dye
Bemaplex black C-R	Bezema	1:2 metal complex dye
Bezacron T	Bezema	Chrome dye

Table 3 Effect of Enzymatic Treatment on Linear Density, Tensile Strength, Elongation of Wool Yarns

Parameters of Treatment	Linear density Tex	Tensile strength N	Breaking elongation, %	% strength lost
(N) untreated	72,1	4,6	17,6	
(N) 2% Novolan L	69,0	3,7	17,6	19,6
(Cl) chlorine treated	72,4	4,1	15,6	10,8
(Cl) 1% Novolan L	70,5	3,5	12,8	14,6

Enzymes

Novolna L, a protease product produced by modified *Bacillus Novo-Nordisk A/S* was used in the experiment.

The commercial names and the producers of the used dyes are given in Table 2.

Enzyme treatment

Prior to the application of enzyme, the wool yarns were scoured for 30 min at 60 °C in the package-dyeing machine (on cones) with 0,5 g/l Tinovetin IU (Ciba). After scouring the wool yarns were rinsed with water several times and immediately treated with 2% Novolan L for (N) and 1% for (Cl) yarns in the presence of 1g/l Subitol RNC (CHT) as surfactant at pH 8,5 (NH₄Cl and NH₄OH) for 30 min at 55 °C. As (Cl) yarn was already chlorine treated, half of the concentration of Novolan L was used in the hope to improve the softness, handle and pilling resistance. Treated yarns were cooled at 20 °C, rinsed and treated in hot water at 85 °C for 5 min in presence of acetic acid at pH 4 to stop the enzyme activity. Finally wool yarns were cooled down and rinsed with cold water. Effect of enzymatic treatment on linear density, tensile strength elongation of wool yarns is given in Table 3.

DYEING PROCEDURE

Dye exhausting for both (N) and (Cl) yarns were done in Ahiba Turbomat 6TM laboratory dyeing apparatus at a liquor-to wool ratio of 100:1. Dye exhausting was followed at 60 °C, 80 °C and 100 °C, in a bath containing 1% dye, 10% sodium sulphate at pH 2 (for the leveling acid dye) and 1% dye, 2% ammonium sulphate, 1 g/l Nonionik Ni at pH 7–8, (for the acid dye with inferior migration properties). Dye bath samples were taken every 15 min during the dyeing process and absorbency measured at the wavelength of maximum absorption. From a previously prepared calibration curves, the con-

centration of the dye remaining in the dye bath was calculated. Exhaustion

$$E = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (1)$$

was expressed as the percent decrease in dye bath concentration. (Equation 1).

Where E is exhaustion (%). A₀ is the initial dye concentration and A_t dye concentration at particular time intervals. Time of half dyeing was determined from the equilibrium exhaustion curves and activation energy of diffusion of dye in fiber was calculated from the equation 2

$$E_D = \frac{2,3R(\log t'_{1/2} - \log t''_{1/2})}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (2)$$

where t'_{1/2} and t''_{1/2} are the times of half-dyeing at absolute temperature T₁ and T₂ respectively. The apparent diffusion coefficient of tested dyes was calculated from the equation 3.

$$\frac{c_t}{c_\infty} = \sqrt{\frac{D_t}{\pi}} \quad (3)$$

were c_t and c_∞ are the exhaustion of the dye at the time t and at equilibrium.

The degree of saturation of the enzymatic treated and not treated wool yarns was determined by dyeing the yarns with 4; 4,5 and 5% Bemacid black FWL acid dye, 3,5; 4 and 4,5% Bemaplex black C-R metal complex dye and 4; 4,5 and 5% Bezacron black T chrome dye by standard procedure. The degree of saturation was examined on spectrophotometer Data color in accordance of enzyme untreated yarns.

The washing fastness of untreated and enzyme treated wool yarns are tested by washing the sample of dyed and white wool and cotton 30 min at 40 °C with

5 g/l soap and 3 g/l Na₂CO₃ in liquor-to-sample ratio of 100:1. After washing the sample was rinsed with water and dried.

The rubbing fastness were tested by rubbing the dyed sample with dry and wet cotton cloth on rubbing tester.

Results and Discussion

Figures 1 to 6 compare the exhaustion behavior of two dyes for both (N) and (Cl) treated yarns as well as enzyme treated yarns at different temperatures. Examination of the figures indicated that dye exhaustion is gen-

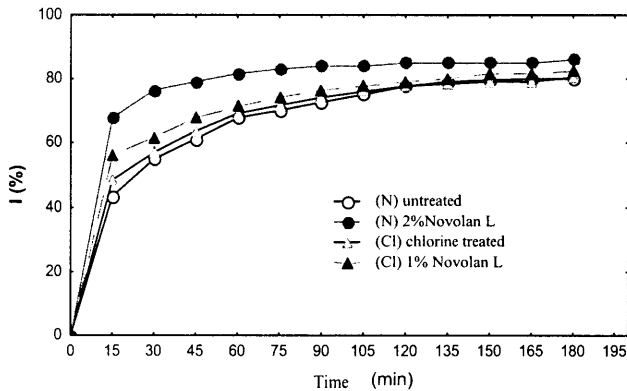


Fig. 1 Sorption of Palatin brilliant red BNK on wool at 60 °C

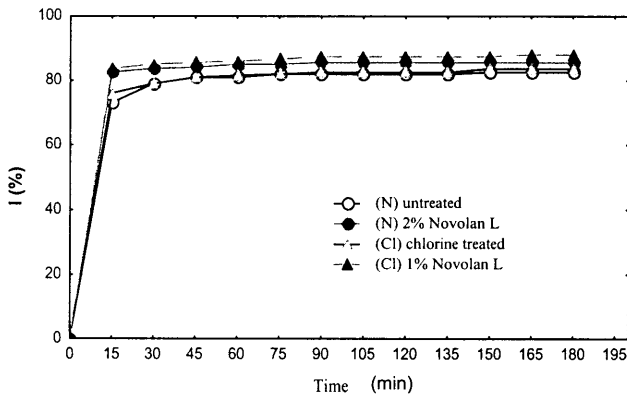


Fig. 2 Sorption of Palatin brilliant red BNK on wool at 80 °C

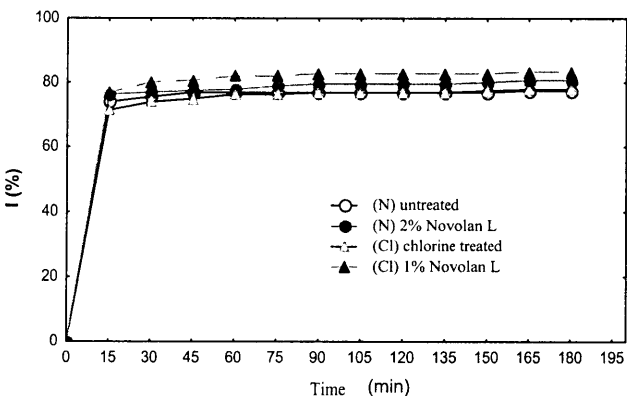


Fig. 3 Sorption of Palatin brilliant red BNK on wool at 100 °C

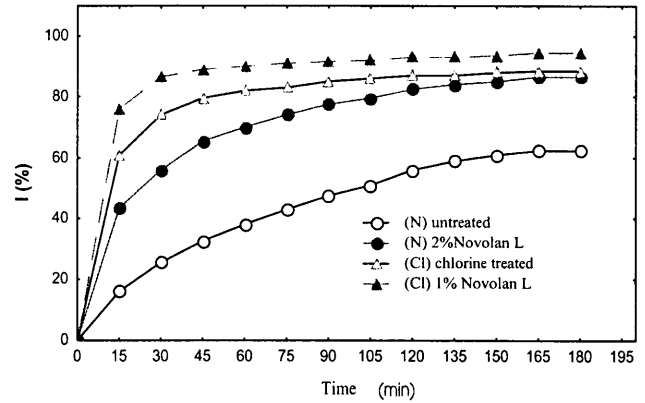


Fig. 4 Sorption of Bemacid brilliant blue 2R on wool at 60 °C

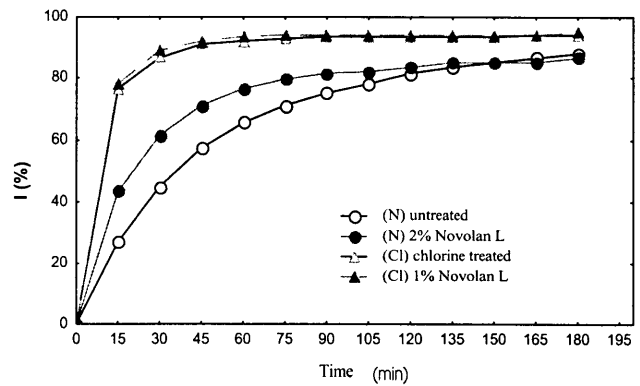


Fig. 5 Sorption of Bemacid brilliant blue 2R on wool at 80 °C

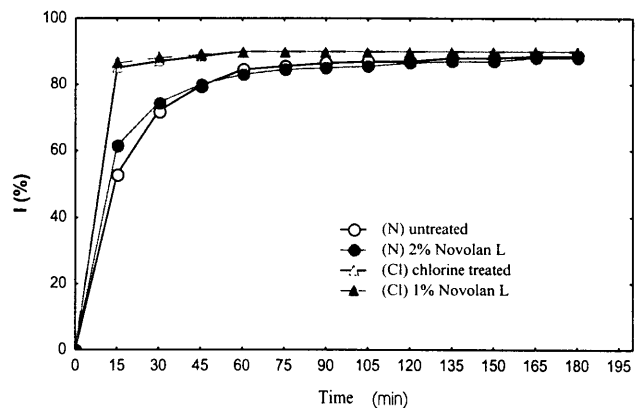


Fig. 6 Sorption of Bemacid brilliant blue 2R on wool at 100 °C

erally more rapid for (Cl) than for (N) yarns at all testing temperatures.

As we already know, dye sorption by wool can be considered a two-stage process: adsorption of dye on the fiber surface, followed by diffusion of dye through the fiber substance. The dye first permeates the intercuticular regions, and from there diffusion into the non keratinous regions takes place. As the dyeing procedure continues, penetration occurs throughout the whole non keratinous network of the fibers, and the dye finally accumulates in the matrix and exocuticle (cystien-reach proteins).

It is well known that chlorine treatment disrupts the fiber surface, damaging the fiber, and it can be assumed that it has removed the "surface barrier" to dye diffusion, so it is very easy for the dye to penetrate in the fiber. The results of following the tensile strength shown in Table 3 proved this. The (Cl) yarn has 10,8% lower tensile strength than (N). The chlorinated wool exhibits an accelerating action on the dyeing rate. Greater difference in the exhaustion rate between chlorine and untreated wool was achieved with Bemacid Brilliant blue 2R milling acid dye showing the effect of the molecular weight of the dye. Bemacid brilliant blue 2R, dye with high molecular weight, needed more time and higher temperature to reach penetration equilibrium than Palatin brilliant red BNK. The results are consistent with similar observations made by various researchers. Most of them have reported that shrink-resist treated wool has an increased exhaustion rate, and also that exhaustion depends on the dyes used (6).

Enzyme treatment of wool also increased the exhaustion of Bemacid brilliant blue 2R more than Palatin brilliant red BNK though it had little influence on the exhaustion of chlorine treated wool. The increase is higher at the lower temperatures of dyeing Fig. 1–6.

The wool fiber is covered with epicuticle of 2000 scales per cm² (4), next are the exocuticle and the endocuticle covering the cells of the orthocortex and paracortex, which are themselves composed of medullar cells (separated by air-filled spaces). Approaching the core via the protein macro fibrils and micro fibrils, at the end is molecular consistent of the amino acids arranged within the space of the right-handed alpha helix.

Since a protease is a large molecule, it was thought not to be able to penetrate the fiber cuticle. Thus, it was expected the attack would be limited to cuticular scales with only minor deterioration in mechanical properties being caused by the damage to the interior. Opposite effect was noticed when wool was treated only with enzymes (7). Some of the enzymes were infiltrated into the molecular interstices between the scales and thus destroyed the entire endocuticle. In fact enzymes catalyzed the degradation of different components of wool fibers, making the reaction control difficult. Location of the reaction on the surface of the fiber was further improved by the use of anionic surfactants due to

Table 4 Time of Half-Dyeing (min)

Dye	Palatin brilliant red BNK			Bemacid brilliant blue 2R (200%)		
	Parameters Temperature (°C)					
	60	80	100	60	80	100
(N) untreated	12,0	5,0	3,0	42,1	27,0	9,0
(N) 2% Novolan L	6,0	4,0	3,5	15,0	12,0	7,5
(Cl) chlorine treated	9,0	4,5	4,0	9,0	7,0	3,0
(Cl) 1% Novolan L	6,0	4,5	4,0	6,5	6,0	3,0

Table 5 Activation Energy of Diffusion of Dyes in Fibers (kJmol⁻¹)

Parameters of treatment	Palatin brilliant red BNK	Bemacid brilliant blue 2R
(N) untreated	35,4	40,4
(N) 2% Novolan L	13,7	2,7
(Cl) chlorine treated	20,4	28,9
(Cl) 1% Novolan L	10,3	20,5

Table 6 Apparent Diffusion Coefficient of Palatin Brilliant red BNK and Bemacid brilliant blue in Wool Yarns (D x 10²)

Dye	Parameters of treatment	Temperature (°C)		
		60	80	100
Palatine brilliant red BNK	(N) untreated	1,5	4,1	4,7
	(N) 2% Novolan L	3,2	4,9	4,7
	(Cl) chlorine treated	1,9	4,3	4,4
	(Cl) 1% Novolan L	2,4	4,7	4,4
Bemacid brilliant blue 2R (200%)	(N) untreated	0,3	0,4	1,9
	(N) 2% Novolan L	1,3	1,3	2,5
	(Cl) chlorine treated	2,5	3,5	4,7
	(Cl) 1% Novolan L	3,4	3,5	4,8

their denaturing effect as a result of adsorption at protonated amino sites what was shown in our previous works (7,8).

The results of following the linear density, tensile strength and elongation given in Table 3 indicated that enzyme hydrolysis decreased the linear density for 4,2% and tensile strength for 19,5%.

The rate of dyeing of enzyme hydrolyzed yarns with Bemacid brilliant blue 2R at three tested temperature are lower compared with the same on (Cl) yarns. No big differences were noticed while following the exhaustion of Palatin brilliant red BNK on (N) and (Cl) yarns probably due to the small molecular weight of the dye.

Half times of dyeing are given in Table 4. The results of Table 4 indicate that the half time of dyeing depends on the pretreatment process, temperature of dyeing and nature of the dye. It is 4,6 to 1,3 times shorter on (Cl) then on (N) yarns dyed with Bemacid brilliant blue 2R and Palatin brilliant red BNK respectively. It decreased with the increase of the temperature of dyeing and enzyme treatment and the decrease is lower on enzyme treated (N) yarns at higher temperature of dyeing.

The activation energy of diffusion of dyes in (N) and (Cl) yarns as well as enzyme treated (N) and (S) yarns are given in Table 5. As the activation energy of diffusion is determined from the time of half dyeing at temperatures of dyeing the phenomenon of decrease is the same as the phenomenon of time of half dyeing. The activation energy of diffusion of tested dyes decreases with the enzyme treatment of the (Cl) and (N) yarns.

For natural fibers the nature of the functional groups in the fibrous polymer and the permeability of dyes are determined during growth. As a useful generalization, however, fibers may be regarded as structures in which there is a spread of molecular order ranging from highly

Table 7 Colors Coordinate

	Bemacid black FWL					Bemaplex blackC-R					Bezacron black T				
	c	¹ D _L	² D _a	³ D _b	⁴ D _e	c	¹ D _L	² D _a	³ D _b	⁴ D _e	c	¹ D _L	² D _a	³ D _b	⁴ D _e
(N) untreated	4,0					3,5					4,0				
	4,5	0,1	-0,2	0,0	0,2	4,0	-0,6	0,0	0,1	0,6	4,5	-0,5	-0,1	0,2	0,5
	5,0	-1,0	-0,2	0,2	1,0	4,5	-1,1	-0,1	0,5	1,2	5,5	-0,1	0,1	0,4	0,4
	4,0	1,3	-0,3	0,0	1,3	3,5	1,1	-0,1	-0,1	1,1	4,0	0,7	-0,1	0,0	0,7
(N) 2% Novolan L	4,5	0,8	0,0	0,3	0,9	4,0	1,1	-0,1	-0,1	1,1	4,5	0,9	0,1	-0,1	0,9
	5,0	0,0	-0,1	0,1	0,1	4,5	0,8	0,0	-0,2	0,8	5,5	0,2	-0,1	0,0	0,2
(Cl) chlorine	4,0					3,5					4,0				
	4,5	0,0	-0,1	0,2	0,2	4,0	-0,2	-0,2	0,3	0,4	4,5	-0,9	0,1	0,1	0,9
	5,0	-1,0	-0,2	0,3	1,1	4,5	-0,5	-0,2	0,5	0,7	5,5	0,4	0,3	0,6	0,7
	4,0	0,0	0,0	0,0	0,1	3,5	0,3	0,0	0,0	0,3	4,0	0,7	-0,3	-0,3	0,8
(Cl) 1% Novolan L	4,5	-0,8	0,0	-0,1	0,8	4,0	-0,1	0,1	0,0	0,1	4,5	1,0	0,1	0,0	1,0
	5,0	-0,3	0,0	-0,1	0,8	4,5	-0,3	0,1	0,0	0,3	5,5	-0,7	0,1	0,2	0,7

¹D_L – change in color (“+”lighter; “-” darker); ²D_a – (“+”-redder, “-” greener); ³D_b – (“+” – yellower “-” bluer); ⁴D_e – total change in color, D_e = (D_a² + D_L² + D_b²)^{0,5}

ordered crystalline domains to disordered amorphous regions. The strength originates in the crystalline material whilst the amorphous material provides the flexibility, porosity and the regions generally accessible to liquid, dyes and other reagents. The fiber properties, including dyeing properties, vary depending upon the relative degrees of order and disorder in the structure (often described loosely as the crystalline/amorphous ratio). The molecular alignment in a natural fiber is an inherent characteristics of the fiber and is for most practical purposes unalterable (9). It was thought that surface barrier to diffusion is due to the sulphure-rich exocuticle (10,11,12). Recent results indicated more precisely that the surface barrier refers mainly to the highly cross linked keratinous proteins of the cuticle and partly to the low cross linked nonkeratinous proteins, especially the cell membrane complex (CMC) proteins. These also appear to be a barrier to the dye diffusion, but with lower intensity than the keratinous

proteins. So, as the protective function of the exocuticle is partly destroyed by enzyme treatment, penetration paths for dyes were opened. Although the reaction was intended to be located at the surface of the fiber and modification of the cuticle, a whole-fiber attack occurred (Table 3) additionally opening penetration paths for dyes.

The apparent diffusion coefficients of tested dyes are given in Table 6. The apparent diffusion coefficients of Bemacid brilliant blue 2R at 60°C is 4,6 times higher on (S) than on (N) yarns. Additional enzyme hydrolyses did not have larger influence on the increase of the diffusion coefficient. Enzyme hydrolysis of (N) yarns increased the diffusion coefficient of Bemacid brilliant blue 2R for 3,8 to 1,3 times depending on the temperature of dyeing.

The degree of saturation of acid, metal-complex and chrome dyes on enzyme treated (N) and (Cl) yarns are given in Table 7. The change in the color was tested in

Table 8 Washing Fastness of Bemacid black FWL, Bemaplex black CR and Bezacron Black T

Bemacid black FWL	4,0%			4,5%			5,0%		
	Co	Wo		Co	Wo		Co	Wo	
(N) untreated	5	3	4	5	3	4	5	3	4
(N) 2% Novolan L	5	3/4	4/5	5	3/4	4/5	5	3	4
(Cl) chlorine treated	5	3	4/5	5	3	4	5	3	4
(Cl) 1% NovolanL	5	3	4/5	5	3	4/5	5	3	4
Bemacid black CR	3,5%			4,0%			4,5%		
	Co	Wo		Co	Wo		Co	Wo	
(N) untreated	5	4/5	5	5	4/5	5	5	4/5	5
(N) 2% Novolan L	5	5	5	5	4/5	5	5	4/5	5
(Cl) chlorine treated	5	5	5	5	4/5	5	5	5	5
(Cl) 1% NovolanL	5	5	5	5	4/5	5	5	4/5	5
Bezacron black T	4,0%			4,5%			5,0%		
	Co	Wo		Co	Wo		Co	Wo	
(N) untreated	5	4	4/5	5	3/4	4/5	5	3/4	4/5
(N) 2% Novolan L	5	4/5	4/5	5	3/4	4/5	5	3/4	4/5
(Cl) chlorine treated	5	4/5	4/5	5	3/4	4/5	5	3/4	4/5
(Cl) 1% NovolanL	5	4/5	4/5	5	3/4	4/5	5	3/4	4/5

Table 9 Rubbing Fastness of Bemacid black FWL, Bemaplex black C-R and Bezacron black T

Parameters of treatment Concentration of the dye	Bemacid black FWL			Bemaplex black C-R		Bezacron Black T			
	4,0%	4,5%	5,0%	3,5%	4,0%	4,5%	4,0%	4,5%	5,5%
	Dry rubbing								
(N) untreated	4/5	4	3/4	4/5	4	4	4/5	4	3/4
(N) 2% Novolan L	4	3/4	3	3/4	2/3	2/3	2/3	4	3/4
(Cl) chlorine treated	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4
(Cl) 1% NovolanL	4	4	3/4	4	4	4	4/5	4/5	3/4
	Wet rubbing								
(N) untreated	3/4	3/4	3	3/4	2/3	2/3	3/4	3	3
(N) 2% Novolan L	3	2/3	2	2	2	1/2	3/4	2	2
(Cl) chlorine treated	3/4	3	3	2/3	2/3	2	3	2/3	2/3
(Cl) 1% NovolanL	3	2/3	2	2/3	2/3	2	3/4	3	2/3

accordance of untreated (N) or (Cl) as reference. It is obvious that enzyme treated (N) yarns have low degree of saturation of the three tested dyes (positive D_L values). In fact after enzyme treatment a higher concentration of dye is needed for dyeing in the same hue as for untreated fiber.

Washing fastness of three tested dyes are given in Table 8. Washing fastness of three tested concentrations are almost the same and are in accordance with the nature of the used dyes. They are highest on yarns dyed with Bezacron black FWL. The dry and wet rubbing fastness (given in Table 9) decreased with the increase of the concentration of the tested dyes due to the surface held dye.

CONCLUSION

- The speed of dyeing of wool yarns depends on the pretreatment process, temperature of dyeing and the nature of the dye. It is highest on the chlorine enzyme hydrolyzed than on chlorine, enzyme hydrolyzed and untreated wool.
- The half time of dyeing decreased with the increase of the speed of dyeing.
- (Cl) and (Cl) enzyme hydrolyzed wool have grater and enzyme hydrolyzed (N) yarns have lower accessibility for tested dyes.
- Enzyme hydrolyzed wool can be dyed on lower temperature than hydrolyzed.

REFERENCES

1. Feldtman, H.D., Mc.Phee, J.R. and Morgan, W.V., *Textile Mfr.*, **93**,122 (1967)
2. Waste Water Tax Law, Federal Republic of Germany, Bonn, 5th March 1987 (Amendment of 1986 Law)
3. Makinson, R., *Shrink proofing of Wool*, Marcel Dekker Inc., New York, 1979
4. Fornelli, S., *Enzymatic Treatment of Protein Fiber-State-of-the-Art*, *Biotechnology, Dyer*, **178**, 29–33, 1993
5. Mangovska, B., Prendzova, M., *Enzyme Treatments of Wool Yarns to Improve the Knitted Garments Quality*, *Vlakna a Textil*, in press
6. Jovic, D., Jovanovic, P., Trajkovic, R., Seles, G., *Influence of Chlorination Treatment on Wool dyeing*, *Textile Res. J.* **63**, 619–626, 1993
7. Mangovska, B., Jordanov, I., *Encimatska obrada vunenog cesljanca*, *Tekstil*, **49**, 370–376, 2000
8. Mngovska, B., Prendzova, M., Ljapceva, K., *Bitne znacajke predje i pletiva od encimatski hidroliziranog vunenog cesljanca*, *Tekstil*, **49**, 561–567, 2000
9. Johns, A., *The Theory of Coloration on Textiles*, Cingamells, W., *The Influence of Fiber Structure on Dyeing*, Society of Dyers and Colorists, 1989
10. Al-Hariri, D.K., Coates, J.A., and Ratee, I, D., *Surface Barrier Effects in Wool Dyeing Part II: Studies of Surface Barrier Affects in Bulk Diffusion Using a Radioactively Labeled Dye*, *J. Soc. Dyers Colour*, **95**,432–437, 1979
11. Baumann, H., and Setiawan, L.D., *Reaktivfarbstoffe als Mikrosanden zum Nachweis vin morphologischen and topochemischen Unterschieden in Wolle*, *Textilveredlung*, **19**,319–324,1984
12. Hampton, G.M., and Ratee, I.D., *Surface Barrier Effects in Wool Dyeing, Part I: The Location of the Surface Barrier*, *J. Soc. Dyers Colour*. **95**,271–276,1979

OBJECTIVE EVALUATION OF SEAM PUCKER BY IMAGING ANALYSIS

Glombíková, V., Halasová, A., Strieborná, A.

Technical University of Liberec, Textile Faculty, Liberec, Czech Republic

Objektívna metóda hodnotenia vrásnenia švov vychádza z obrazovej analýzy zosnímaného obrazu zvrásnenej textilie a vytvorení intervalov pre jednotlivé stupne zvrásnenia.

Prvým krokom je nasnímanie obrazu profilov vln od zvrásnenia v tesnom okolí (blízkosti) švu a v kraji meranej textilie. V programe Matlab je obraz prevedený do matice, hodnôt, ktorá charakterizuje geometriu vln vrásnenia textilie vo forme rozloženia minim a maxim vln vrásnenia. Z týchto hodnôt je možné jednoduchým prepočtom získať bližšie informácie o dĺžke, počte a vzdialenosti jednotlivých vln nielen v tesnej blízkosti švu ale aj o vplyve ich rozkladu smerom od švu k okraju textilie.

The objective method of evaluating seam puckering is go out from imaging analysis of puckering fabric scanning image and the creation of the intervals for the single puckering degrees.

The scanning image of the puckering wave profiles near seam and on the edge of measured fabric is the first step. The image was subsequently transformed into matrix in program MATLAB™, which characterized wave geometry of puckering fabric in form distributions of puckering waves minimum and maximum. By single count is possible get further information about length, number and distance of single waves in near seam and about influence of their distribution from the seam to the edge of fabric too.

INTRODUCTION

The high quality of the goods is basic condition of their saleability. To the quality of goods is projected not only quality of single material also quality of production process too. The seam puckering has the important (generally negative) influence on finish aesthetic value. The all factors entering to the sewing process (sewing material, sewing threads, sewing technique, ...) are share in seam puckering.

The seam puckering represents expressive decreasing of aesthetic value and quality of cloth. It is important know causes of puckering creations and possibilities of removing or reduction of this phenomenon. The foundation stone of reduction this undesirable phenomenon is possibility of fast detection of rising puckering by form effective evaluation of smoothness or puckering of seams.

Under idea seam puckering understands bigger or smaller deformation of sewing seam, which show warped of one or more layers of sewing material. The problem of seam puckering is make itself felt generally on delicate cloth with smooth surface, close sett and firstly on cloth made from endless man made fibers.

The seam puckering is making it felt during wearing, after cleaning or dry cleaning, ironing.

The contraction of one or more sewing layers is characteristic for seam puckering. Can come on the situations, when the puckering – seam deformation – making it felt after sewing without contraction of layers of sewing material, alternatively the puckering can be making it felt than, the one layer is elongate during sew-

ing. But the size of elongation of one or more layers hasn't direct relation to the pucker size. The puckering, incurred by textile structure and some others factors, doesn't need appear in seam line in some cases.

In this time the methods of subjective evaluation of seam puckering on the base comparison with photo-etalons are archaistic and it's need substitute them by new, objective evaluation system, which must be simple, fast and price available.

The one of the possibilities, how objective evaluate seam puckering, is using of the image analysis for the scanning and processing of puckering fabric image and its post processing by program accessories MATLAB. In this way was determined the single intervals for the corresponding puckering degrees. Finally was making comparison of both methods of evaluation by objective method with help imaging analysis and by subjective method with photo-etalons.

EXPERIMENT

The experiment work in image analysis intent on determination of objective method of evaluates of seam puckering by image analysis run in steps referred-to the next scheme.

The sample preparing and setting of optimal conditions of measure must go before the own image scanning. Because the method of seam puckers evaluating go out of measure puckering wave profiles near the seam and on the edge of fabric, the sample must be

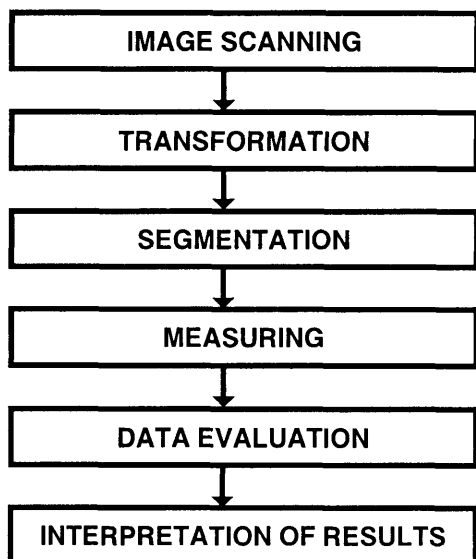


Fig. 1 The scheme of work in image analysis.

modify. This step is making by the cutting of fabric sample 5 mm by the seam line.

It is need create the optimal contrast between scanning fabric and background by the suitable lighting. The scheme organization of image analysis work place is shown on fig. 2.

After scanning puckering sample image was making transformation of the color image into binary (fig. 2.) and resulting image was processing by program MATLAB™. The output in form two column vectors rep-

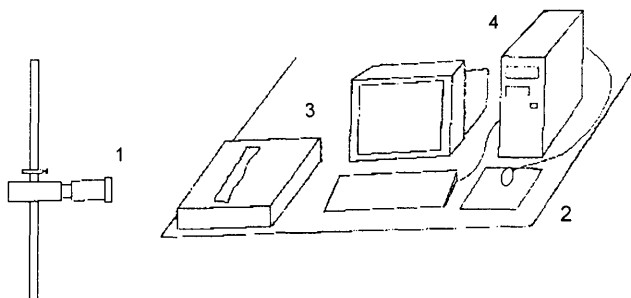


Fig. 2 The scheme organization of image analysis work place.

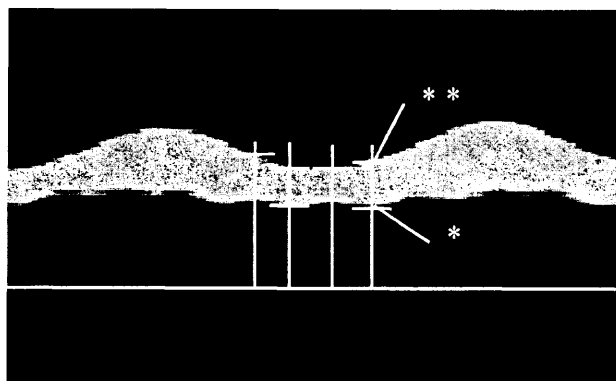


Fig. 3 The scanning image of the pucker sample and

resented values of "distances" (measured in interval 1 mm) profiles both waves from the given edge (fig. 2.). By converting was got the information about length, number and distance of single waves

- near the seam (cca 5 mm) (*)
- on the edge of fabric sample (**)

By this way were scanning the single degrees of seam puckering (etalon) and next the "graphic etalon of puckering", represent this degrees of seam puckering, was determined.

In next phase of experiment the data was scanning and calculating from the puckering samples from plant. The corresponding degrees of puckering were determined by the. The comparison of single puckering sample with "graphic etalon of puckering" is show in fig.4. The all samples, evaluated by the "graphic etalon of puckering", were evaluated by classical photo-etalon too.

Etalon # 4, sample # 22 (weft)

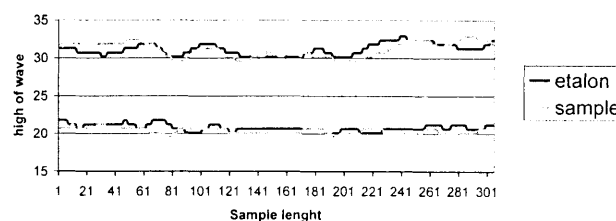


Fig. 4 The comparison of single puckering sample with "graphic etalon of puckering".

CONCLUSIONS

The both data sets were tested by suitable statistical methods on agreement of two linear models. The result of Chows test validated hypothesis about agreement of two linear models. On the base of this result is possible substitute evaluating by the classical photo-etalon by the method of evaluating by the image analysis and MATLAB.

In next research works the authors will try determined the amplitudes coefficients of single waves by the Fast Fourier Transformation. The degree of puckering on evaluated sample will be determined by comparison with intervals of amplitudes coefficients of "etalon waves".

This research was arise with help of research intention MŠMT ČR – MSM 244 10 1113 and GAČR – PSOTEX 1326/106/99/1184.

REFERENCES

- [1] Stříborná, A.: Štúdia o dosiahnutí hladkého švu u materiálov používaných pri výrobe pánských oblekových košiel vyrábaných firmou JANEK s.r.o. Rožnov pod Radhoštěm, diplomová práca, Technická univerzita, Liberec, 2001
- [2] Šrámek, Z. a kol.: Rozbor příčin vrásnění švu, jeho měření a způsoby jeho zamezení nebo omezení, In: Oděvnictví – pokroky vědy a techniky v textilním průmyslu, SNTL, Praha 1981, s. 220

APPARATUS FOR PULLING MEASUREMENT OF FABRIC AT RUBBERIZING

Hurta, F.

Department of Cybernetics, University of Trenčín

Described method of pulling regulating of rubbered fabric is based on principle of pneumatic prestress of tensioning roller imprinted to rubbered fabric by power of two pneumatic rollers with change of piston extension in electrical regulating signal. Obtained electrical signal is arranged in secondary analog signal 0-10 V by processing in pilot computer. It attends as required value for automatic control of pull in batching roll, independently on its expanding mean. It also attends for projection of real value of pull in fabric in central display.

Technical fibres and fabrics have significant case in technology of rubber produce and attend as anchor protecting materials for skeleton and foot of tyre shell and skeleton of conveyer. They affect functional attributes of tyre shell, especially safety and comfort of driving. They significantly affect the lifetime of product. Cords cover 11,6% from the whole material usage for tyre shell, or conveyer.

Rubberizing of various kinds of fabrics for noticed products is generally made through four-cylindrical rubbering line. Substance is in rolling of separate threads in fabric by elastic rubber mixture and in generation of continuous protecting rubber layer. From all physical quantities, e.g. moisture, temperature, thickness of rubberizing, and so on, it is necessary to support specified pulls of cord between separate segments of line at rubberizing.

Technical description of pulling measurement

Uprolling bench of two rollers is completed by drop roller, imprinted to rubbered fabric by power of two pneumatic rollers F_2 (fig. 1). Power F_1 originates through the activity of uprolling machine, or drawing rollers. Dimension of pull binges on pressure of air, supplied under the piston of drop roller. Motion of roller piston is transmitted in electrical regulating signal for control of appropriate draw bench. Apparatus works right, if the

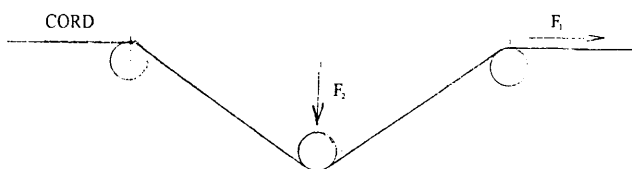


Fig. 1 The activity of press roller

drop roller circulates with minimal errors round mean value of piston extension.

There will be balanced state, if the condition $2F_1 \sin \varphi = F_2$ will be met.

If the condition $F_2 = \text{constant}$ will be met.

The angle is function of force vector $\varphi = f(F_1)$.

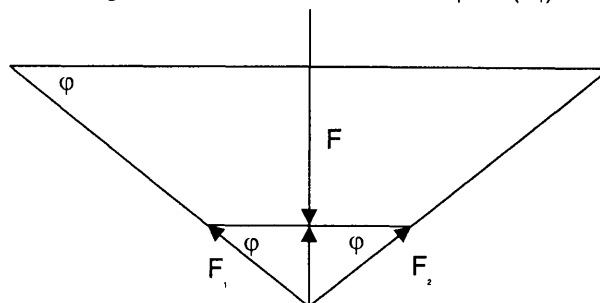


Fig. 2 Vector play of forces

When the force vector F_1 deepens by ΔF_1 , the angle of deviation φ decreases, in order, that the balance of forces will be maintained (fig. 2).

Angle $\Delta\varphi$ is transferred towards piston extension by Δl . Piston extension Δl is changed in electrical signal in probe. Electrical signal is processed in secondary analog signal 0–10V in pilot computer for recording of real value of pull in central display. It also attends for automatic control of pull in batching roll, independently on its expanding mean.

Total arrangement of measuring apparatus is illustrated on the fig. 3.

Applied components for realization of case

- A. Tyre components with application of inductive transducer
 - Two pneumatic rollers DNU-50-160-PPV-A
 - Pressure reducing valve with filter LFR-1/4S-7-B with manometer

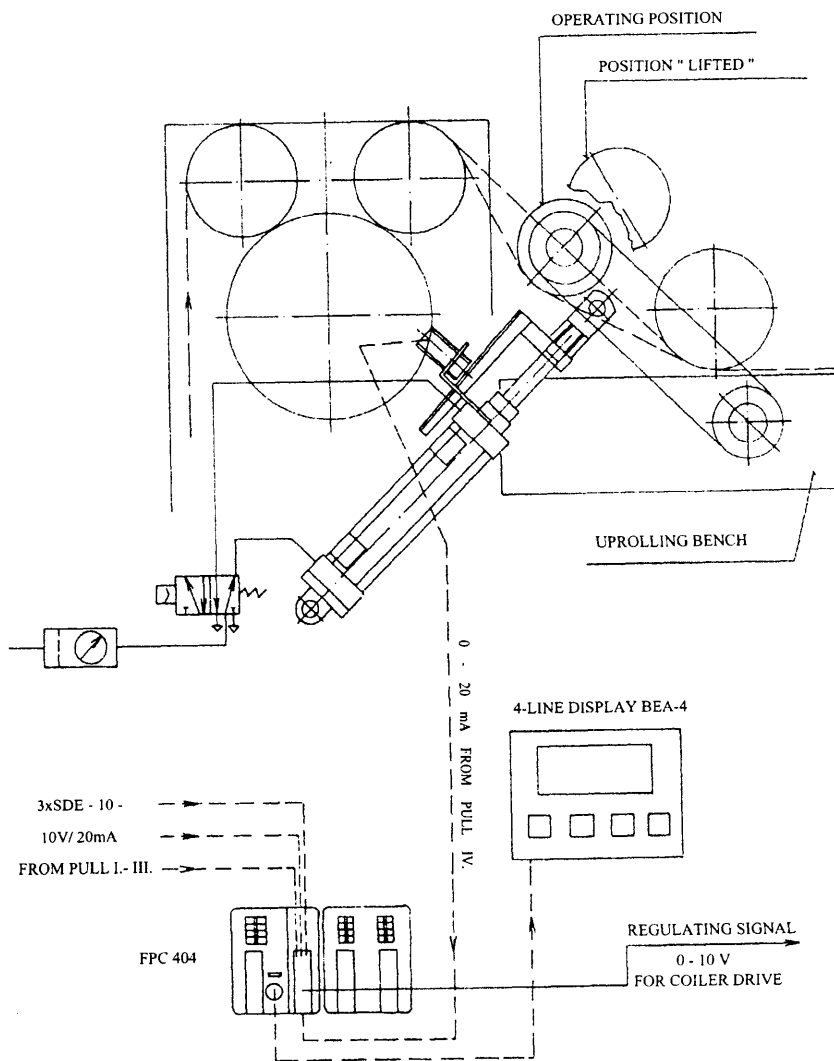


Fig. 3 Pulling measurement of fabric at rubberizing

- Modulus of binary inputs and outputs E. FEA 88
- Package of memories RAM and EPROM
- Four - line display E. BEA- 4

B. Measuring apparatus with application of pressure sensor

Real value of pull is scanning by pneumatic-electrical converter FESTO SDE-10-10V/20mA with analog output. Measuring pressure is transmitted towards piezoelement with help of silicone layer. Piezoelement creates electrical signal, which is led in the pilot computer as voltage signal, or current signal by gain (fig. 4).

The case was realized and practically tested in technologic production apparatus. The tests of apparatus proved ability of measurement and regulation of tensile force in fabric at rubberizing. The tests brought excellent results. Metrological department of company issued written agreement about ability of apparatus. Apparatus also can attend for various applications in industry.

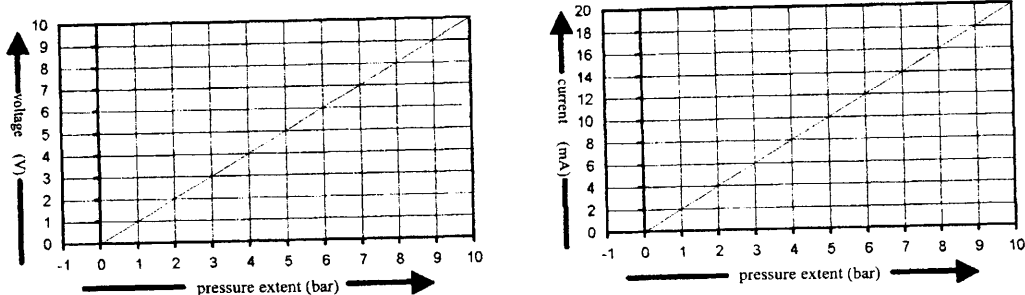


Fig. 4 Characteristics of pressure sensor SDE-10-10 V/20mA

- Two inductive transducers with analog output IA 8-30GM-13
- Locking electrovalve MFH-3-1/4
- Control system FPC 404
- Central unit E. FZE
- Shell modulus for analog signals E. EIN-W

Used literature

- [1] Gvozdjak, L.- Boršč, M.- Vitko, A.: Basic Cybernetics. Alfa, Bratislava 1990.

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

SPRACOVATEĽNOSŤ KONCENTRÁTOV ORGANICKÝCH PIGMENTOV PRI PIGMENTÁCII SYNTETICKÝCH VLÁKIEN V HMOTE

Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Zemanová, E., Marcinčinová, T.

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
tmarcin@chtf.stuba.sk, ujhel@chtf.stuba.sk*

Článok je venovaný 50. výročiu založenia špecializácie vlákien a textilu na Fakulte chemickej a potravinárskej technológie, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

1. Reologické vlastnosti farebných disperzií

V našich prácach pri štúdiu reologických vlastností pigmentových disperzií sme aplikovali niektoré empirické vzťahy odvodené pre neneutronovské kvapaliny a ďalšie odvodené všeobecne pre suspenzie (pre ternárny heterogénny systém polymér–pigment–dispergátor je vhodnejší výraz „disperzia“).

Vláknotvorné taveniny polymérov ako aj disperzie organických pigmentov v polyméroch sa chovajú pri šmykovom toku ako neneutronovské, pseudoplastické kvapaliny. Reologické vlastnosti disperzií tuhých častíc patria k frekventovaným prácam v periodickej literatúre i v monografiách, avšak vo väčšine prípadov bez aspektov spracovateľnosti v ľubovoľnom procese [1, 19, 23]. Aplikácia vybraných reologických vzťahov pre vyhodnotenie závislosti medzi šmykovým napätím a šmykovou rýchlosťou, viskozity od koncentrácie tuhých častíc a šmykových veličín, a ďalších, ukázala, že niektoré koeficienty v týchto rovniciach môžu kvantifikovať vzájomné interakcie a môže sa im pripísať fyzikálny význam. Už Ostwald de Waeleov model, známy ako mocninový zákon vyjadrujúci závislosť šmykovej rýchlosti od šmykového napätia, poskytuje tri koeficienty: n (index pseudoplasticity), τ_0 (počiatočné šmykové napätie) a k (koeficient) [9, 20, 21, 24].

Tokové krivky, viskozita disperzie

Tokové krivky disperzií pigmentov majú komplikovanejší tvar ako taveniny polymérov a často sa skladajú z niekoľkých častí s rozdielnou odchýlkou od newtonovského toku v závislosti od koncentrácie pigmentov a od šmykových podmienok. Index pseudoplasticity so stúpajúcou koncentráciou pigmentu v PP prudko klesá napr. z hodnoty 1,0 na 0,2 pre C. I. Pigment Red 144 pri 5%, pre C. I. Pigment Green 7 pri 7% a pre C. I. Pigment Yellow 95 pri 11%. Tento parameter charakterizuje takto okrem iného atraktívne sily medzi časticami pigmentu a ich zmenu pri šmykovej deformácii [20]. Počiatočné šmykové napätie τ_0 predstavuje tiež dôležitú charakteristiku koncentrovaných disperzií pigmentov a je úmerné adhéznym väzbám medzi časticami

pigmentu v disperzií v stave pokoja [21, 25]. So zvyšujúcim šmykovým napätím dochádza pri τ_0 k porušeniu štruktúrnej siete a k toku disperzie. Ďalšie zvyšovanie šmykového napätia má za následok dezintegráciu a zánik väzieb medzi časticami, mieru ktorého odráža index pseudoplasticity.

Viskozita disperzie závisí od objemového zlomku pigmentu a od tvarového faktora, ktorý charakterizuje asymetriu a členitosť povrchu pigmentov. Tvar častíc v disperzii je definovaný tvarovým koeficientom v Einsteinovej, Mooneyovej a Cassonovej rovnici [26, 27]. Pri nízkej šmykovej rýchlosti tvarový koeficient je ovplyvnený tvorbou povrchových vrstiev a labilnej štruktúrnej siete. Len pri extrémne vysokých šmykových deformáciách možno predpokladať, že tieto javy budú potlačené na minimum. Preto pre pravé hodnoty tvarových koeficientov je potrebné v reologických vzťahoch používať viskozitu, ktorá sa určila extrapoláciou na „nekonečné“ šmykové napätie [28]. Extrapolácia je jednoduchá, pretože závislosť viskozity od prevrátenej hodnoty šmykového napätia pre disperzie je jednoznačne lineárna v širokom rozsahu veličín. Smernica tejto závislosti je spojená s neneutronovským chovaním sa disperzií a je veľmi citlivá na zmeny labilnej štruktúrnej siete pigmentových častíc.

V našich prácach sme tejto smernici pripísali význam, ktorý korešponduje so schopnosťou pigmentu vytvárať vzájomné adhézne väzby (aglomerovať) pri poklese šmykového napätia (koeficient aglomerácie). V ďalších prácach sa reologické chovanie pigmentových disperzií študovalo na základe závislosti viskozity disperzie od šmykových veličín odvodených Cassonom a Crossom [27, 29]. V týchto vzťahoch vystupujú koeficienty, ktoré korešpondujú s adhéziou pigmentových častíc. Vyhodnotením týchto parametrov v reologických vzťahoch sa získali informácie a závery o interakciách medzi zložkami disperzného systému polymér–pigment–dispergátor, najmä o aglomeračnej schopnosti pigmentových častíc a o pevnosti fyzikálnych väzieb pri aglomerácii pigmentu. Tieto interakcie boli vyhodnotené tak v závislosti od chemickej stavby pigmentu v čistom polyolefíne bez dispergátora ako aj s dispergátorom.

Reologické parametre

V prácach [2, 9, 25, 30] je analýza reologických vlastností disperzie reprezentantov základných skupín organických pigmentov a sadzí v oligomérom polyolefíne, s využitím Ostwald de Waeleovej, Einsteinovej, Mooneyovej a Cassonovej rovnice. Analyzovali sa disperzie diazokondenzačného C. I. Pigmentu Yellow 95, antrachinonového C. I. Pigmentu Red 177, ftalocyaninového C. I. Pigmentu Green 7 a sadzí C. I. Pigmentu Black 7 v polypropylénovom oleji PP K 1000. Z analýzy vyplýva, že samotné pigmenty sa chovajú v parafinickom prostredí veľmi rozdielne. Diazokondenzačný pigment a sadze majú silnú tendenciu aglomerovať a vytvárať sieťovú štruktúru v disperzii. Výsledkom dezintegrácie pri vysokých šmykových rýchlostiach sú častice relatívne málo asymetrického tvaru s malou čelnosťou povrchu. Rozdiel medzi nimi je v hrúbke imobilnej povrchovej vrstvy polyolefínu, ktorá je podstatne väčšia pri sadzách (vysoký objem disperzného prostredia viazaný na povrch častíc). Disperzie ftalocyaninového a antrachinonového pigmentu v PP K 1000 vykazujú nižšiu odchýlku od newtonovského toku oproti prvým dvom pigmentom a podstatne nižšiu tendenciu k aglomerácii a k tvorbe labilnej štruktúrnej siete. Vysoká asymetria častíc pri C.I. Pigmente Red 177 a vysoká afinita sadzí k polyolefínu (tvorba silnej povrchovej vrstvy) spôsobujú významné zvýšenie viskozity disperzie.

V ďalších našich prácach sa študoval vplyv štruktúry pigmentu na reologické vlastnosti disperzie. Pre rozdielnu nadmolekulovú štruktúru pigmentov sa našli rozdiely vo všetkých reologických parametroch vyjadrujúcich aglomeračnú schopnosť častíc pigmentov a adhézne väzby medzi časticami. Výsledky niektorých prác však poukazujú na rozdiely aj v týchto parametroch. Napríklad koeficient v Cassonovom vzťahu vyjadrujúci energiu potrebnú na dezintegráciu častíc nekorešponduje s parametrom aglomerácie.

Každý z parametrov vystupujúcich v reologických vzťahoch reprezentuje príspevok tvaru pigmentu, vzájomných interakcií zložiek a s tým spojených zmien v štruktúre disperzie k jej tokovým vlastnostiam. Na základe výsledkov našich prác je možné konštatovať, že vyššie hodnoty parametrov vyjadrujúcich schopnosť pigmentových častíc v modelovej disperzii tvoriť labilnú štruktúrnu sieť majú negatívny vplyv na stupeň disperzity pigmentu v polypropyléne, na jeho spracovateľnosť a tiež na farebnú silu pigmentu v disperzii i v polypropylénových vláknach [9, 20, 24, 30–32].

V trojkomponentom systéme tieto parametre vyjadrujú tiež príspevok dispergátora k aglomerácii pigmentu a ich vyššie hodnoty nemajú negatívny vplyv na farebnú silu pigmentu v PP vláknach. Väčšina dispergátorov v systéme polypropylén–pigment znižuje viskozitu disperzie až pri vyššej koncentrácii (optimálnej), čo sa prejaví pozitívne na spracovateľnosti i na farebnej sile vyfarbených vlákien [2, 3, 16].

2. Filtrovateľnosť koncentrovaných disperzií a jej vplyv na relatívnu farebnú silu vlákien

Posledná filtrácia pri príprave vlákien je na zvlákňovacej hlave a má za úlohu odstrániť chemické i fyzikálne nehomogenity z polyméru a zároveň má plastikačný efekt na polymérnu taveninu pred extrúziou cez kapiláry hubice. Okrem toho tok polyméru cez sústavu filtrov má tiež efekt homogenizačný.

Zhoršenie filtrácie disperzie pigmentov v technologickom procese vplyvom zachytenia tuhých častíc na filtri našlo svoj odraz v metóde hodnotenia dispergovateľnosti pigmentov i spracovateľnosti koncentrátov a farebných disperzií na tom istom princípe. Pôvodne táto jednoduchá metóda sa začala používať na stanovenie stupňa disperzity pigmentov, pričom sa predpokladala priamo úmerná závislosť medzi priemernou veľkosťou častíc a aglomerátov a ich schopnosťou transportu cez otvory filtračného materiálu (kovové sitá). Vzhľadom na nejednotnosť zariadení doteraz nie je ujednotená metóda filtrovateľnosti a prakticky každý výrobca a spracovateľ pigmentov má túto metódu modifikovanú podľa svojich znalostí, avšak všetci bez rozdielu ju považujú za primárnu pre hodnotenie spracovateľnosti. Konvenčný pojem „filtrovateľnosť“ vyjadruje prírastok tlaku pred filtrom na jednotku prefiltrovaného množstva pri definovanej geometrii filtra i ostatných podmienkach filtrácie.

V našich podmienkach sa definovali parametre nerezového sita 16 000 otvorov/cm², s kruhovým prierezom s priemerom 15 mm, teplota 250 °C pre PP nosič, pri konštantnom objemovom prietoku taveniny a obsahu pigmentu 5 % hmotnostných. Boli určené hraničné hodnoty tlaku 10 MPa a filtrátu 2 kg [9, 20, 33, 34]. Táto metodika je náročná na zariadenie (extrúder) ako aj na prípravu vzoriek a ich zhodnotenie.

V našich prácach sa zistila analógia medzi chovaním sa pigmentových častíc vo vysokomolekulovom polypropyléne a oligomérom PP oleji s rádovo nižšou viskozitou. Výsledky týchto prác poukázali na skutočnosť, že filtrácia pigmentových disperzií je dynamický proces významne závislý od rýchlosti filtrácie, od koncentrácie pigmentu a tiež viskozity prostredia. Našla sa lineárna závislosť medzi filtrovateľnosťou disperzie vo vysokomolekulovom polypropyléne a polypropylénovom oleji, čo významne zjednodušilo hodnotenie pigmentov a to aj malých vývojových vzoriek, čo pôvodná metóda neumožňovala [2, 9, 35–37]. Bol vyvinutý a skonštruovaný laboratórny prístroj na meranie filtrovateľnosti pigmentových disperzií a metóda pre hodnotenie dispergačnej účinnosti aditív [35].

Metóda stanovenia filtrovateľnosti vyžaduje filtráciu pri konštantnej rýchlosti. V prípade že koeficient zachytenia častíc je veľmi malý, môže sa o procese filtrácie uvažovať ako o toku disperzie cez kapiláru viskozimetra, kde kapiláru reprezentuje suma otvorov filtračného sita. Táto analógia bola inšpiráciou pre hľadanie závislosti filtrovateľnosti od rozmerov a merného povrchu pigmen-

tových častíc [4, 5, 6] a od reologických charakteristík disperzie [9, 24, 32]. Ako veľmi dôležitá sa v našich prácach našla nepriamo úmerná závislosť relatívnej farebnej sily PP vlákien od filtrovateľnosti [2, 6] a od reologických parametrov koncentrovaných disperzií pigmentov [4, 9, 31, 32]. Ďalej sa našla priamo úmerná závislosť stupňa disperzity pigmentov vyjadrená relatívnou farebnou silou od času dispergácie pre sériu pigmentov v PP [6]. Pri dlhom čase dispergácie však niektoré pigmenty vykazujú zhoršenie filtrovateľnosti napriek vysokej farebnej sile. Potvrďuje to závislosť filtrovateľnosti od merného povrchu, kde všeobecne možno predpokladať, že táto závislosť prechádza maximom [4].

Z týchto závislostí vyplýva predpoklad, že filtrácie disperzií organických pigmentov sa uskutočňujú dvomi mechanizmami, a to upchávkovým mechanizmom, kde veľké pevné aglomeráty a agregáty prítomné v disperzii spôsobujú postupné upchávanie otvorov filtračného materiálu a ich postupná dezintegrácia vedie k zlepšeniu filtrovateľnosti a mechanizmom zachytenia častíc a vzniku aglomerátov v otvoroch filtračného materiálu pri vysokom stupni disperzity a pri vysokom mernom povrchu pigmentov. Bez ohľadu na merný povrch pigmentov, ich disperzie vykazujú rovnakú priamo úmernú závislosť filtrovateľnosti od viskozity disperzie pri konštantnej šmykovej rýchlosti [30–32].

Optimalizácia chemického zloženia a koncentrácie dispergátora

Na základe aplikácie vypracovaných metód a zhodnotenia výsledkov experimentálnych prác boli postupne optimalizované chemické zloženie, molekulová hmotnosť i koncentrácia dispergátora pre prípravu koncentrovaných disperzií pre farbenie polypropylénových vlákien v hmote. Výsledky týchto prác ukázali na vysokú selektivitu interakcií pigment dispergátor a zároveň na možnosť hľadania dispergátora s univerzálnymi dispergačnými charakteristikami. Podľa selektivity interakcií boli pigmenty a dispergátory rozdelené do troch skupín: polyoxyalkylenofilné, olejofilné a difilné [2, 7, 8]. Do prvej skupiny patria najmä diazokondenzačné pigmenty na báze aromatických amidov s vysokou afinitou k polyoxyalkylenglykolom aj s relatívne vysokým obsahom hydroxylových skupín ako je polyoxyetylenglykol 600. Do tejto skupiny patria tiež kopolyméry etylénoxidu a propylénoxidu, zmesi polyglykolov, ich estery a étery s karboxylovými kyselinami a alkoholmi. Druhú skupinu reprezentujú najmä antrachinónové pigmenty s dispergátormi na báze esterov vyšších karboxylových kyselín a polyoxypropylenglykolu a tiež monoesterov vyšších masných kyselín a viacmocných alkoholov, napr. glycerín. Pigmenty i dispergátory v druhej skupine sa vyznačujú nižšou polaritou funkčných skupín oproti prvej skupine. Do tretej skupiny patria pigmenty, ktorých sa dispergáciou v PP ovplyvňuje dispergátor len v malej miere a bez významnejšieho vplyvu jeho polaritu. Takto sa chovajú napr. ftalocyanínové pigmenty, pri

ktorých sa môžu použiť dispergátory z prvej i druhej skupiny.

Samostatnú skupinu predstavujú anorganické pigmenty, ktoré sa pre farbenie a matovanie vlákien používajú vo veľkom zastúpení a pre ktoré je zvlášť výhodný dispergátor na báze oligoméneho polypropylénu (PP olej alebo PP vosk).

Na základe merania reologických vlastností a filtrovateľnosti farebných koncentrátov ako aj relatívnej farebnej sily polypropylénových vlákien farbených v hmote týmito koncentrátmi sa optimalizovalo zloženie koncentrátov pre základné skupiny pigmentov v PP od podmienok ich prípravy (koncentrácia pigmentu, povrchové napätie dispergátora (polarita), koncentrácia dispergátora a teplota pri dispergácii pigmentu – homogenizácii v tavenine) [38, 39].

Z praktického hľadiska je veľmi výhodné použitie jedného typu dispergátora, nakoľko pri farbení vlákien v hmote dochádza často k zmiešaniu dvoch až troch koncentrátov monofarieb pre vytvorenie požadovaného farebného tónu. Požiadavku univerzálneho dispergátora s možnosťou použitia pre všetky typy pigmentov bez výrazne negatívneho vplyvu na ich spracovateľnosť a tiež na spracovateľnosť farebných koncentrátov spĺňa veľmi dobre ester polyoxypropylenglykolu a kyseliny stearovej.

Závislosť medzi filtrovateľnosťou farebných disperzií a reologickými parametrami

Analógia toku polyméru cez kapiláru viskozimetra a cez otvory filtračného materiálu dovoľuje uvažovať o priamom vzťahu medzi filtrovateľnosťou a reologickými veličinami vystupujúcimi v empirických vzťahoch. V našich prácach boli nájdené jednoznačné závislosti medzi reologickými parametrami a filtrovateľnosťou disperzie na základe stanovenia závislosti týchto veličín od koncentrácie pre jednotlivé pigmenty v PP. Všetky reologické parametre a koeficienty vykazujú v závislosti od koncentrácie pigmentu exponenciálnu závislosť, v logaritmickom tvare lineárnu [9, 24, 25]. Podobnú závislosť od koncentrácie pigmentu vykazuje aj filtrovateľnosť [24].

Tieto výsledky dovoľujú vyjadriť vzťahy medzi filtrovateľnosťou a reologickými veličinami pre jednotlivé pigmenty a ich disperzie v polyolefíne pri konštantnej koncentrácii. Z týchto vzťahov vyplýva, že filtrovateľnosť disperzie pigmentov závisí významne na hydrodynamických podmienkach toku disperzie, ktoré sú určené stupňom disperzity pigmentov (viskozita pri nekonečnom šmykovom napätí) a aglomeračnou schopnosťou častíc v disperznom médiu (koeficient aglomerácie – smernica závislosti \ln viskozity od prevrátenej hodnoty šmykového napätia). Na základe týchto analýz je možné konštatovať, že filtrovateľnosť je mierou stupňa disperzity pre väčšinu pigmentov len v malej miere a v podstatnej miere odráža príspevok aglomerácie častíc v disperzii. Navyše výsledky ukazujú, že filtrovateľnosť

disperzie závisí tiež od tvaru pigmentových častíc. Vyššie hodnoty tvarového koeficienta, ktorý vyjadruje asymetriu častíc pigmentu a vyššie hodnoty koeficienta aglomerácie vyjadrujúceho energiu väzieb medzi časticami v aglomerátoch sú zodpovedné za zhoršenú filtrovateľnosť, t. j. vyššie hodnoty filtrovateľnosti [24].

Analýza filtrovateľnosti a stupňa disperzity pigmentov v polypropylénovom oleji ukazuje, že vysoká filtrovateľnosť predstavuje vysoký prírastok tlaku na jednotku filtrovateľnosti množstva (nevyhovujúca) je daná vysokým stupňom disperzity pigmentu a zároveň silnými kohéznymi silami medzi časticami pigmentu.

Vzhľadom na nepriamu úmernosť medzi relatívnou farebnou silou vlákien a rozmerom dispergovaných častíc pigmentu bola stanovená tiež nepriama úmernosť medzi relatívnou farebnou silou a filtrovateľnosťou disperzie pigmentov. Z týchto úvah vyplýva a experimentálne sa to potvrdilo, že pri farbení PP vlákien v hmote relatívna farebná sila vlákien je nepriamo úmerná filtrovateľnosti koncentráta a tiež nepriamo úmerná viskozite koncentráta pigmentu [5, 16, 25, 30]. Z toho vyplýva významný záver, že je priama závislosť medzi viskozitou a filtrovateľnosťou farebnej disperzie pigmentov v polypopyléne pri konštantných šmykových podmienkach.

3. Miešateľnosť farebných koncentrátov a polymérov

Miešateľnosť alebo kompatibilita koncentrovaných disperzií pigmentu so základným polymérom sa môže pri určitom zjednodušení vyjadriť vzťahmi, ktoré sú určené pre binárne zmesi polymérov. Napriek tomu, že farebný koncentrát je viaczložková zmes, môže sa považovať farebný koncentrát i farbený polymér za individuálne komponenty v procese miešania. Vzhľadom na to, že pre farbenie vlákien je nosičom pigmentu v koncentráte polymér identický s farbeným polymérom, miešateľnosť týchto zložiek môžu ovplyvniť najmä adhézne a kohézne väzby polymérneho nosiča pigmentu a dispergátora. Práce, ktoré by sa zaoberali podobným problémom v literatúre prakticky absentujú. Kompatibilita a miešateľnosť koncentrovaných disperzií so základným polymérom môže významne ovplyvňovať distribúciu a rovnomernosť pigmentu vo vláknach a následne štruktúru i geometrickú nerovnomernosť vlákien, ktorá sa prejaví v priereze vlákien a v ich základných mechanických vlastnostiach [40, 41]. Takto bola nameraná geometrická nerovnomernosť syntetických vlákien a vlákien z polymérnych zmesí polypropylén–polyetylén a polypropylén–polyetyléntereftalát. Niektoré naše experimenty zdôrazňujú významný vplyv kinetiky miešania na nerovnomernosť vlákien farbených v hmote, zvlášť reologických vlastností koncentráta a polyméru pri miešaní [21, 25, 42, 43].

Miešanie a homogenizácia tavenín polymérnych zložiek sa realizuje v podmienkach šmykovej deformácie

pri laminárnom toku. Za týchto podmienok šmyková rýchlosť (deformácia) v dispergovanej fáze je určená pomerom viskozít dispergovanej fázy a matrice (pre nemiešateľné polyméry). Významný vplyv na prenos napätia cez fázové rozhranie má tiež adhézia medzi dispergovanou fázou a matricou. Ak viskozita koncentráta prevyšuje viskozitu majoritného polyméru, deformácia dispergovanej fázy je malá. Opačný pomer viskozít vytvára priaznivé podmienky pre vysokú deformáciu dispergovanej zložky. Tieto závery vyplývajú z trojvrstvého modelu miešania vysokoviskózných kvapalín (tavenín) [44, 45]. Tento model sa aplikoval v našich prácach pri analýze miešania koncentrátov (C. I. Pigment Black 7 v polyesteroch). Analyzovali sa koncentráty rôznych typov čiernych pigmentov určených pre aplikáciu do plastov i do ťačiarenských disperzií. Ako nosiče sa použili rozdielne typy polyetyléntereftalátu (PET) a koncentráty neobsahovali ďalšiu zložku dispergátor. Obsah pigmentu v koncentrátoch bol 20 – 30 % hmotnostných. V prácach sa študovali reologické vlastnosti koncentrátov a stanovila sa ich filtrovateľnosť v tavenine za dohodnutých podmienok. Z reologických charakteristík sa ukázali byť dôležité: odklon od newtonovského toku, počiatkové napätie (Bingamské chovanie), tvarový koeficient a koeficient aglomerácie. Koncentráty sa použili na farbenie polyesterových vlákien v hmote a vlákna sa hodnotili z hľadiska geometrickej (priemer) a štruktúrnej nerovnomernosti (rozptyl pevnosti, ťažnosti). Výsledky boli prekvapujúce a v plnom rozsahu potvrdili závery získané v predchádzajúcich prácach na disperziách organických pigmentov v polyolefínoch.

Našla sa priamoúmerná závislosť medzi geometrickou nerovnomernosťou PET vlákien a filtrovateľnosťou PET koncentrátov, ktorými tieto vlákna boli vyfarbené, ďalej medzi nerovnomernosťou vlákien a tvarovým a tiež aglomeračným koeficientom z reologických meraní, bez ohľadu na zloženie koncentráta. Dôkazom priameho vplyvu reologických vlastností na miešateľnosť koncentrátov a PET polyméru bolo potvrdenie priamoúmernej závislosti medzi filtrovateľnosťou a viskozitou koncentrátov bez ohľadu na koncentráciu pigmentu [21, 25].

Podľa predpokladu, nerovnomernosť pigmentovaných vlákien (štruktúrna i geometrická) sa odrazila v absolútnych hodnotách pevnosti i ťažnosti vlákien, teda v základných mechanickofyzikálnych charakteristikách. Našla sa jednoznačná nepriamoúmerná závislosť pevnosti vlákien a ťažnosti vlákien (nedížených) od geometrickej nerovnomernosti vlákien, charakterizovanej rozptylom priemeru [46, 48].

Tieto závery a výsledky prác boli použité pri hodnotení spracovateľnosti a optimalizácii zloženia polyesterových koncentrátov vo výrobnom procese, kde sa plne potvrdili závery našich prác [47]. Na základe záverov týchto prác je možné s vysokou mierou pravdepodobnosti definovať spracovateľnosť farebných koncentrátov

v priemyselnom merítku na základe laboratórneho hodnotenia reologických vlastností s prípadným využitím laboratórnej metódy filtrovateľnosti.

4. Vplyv organických pigmentov na nadmolekulovú štruktúru PP a PP vlákien

Axiálna deformácia a s ňou spojená orientácia polymérneho prúdu vo zvlákňovacom poli, ako aj aditíva s nukleačným účinkom, môžu extrémne ovplyvňovať kinetiku kryštalizácie a nadmolekulovú štruktúru vlákien. Rast kryštálov sa realizuje z nukleačných centier indukovaných orientáciou, tvorených paralelným ukončením polymérnych reťazcov, alebo z centier indukovaných aditívami [49–55]. Je známe, že organické pigmenty často predstavujú nukleačné centrá v závislosti od ich kryštalickej stavby, koncentrácie a stupňa disperzity. Okrem toho niektoré pigmenty sa chovajú ako selektívne nukleačné aditíva tak, že indukujú vznik vybraných kryštalografických modifikácií polymérov [56–58].

Pri kryštalizácii polypropylénu sa tvorí prevažne stabilná α modifikácia s teplotou topenia 165 °C. Pri zme- ne podmienok prípravy vlákien alebo vplyvom nukleač- ných činidiel sa tvoria kryštalické modifikácie s nižšou teplotou topenia, z ktorých je dobre známa β -modifiká- cia s teplotou topenia 152 °C [59–60]. Vzhľadom na vý- znam kryštalizácie pre spracovanie polypropylénu i vplyv na štruktúru a mechanické vlastnosti je tejto problematike venovaný veľký počet prác. Týkajú sa naj- mä selektívneho účinku nukleačných činidiel a mecha- nizmu β – α [61–62]. Niektorí autori predpokladajú, že pri kryštalizácii PP z taveniny vznikajú prvotne nestabilné modifikácie, ktoré bezprostredne úplne alebo z časti prechádzajú na stabilnú α -formu [63]. Tento prechod je veľmi ťažko dokázať experimentálne.

V našich prácach [51, 64, 65, 66, 67] sa študoval vplyv pigmentov, ako nukleačných centier, na kinetiku kryštalizácie polypropylénu. Ukázalo sa, že rýchlosť kryštalizácie a tiež selektívnosť pôsobenia, významne ovplyvňuje štruktúra pigmentu v disperzií v polypropy- léne, ktorá závisí najmä od interakcií pigmentu s disper- gátorom [66]. Vplyv týchto interakcií na kryštalizáciu po- lypropylénu pri príprave vlákien je významný z teoretického i praktického hľadiska. Vplyv organických pigmentov C. I. Pigment Red 177 a C. I. Pigment Yel- low 83 (diazopigment) a ďalších a tiež niektorých disper- gačných aditív na kryštalizáciu polypropylénu, sa štu- doval metódou DSC. Pigmenty majú silný nukleačný efekt a indukujú tvorbu kryštalických modifikácií s niž- šou teplotou topenia, zvlášť β – modifikácie (C.I. Pig- ment Red 177). Vhodným experimentom sa pri DSC analýze našli celkovo štyri teplotné prechody, zodpove- dajúce štyrom kryštalickým modifikáciám. Súčet tepel- ných efektov spojených s jednotlivými modifikáciami veľmi dobre korešpondoval s celkovou entalpiou tope- nia pre jednu najstabilnejšiu α – modifikáciu. Tvorba roz-

vetvených kryštalických modifikácií polypropylénu silne závisí od štruktúry pigmentu, ale je významne ovplyv- ňovaná teplotou pri homogenizácii koncentráta a poly- méru.

Orientované PP vlákna vykazujú pri DSC meraní len jeden prechod, ktorý korešponduje so stabilnou α – mo- difikáciou bez ohľadu na typ pigmentu a jeho koncent- ráciu vo vláknach. Pri neorientovaných PP vláknach sa stanovili nižšie teploty prechodov, ktoré sú spojené s rozdielmi v rámci jednej modifikácie (α , α_1) alebo s rozdielnymi modifikáciami [64, 66]. Tento poznatok poukazuje na vysokú pravdepodobnosť, že pri vzniku stabilnej α – kryštalickej modifikácie PP v prvej fáze vznikajú nestabilné formy. Výsledkom týchto prác bol tiež návrh na stanovenie β – nukleačnej účinnosti pig- mentu na základe podielu tavných entalpií jednotlivých kryštalických modifikácií [66].

Najväčší nukleačný účinok na polypropylén s 10^3 – 10^4 vyššou rýchlostnou konštantou pri kryštalizácii majú fta- locyaninové pigmety ako C.I. Pigment Green 7 alebo niektoré modré pigmety [41]. Pričom nevýrazná kryš- talická štruktúra sadzí (C.I. Pigment Black 7) má za nás- ledok len malý nukleačný efekt a zanedbateľný vplyv to- hoto pigmentu na rýchlosť kryštalizácie PP [33, 51].

Publikácia bola vytvorená za finančnej podpory Grantovej agen- túry SR, grant VEGA 1/8106/01 (A-26/01).

Literatúra

1. J. Schröder, *Progress in Organic Coatings* **15**, 1988, p. 337–358.
2. A. Marcinčin and M. Krištofič, *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **2**, 1994, p. 38–42.
3. K. Ondrejmiška, *Dyes, Prísady do plastov (Plastics Additives)*, (Čaučík P. Ed.), ALFA Bratislava, 1985, ss. 383–435.
4. M. Nečas, A. Novák and O. Svoboda, *Chem. prum.* **35/60**, 1985, s. 204–208.
5. A. Marcinčin, E. Zemanová and T. Marcinčinová, *Chim. Volokna* **6**, 1989, p. 45–46.
6. A. Marcinčin, E. Zemanová, K. Ondrejmiška and I. Gróf, *Chim. Volokna* **1**, 1990, p. 49–51.
7. A. Marcinčin, E. Zemanová and T. Marcinčinová, *Textilnaja chimija* **1**, (3), 1993, p. 32–42.
8. A. Marcinčin, Dyeing of Polypropylene Fibres. In: *Polypropylene An A–Z Reference*, (J. Karger Kocsis Ed.), Kluwer Acad. Publish., Dordrecht, Netherlands 1999, pp. 172–177.
9. A. Marcinčin, E. Zemanová and J. Beniska, The Interactions on the Interface of Polypropylene and Organic Pigment, In *Polymer Composites*, (B. Sedlacek, Walter de Gruyter and Co. Ed.), Berlin, New York, 1986, pp. 243–249.
10. A. Marcinčin et al., *Chemické vlákna* **28**, 1978, s. 121–128.
11. A. Marcinčin, K. Ondrejmiška, E. Zemanová, K. Marcinčin, Povrchová úprava pigmentov pre polyolefíny. In: *Zborník COLORCHEM '86*, VÚOS Pardubice, 1986, s. 25–27.
12. Ju.S. Lipatov, *Vysokomol. Sojed.*, **10**, 1973, p. 2–243.
13. Ju. M. Malinskij, *Vysokomol. Sojed.*, **8**, 1966, p. 1886.
14. A. Marcinčin, J. Repka, J. Ilavský, Adsorpcia polymérov na povrchu farebných pigmentov. In: *Zborník III. Seminár o povrchové a koloidní chémii*, Pardubice, DT ČSVTS, 1977, s. 92–96.

15. E. Zemanová, A. Marcinčin, J. Beniska, Hodnotenie stability disperzií pigmentov polypropyléne. In: Zborník Inovačné procesy a metódy vo výskume a výrobe chemických vlákien. CHTF SVŠT, Bratislava, P23, 1982, s. 1–3.
16. A. Marcinčin and K. Ondrejmiška, *Chemické vlákna* 31, 1981, s. 132–138.
17. polypropylénových vlákien v hmote. In: *Zborník IV. Seminár o povrchové a koloidní chémii*, Pardubice, DT ČSVTS, 1979, s. 87–91.
18. A. Marcinčin a i., Hodnotenie pigmentov a dispergačných prísad pre farbenie polypropylénových vlákien v hmote. In: Zborník ČSVTS XV. Konferencia Vláknotvorné polyméry a ich spracovanie, Vysoké Tatry VÚCHV Svit, 1982, s. 53–57.
19. B. Lofajová and A. Pikler, *Plasty a kaučuk* 14, 1977, s. 361.
20. A. Marcinčin, K. Ondrejmiška and E. Zemanová, *Chemické vlákna* 29, 1981, s. 228–238.
21. A. Marcinčin, O. Brejka, E. Zemanová and T. Marcinčinová, Estimation of Miscibility of Colour Concentrates with Polyethylene Terephthalate. In: 7th Int. Conf. on Organic Dyes and Pigments, Colorchem 98, VUOS Pardubice, CZ, 1998, p. 23.
22. A. Marcinčin, E. Zemanová, K. Ondrejmiška and I. Gróf, *Chim. Volokna* 1, 1990, p. 49–51.
23. S. Sostar, P. Plajnssek, *Textilec* 40, 1997, p. 342–345.
24. A. Marcinčin, E. Zemanová and J. Beniska, *Rheologica Acta* 26, 1988, p. 323–325.
25. A. Marcinčin et al., Development of Colour Concentrates for PP and PET Spun Dyed Fibres, In: 3rd Inter. Conf. on New Product and Production Technologies for a New Textile Industry, University of Gent, Belgium, 1999, pp. 169–177.
26. M. Mooney, *J. Colloid Sci.* 6, 1951, p. 162.
27. N. Casson and J. Oil, *Col. Chem. Assoc.* 64, 1981 p. 480.
28. A. Doroszkowski and R. Lambourne, *J. Colloid. Interf. Sci.* 26, 1968, p. 214.
29. M.M. Cross, *J. Coll. Interf. Sci.* 33, 1970, p. 30.
30. M. Nečas and A. Marcinčin, *Chem. prum.* 37/62, 1987, s. 86–89.
31. M. Nečas, A. Marcinčin, *Chemické vlákna* 36, 1986, s. 245–251.
32. M. Nečas and A. Marcinčin, *Chemické vlákna* 37, 1987, s. 13–19.
33. K. Ondrejmiška, *The study of mass dyeing of synthetic fibers*, Thesis of Dizert., Slovak Univerzity of Technology, FCHT, Bratislava, SK, 1970.
34. K. Ondrejmiška et al., *Chemické vlákna* 26, 1976, s. 62.
35. A. Marcinčin et al., *Chemické vlákna* 33, 1983, s. 162–172.
36. A. Marcinčin, E. Zemanová, J. Beniska, Hodnotenie pigmentov a prísad pre farbenie polyolefínov v hmote metódou filtrovateľnosti farebných disperzií. In: *Zborník Medzinárodný kongres FIBRICHEM '83*, Bratislava, 1983, s. 244–246.
37. A. Marcinčin, E. Zemanová, K. Ondrejmiška, *Magyar Textil-technik* 38, 1985, s. 149–153.
38. A. Marcinčin a i., *Chemické vlákna*, 42, (1–2), 1992, s. 1–10.
39. A. Marcinčin a i., *Chemické vlákna*, 42, (1–2), 1992, s. 11–20.
40. A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, Nerovnomernosť geometrie a štruktúry syntetických vlákien a metódy jej hodnotenia. In: Zborník 6. Národní konference STRUTEX, TU Liberec, 1999, s. 25–31.
41. A. Marcinčin a i., *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 6, (3), 1999, s. 119–124.
42. A. Marcinčin, K. Košťalová, M. Krištofič, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 5, (4), 1998, s. 210–212.
43. A. Marcinčin, Polypropylene Fibres Mass Pigmenting and/or Exhaust Dyeing, In: 4th First Central European Conference on Fibre Grade-Polymers, Chemical Fibres and Special Textiles, Lodz, Poland, 2000.
44. V.R. Torner, In: *Teoreticeskije osnovy pererabotky polimerov*, Moskva, 1977, p. 210.
45. C.D. Han, *Multiphase flow in polymer processing*, Academ. Press, New York, 1981, p. 459.
46. A. Marcinčin and E. Zemanová, Processing of Colour Concentrates for Polypropylene and Polyethylene Terephthalate, 8th Int. Conf. on Dyes and Pigments, Colorchem 2000, VUOS Pardubice, CZ (2000).
47. O. Brejka, R. Staruch, S. Krivoš, 8th Int. Conf. on Dyes and Pigments, Colorchem 2000, VUOS Pardubice, CZ (2000).
48. A. Marcinčin, *Fibres and Textiles in Eastern European*, (2000) in press.
49. B. Filon et al., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 31, 1993, p. 1395–1405.
50. P. Parrini and G. Corrieri, *Makromol. Chem.* 41, 1963, p. 87.
51. K. Marcinčin, A. Marcinčin, E. Pašková, Proc. In: *Modified Polymers*, IUPAC, Bratislava, 1988, p. 47–48.
52. A. Murárová, A. Marcinčin, M. Jambrich, *Plasty a kaučuk*, 35, (1), 1998, s. 10–12.
53. A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 6, (1), 1999, s. 2–6.
54. A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, J. Legeň, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 6, (3), 1999, s. 114–118.
55. A. Murárová, A. Marcinčin, M. Jambrich, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 5, 1998, s. 19–23.
56. A. Ujhelyiová and A. Marcinčin, *J. Thermal Anal.* 46, 1996, p. 619–626.
57. A. Wlochowicz, J. Broda and C. Slusarczyk, *Angew. Makromol. Chem.* 173, 1989, p. 37.
58. A. Wlochowicz and J. Broda, *Acta Polymer.* 43, 1992, p. 252–257.
59. K. H. Moos, and C. Tilger, *Angew. Makromol. Chem.* 94, 1981, p. 213.
60. J. Mencil, J. and Varga, *J. Thermal Anal.* 28, 1985, p. 161.
61. B. Fillon et al., *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Phys.* 31, 1993, p. 1047.
62. J. Varga, J. Karger-Kocsis, *Polymer Bulletin* 30, 1993, p. 105.
63. J. Garbarczyk et al., *Colloid and Polymer Sci.* 263, 1985, p. 985–990.
64. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, T. Marcinčinová, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)* 1, 1994, p. 81–88.
65. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, K. Marcinčin and T. Marcinčinová, *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 3, 1996, p. 92–99.
66. A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, K. Marcinčin and P. Alexy, *J. Thermal Anal.* 46, 1996, p. 581–595.
67. A. Ujhelyiová, A. Marcinčin, M. Kišš, T. Marcinčinová, *J. Thermal Analysis* 46, 1996, p. 612–626.

CHEMICKÉ REAKCIE ZNEČISTENÍN VNÚTORNÉHO PROSTREDIA

Prousek J.

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Katedra životného prostredia,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

V porovnaní s vonkajším prostredím [1, 2] sa doposiaľ znečisteninám vnútorného prostredia venovala menšia pozornosť. V súčasnosti je výskum vonkajšie ako aj vnútorného znečisteného prostredia prakticky na rovnakej úrovni, čo je dané najmä zistením, že transformačné reakcie znečistenín vonkajšieho a vnútorného prostredia sú prakticky totožné. Jediným podstatným rozdielom pri ich vzájomnom porovnávaní je skutočnosť, že vo vnútornom prostredí neprebehajú fotochemické reakcie v takej miere a význame, ako je tomu vo vonkajšom prostredí, kde práve fotochemické reakcie predstavujú najvýznamnejšie transformačné reakcie znečistenín ovzdušia.

Súčasný stav poznania oblasti znečisteného vnútorného prostredia, najmä ovzdušia, umožňuje diskutovať základné chemické transformačné reakcie vo vnútornom prostredí. V tejto súvislosti je potrebné stručne upozorniť na zdroje znečistenín vnútorného prostredia a to z hľadiska kvalitatívneho i kvantitatívneho a predovšetkým na chemické reakcie, ktorými sú vo vnútornom prostredí produkované rôzne reaktívne častice a molekuly, ktoré ďalej primárne znečisteniny transformujú na sekundárne. Vzhľadom na charakter vnútorného znečistenia predstavujú sekundárne znečisteniny z biologického hľadiska často podstatne toxické deriváty (napr. polyaromatické uhľovodíky PAH sa v prítomnosti NO_x transformujú na nitro-PAH). Toxicita sekundárnych znečistenín je závislá od formy ich výskytu. Podobne ako pri transformačných reakciách vo vonkajšom prostredí vznikajú aj vo vnútornom prostredí veľké množstvá rôznych reaktívnych intermediátov, molekúl a tuhých častíc [3, 4], ktoré sú tvorené následným zhlukovaním produktov transformačných reakcií vo vnútornom ovzduší [5–7]. V závislosti od veľkosti a zloženia vykazujú tieto častice odpovedajúce biologické odozvy (napr. alergie, astmu, bronchitídu a iné). Ak si uvedomíme, že v kvalitatívne rôznom vnútornom prostredí strávi priemerný človek 80–90 % svojho času (62 % doma, 25 % v práci, v škole, 8 % v dopravných prostriedkoch), potom je jasná zvýšená potreba poznatkov z oblasti znečisteného vnútorného prostredia [8].

1. ZDROJE ZNEČISTENÍN VNÚTORNÉHO PROSTREDIA

Medzi znečisteniny vnútorného prostredia patria

rôzne plynné formy (O_3 , NO_x , CO , CO_2 , H_2O_2 , HNO_3), reaktívne častice a intermediáty (HO^\bullet , HOO^\bullet , NO_3^\bullet , Cl^\bullet , RO^\bullet , ROO^\bullet , RC^\bullet , $\text{R}_2\text{C}^\bullet\text{--O--O}^\bullet$), prchavé organické látky VOC (Volatile Organic Compounds), prchavé a iné tuhé častice (PM 10, PM 2,5, polietavý prach), viaceré druhy húb a plesní (mykotoxíny) a baktérií. Osobitné miesto zaujíma radón, Rn (^{222}Rn , polčas rozpadu 3,8 dňa). Vnútorné priestory obsahujúce zvýšené koncentrácie uvedených znečistenín vytvárajú nekonformnú vnútornú klímu, ktorá je v uvedených budovách príčinou tzv. syndrómu chorej budovy SBS (Sick Building Syndrome).

Znečisteniny vnútorného prostredia sa do ovzdušia vnútornej klímy môžu dostávať jednak infiltráciou z vonkajšieho prostredia, alebo ich zdroje sa nachádzajú priamo vo vnútornom prostredí. Vnútorné zdroje znečistenín rozdeľujeme podľa ich veľkosti a emitovaného množstva alebo podľa chemických transformačných reakcií, ktorými sú produkované sekundárne VOC. K produkcii primárnych a sekundárnych VOC prispievajú aj baktérie a huby prítomné v znečistenom vnútornom prostredí. Z uvedených znečistenín sú najvýznamnejšie VOC, O_3 a NO_x , ktoré podobne ako vo vonkajšom znečistenom prostredí reagujú rôznymi chemickými transformačnými reakciami za produkcie reaktívnych častíc a intermediátov a sekundárnych znečistenín.

Príkladom významného zdroja VOC sú koberce a to najmä nové alebo vyčistené. Produkcia VOC je významne závislá od ich rubovej úpravy [9, 10] a od charakteru vlastného materiálu, z ktorého je koberec vyrobený. Najčastejšie ide o styren-butadiénový, polyvinylchloridový a polyuretánový rubový záter.

Z hľadiska chemických reakcií prebiehajúcich vo vnútornom prostredí je dôležité spoznať kvalitatívne a kvantitatívne zloženie znečistenín vnútorného ovzdušia. Ďalším príkladom významného zdroja emisií znečistenín do vnútorného prostredia je pracujúca kopírka, ktorá produkuje značné množstvá rôznych zlúčenín, z ktorých mnohé sú kľúčové pre chemické reakcie prebiehajúce vo vnútornom prostredí. Bolo napríklad zistené, že pracujúca kopírka za 1 hodinu vyprodukuje uvedené množstvá rôznych zlúčenín ($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) [11]: toluén (760), etylbenzén (27 000), m-,p-xylén (29 000), o-xylén (17 000), styren (9 900), α -metylstyren (1 100), n-undekán (2 000), benzaldehyd (1 800), formaldehyd (500), acetaldehyd (710), acetón (2 000) a ozón (3 000). Množstvá znečistenín sa významne menia medzi jednotlivými

kopírkami až o jeden poriadok. Ďalej bolo zistené [12], že napríklad zvýšením vnútornej teploty kopírky z 23 °C na 32 °C sa emisie VOC zvýšili o 20 %. Podobne aj obojstranné kopírovanie viedlo k zvýšeniu emisií VOC o 40 %. Okrem vyššie uvedených emisií boli v tejto práci [12] pozorované aj emisie NO₂ a vznik respirabilných častíc.

Podobne aj koberce produkujú rôzne reaktívne VOC ako je napríklad 4-fenylcyklohexén, styrén, vinylacetát, formaldehyd, acetaldehyd, acetón, 1,1,1-trichlóretán, benzén, toluén, etylbenzén, naftalén, undekán a dodekán [9].

Iným príkladom významného zdroja VOC vo vnútornom prostredí môžu byť zlúčeniny produkované v nedávno renovovaných budovách a novostavbách (µg.m⁻¹) [8]: toluén (9 741), acetón (7 763), cyklohexán (7 162), benzén (5 300), trimetylbenzény (4 576), 1,1,1-trichlóretán (1 567), formaldehyd (1 267), n-heptanal (504), limonén (224), naftalén (219).

Z uvedených príkladov vidíme, že do vnútorného prostredia sú emitované rôzne reaktívne VOC, ktoré ľahko podliehajú chemickým transformačným reakciám. Dôležitými emisiami z týchto zdrojov je produkcia ozónu a NO_x do vnútorného prostredia, nakoľko práve tieto molekuly vedú k početným chemickým reakciám v ovzduší vnútornej klímy. Nedávnymi meraniami boli zistené aj najrozšírenejšie VOC vo vnútornom prostredí, ktoré patria medzi prioritné znečisteniny a ktoré budú určovať jednak charakter a význam chemických reakcií v ovzduší a súčasne aj produkty týchto transformačných reakcií. Podľa jednotlivých svetových regiónov a koncentračnej úrovne môžeme tieto znečisteniny rozdeliť nasledovne [3]: Austrália – benzén, tetrachlóretylén, 1,4-dichlórbenzén, etylbenzén, m-,p-xylén, 1,1,1-trichlóretán, o-xylén, dekán, toluén, 1,2,4-trimetylbenzén, hexán, nonán a limonén. Zloženie prioritných VOC zistených v USA je podobné : o-xylén, benzén, tetrachlóretylén, m-,p-xylén, etylbenzén, trichlóretylén, toluén, 1,1,1-trichlóretán, dichlórbenzény, styrén, undekán, dodekán a oktán. Trocha iné zloženie znečistenín vnútorného ovzdušia, najmä neprítomnosť chlórovaných VOC, ukázal európsky audit: acetón, izoprén, 2-metylpentán, hexán, 2-metylhexán, benzén, heptán, toluén, m-,p-xylén, o-xylén, dekán, trimetylbenzén a limonén. Podobné výsledky poskytol aj švédsky a nemecký audit, ktorý sa ale líšil predovšetkým vyšším obsahom terpenov so sumárnym vzorcom C₁₀H₁₆ ako je limonén, α- a β-pinén a 3-karén [3].

2. CHEMICKÉ REAKCIE PREBIEHAJÚCE VO VNÚTORNOM PROSTREDÍ

Z hľadiska chemických reakcií prebiehajúcich vo vnútornom prostredí je dôležité si uvedomiť, ktoré primárne emisie sú do vnútorného prostredia emitované a aká je jeho oxidačná kapacita (reaktívne častice, intermediiá-

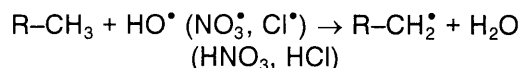
ty a molekuly). Podľa reálneho stavu koncentračných úrovní a na základe rýchlostných konštánt niektorých rozhodujúcich reakcií je potom možné si utvoriť celkový obraz o chemických transformačných reakciách prebiehajúcich vo vnútornom prostredí.

2.1 Reaktívne častice

Podobne ako v hydrosfére a pedosfére, prebiehajú početné chemické reakcie aj vo vonkajšom a vnútornom ovzduší. Tieto reakcie sú zväčša radikálovej povahy. Rozhodujúcimi reaktívnymi časticami a molekulami vo vnútornom prostredí sú HO[•], HOO[•], NO₃[•], R[•], RO[•], ROO[•], Cl[•], O₃, NO_x, H₂O₂, H₂O (vzdušná vlhkosť) a niektoré ďalšie. Tieto radikály a molekuly reagujú s primárne emitovanými VOC vo vnútornom prostredí za vzniku reaktívnych intermediiátov, produktov oxidačnej degradácie a často aj podstatne toxickejších zlúčenín s dráždivými vlastnosťami [3]. K najdôležitejším reakciám jednotlivých typov zlúčenín vo vnútornom prostredí patrí:

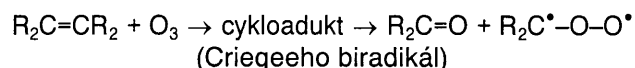
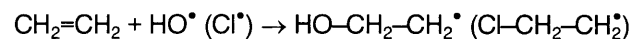
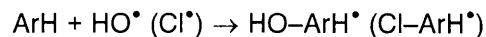
- alkány (RH) reagujú predovšetkým s HO[•] radikálom a v menšej miere s NO₃[•] a Cl[•] radikálom,
- alkény reagujú najmä s HO[•], O₃, NO₃[•] a v menšej miere s Cl[•] radikálom,
- aromatické uhľovodíky reagujú s HO[•] a Cl[•] radikálmi,
- aldehydy reagujú s HO[•], NO₃[•] a Cl[•] radikálmi.

Áké sú hlavné reakcie uvedených reaktívnych častíc? Radikály HO[•], NO₃[•] a Cl[•] reagujú s alkánmi (R-CH₃) tzv. abstrakciou (vytrhnutím) vodíka, za vzniku príslušného radikálu R[•]:

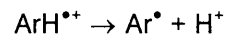
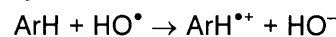


Z uvedenej rovnice je vidno jasný rozdiel predovšetkým v charaktere vzniknutých neutrálnych molekúl. Zatiaľ čo hydroxylový radikál produkuje H₂O, radikály NO₃[•] a Cl[•] produkujú príslušné kyseliny.

S alkénmi reagujú uvedené reaktívne častice adičnými a s O₃ cykloadičnými reakciami:

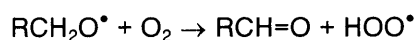


V prípade aromatických zlúčenín môže prebiehať aj oxidácia aromatického uhľovodíka (ArH) na príslušný radikálový kation (ArH^{•+}), ktorý po spontánnom odštiepení H⁺ tvorí arylový radikál Ar[•]:

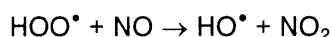


V súvislosti s vyššie uvedenými reakciami je dôležité upozorniť na skutočnosť, že adíciou Cl[•] radikálu vznikajú v konečnom dôsledku príslušné chlórderiváty.

Vznikajúce radikály R-CH₂[•] (Ar[•]) reagujú v ďalšom kroku všeobecnou atmosférickou reakciou s kyslíkom za vzniku alkyperoxylového RCH₂OO[•] alebo arylperoxylového ArOO[•] radikálu, ktorý sa s NO transformuje na alkyloxylový RCH₂O[•] a aryloxylový ArO[•] radikál. RCH₂O[•] radikál ďalej reaguje s O₂ za vzniku príslušnej karbonylovej zlúčeniny :



Týmto spôsobom sú vedľa oxidačnej reakcie alkénov s ozónom vo vnútornom prostredí generované z primárnych VOC početné aldehydy a ketóny. Hydroperoxylový radikál sa potom transformuje s NO na hydroxylový radikál jednou z najdôležitejších reakcií chémie ovzdušia :

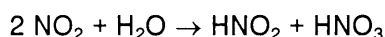


Takto vytvorený HO[•] radikál potom znova štartuje radikálové degradačné reakcie VOC nachádzajúce sa vo vnútornom prostredí.

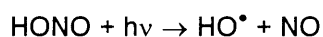
Podobne ako vo vonkajšom znečistenom prostredí, hrajú reaktívne častice a intermediáty rozhodujúcu úlohu aj vo vnútornom znečistenom prostredí. Žiaľ, pri týchto reakciách často vznikajú aj podstatne toxickéjšie zlúčeniny. Napríklad z arómatov (benzén, toluén, PAH) vznikajú pri znečistení NO_x príslušné nitroaromáty (nitrobenzén, nitrotoluén, nitro-PAH), ktoré sú niekedy podstatou alebo súčasťou tuhých častíc vnútorného ovzdušia.

2.2 NO_x A PRODUKCIA HNO₂ A HNO₃

Vedľa HNO₃ vzniká vo vnútornom prostredí aj kyselina dusitá (HNO₂) reakciou NO₂ s adsorbovanou vodou na povrchoch vnútorného prostredia :



Ako bolo zistené v nedávnej štúdii tejto reakcie [13] je produkcia HNO₂ ovplyvnená najmä charakterom povrchu a relatívnou vlhkosťou. V experimentálnej komore boli študované 3 typy povrchov a to teflónový, tapetový a kobercový. Použitá relatívna vlhkosť bola 50 % a 70 %. Autori zistili, že koberec zo syntetických vlákien, zvýšil produkciu heterogénnej premeny NO₂ na HNO₂ až o 1 poriadok v porovnaní s ostatnými študovanými povrchmi. Bolo zistené, že vznikajúca HNO₂ je emitovaná z povrchu do plynnej fázy, zatiaľ čo HNO₃ ostáva naadsorbovaná na povrchu. Podobne ako vo vonkajšom prostredí sa vo vnútornom prostredí malá frakcia HONO homolyticky štiepi za vzniku reaktívnych HO[•] radikálov:

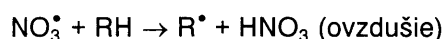
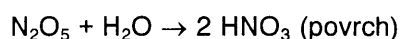
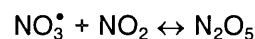
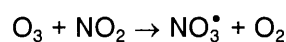


Vzhľadom na skutočnosť, že vnútorná koncentrácia NO₂ sa pohybuje v rozmedzí 30–40 ppb a môže dosiahnuť až 100 ppb [14], je produkcia HNO₂ do vnútorného

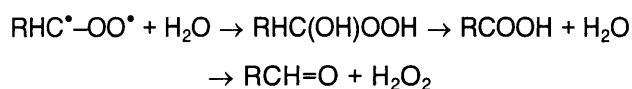
prostredia dôležitou reakciou. Z výsledkov práce [13] jasne vyplýva, že syntetický koberec výrazne zvyšuje heterogénnu premenu NO₂ na HNO₂. Keďže reakciu alkénov s ozónom vo vlhkom prostredí je produkovaný aj peroxid vodíka (H₂O₂) je v tejto súvislosti potrebné uvažovať aj oxidáciu HONO na kyselinu peroxydusitú (HOONO), ktorá sa alebo štiepi za vzniku HO[•] a [•]NO₂ radikálov alebo sa prešmykuje na kyselinu dusičnú HNO₃ [15, 16]. Význam NO_x (NO + NO₂) v chémii vnútorného prostredia spočíva predovšetkým v participácii v systéme VOC–NO_x–O₃.

2.3 SYSTÉM VOC – NO_x – O₃

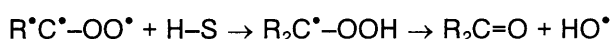
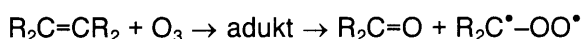
Vyššie uvedené príklady zdrojov znečistenia vnútorného prostredia ukázali, že rozhodujúce transformačné reakcie spojené s produkciou reaktívnych častíc a intermediátov sú predovšetkým zviazané so systémom VOC–NO_x–O₃ [17–19]. Ozón a NO_x sa navyše dostávajú do vnútorného prostredia aj infiltráciou z vonkajšieho prostredia. Výsledky meraní ukázali, že koncentračné úrovne NO₃[•] a N₂O₅ sú vo vnútornom prostredí väčšie ako vo vonkajšom prostredí a že za určitých koncentračných úrovni znečistenia to isté platí aj pre HNO₃ a H₂O₂. Vznik NO₃[•] radikálu a tým aj produkciu HNO₃ môžeme vyjadriť nasledujúcimi reakciami [20] :



Predpokladá sa, že pri vyšších koncentráciách VOC patria reakcie s O₃, NO₃[•] a HO[•] vo vnútornom prostredí k rozhodujúcim. Experimentálne výsledky jednoznačne potvrdili tento predpoklad. Napríklad v práci [21] autori ukázali dôležitosť reakcií ozónu s VOC. Pri experimentoch použitá koncentrácia O₃ v rozmedzí 30–50 ppb viedla k vzniku HCH=O, benzaldehydu, kyseliny benzoovej a acetofenónu, čo sú všetko očakávané produkty reakcie O₃ so styénom, ktorý patrí medzi významné emisie koberca. Vznik série C₅–C₁₀ aldehydov svedčí aj o reakcii O₃ s neprchavými organickými zlúčeninami obsiahnutými vo vláknach koberca. Koncentrácia formaldehydu sa v prítomnosti O₃ zvýšila 3-krát a CH₃CH=O dokonca 20-krát. Je zaujímavé, že prítomnosť NO₂ neovplyvnila tieto reakcie, t.j. že NO₃[•] radikál nie je reaktívnou časticou, ktorá zodpovedá produkcii uvedených aldehydov a ketónov. Reakciami O₃ s alkénmi boli ďalej produkované organické kyseliny (HCOOH, CH₃COOH), ktoré vznikajú reakciou Criegeeho biradiálu (RHC[•]–OO[•]) so vzdušnou vlhkosťou:

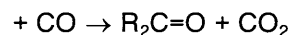
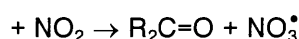
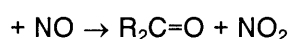
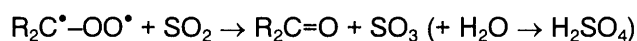


Významnou reakciou Criegeeho biradikálu, ktorý vzniká reakciou alkénov s O₃, je aj produkcia hydroxylového radikálu HO• vo vnútornom prostredí. Tak napríklad pre koncentráciu O₃ 20 ppb a typické koncentrácie alkénov vo vnútornom prostredí (d-limonén, α-terpinén, 2-metyl-2-butén, α-pinén) bola zistená vnútorná koncentrácia HO• radikálov 6,7 x 10⁻⁶ ppb, t.j. 1,7 x 10⁵ HO•/cm³ [18]. To je len trocha nižšia koncentrácia, ako je typická koncentrácia HO• radikálov vo vonkajšom prostredí, t.j. 2 x 10⁻⁴ ppb čo je 5 x 10⁶ HO•/cm³. Pri uvedenej koncentrácii HO• radikálov 6,7 x 10⁻⁶ ppb bude hydroxylový radikál oxidovať nasýtené uhľovodíky o 2–5 poriadkov rýchlejšie, než O₃ pri koncentrácii 20 ppb. Preto je dôležité pri týchto reakciách rozlíšiť reakcie O₃ s VOC a reakcie HO• radikálu s VOC [18, 22]. Reakcie alkénov s O₃ a produkciu hydroxylových radikálov z Criegeeho biradikálu môžeme vyjadriť nasledovnými reakciami:



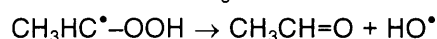
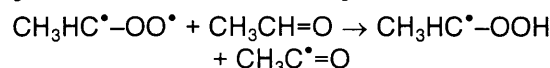
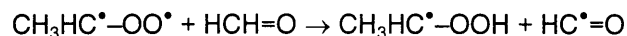
H-S je všeobecný donor vodíka. Paralelné reakcie O₃ a HO• radikálu prebiehajúce pri degradácii znečistenín vnútorného ovzdušia dokumentujú napríklad výsledky práce [7]. Autori sa zaoberali 3 skupinami hlavných VOC, produkovaných pri fajčení do vnútorného prostredia. Prvá skupina obsahovala látky, ktoré nereagujú z ozónom a súčasne nie sú produktmi reakcií VOC s ozónom (napríklad benzén a toluén). Druhá skupina obsahovala látky, ktoré reagujú s O₃ rýchlo (napríklad izoprén) a tretia skupina obsahovala látky, ktoré nereagujú významne s ozónom, ale sú produktmi oxidácie alkénov ozónom (napríklad formaldehyd). Tak napríklad pre benzén (c_o = 50 μg.m⁻³) pri c_{ozónu} = 0 bol pozorovaný po 5 h jeho úbytok o 10 %, pri c_{ozónu} = 0,115 ppm ubudlo tiež 10 % a pri c_{ozónu} = 1,4 ppm ubudlo 25 % benzénu. V prípade izoprénu (c_o = 650 μg.m⁻³), ktorý s O₃ reaguje veľmi dobre, sa po 5 h pozoroval vzrast o 5 % pre c_{ozónu} = 0, a úbytok o 15 % resp o 60 % pre c_{ozónu} = 0,115 ppm resp. c_{ozónu} = 1,4 ppm. V prípade formaldehydu (c_o = 20 μg.m⁻³) sa po 5 h pozoroval pre c_{ozónu} = 0 nárast o 270 %, pre c_{ozónu} = 0,115 ppm o 390 % a pre c_{ozónu} = 1,4 ppm dokonca o 2 500 %. Uvedené hodnoty jasne ukazujú, že pri reakciách O₃ s alkénmi vznikajúci HO• radikál sa tiež významne podieľa na transformačných reakciách VOC vo vnútornom ovzduší.

Criegeeho biradikál (R₂C[•]-OO[•]) tvorí spolu s ďalšími oxidantmi oxidačnú kapacitu vnútorného ovzdušia. Jeho oxidačné schopnosti môžeme ďalej ilustrovať týmito reakciami:



Reakcia Criegeeho biradikálu s vodou (vodnou parou) patrí k hlavným procesom jeho odčerpávania z vnútorného ovzdušia. Vo viac znečistenej atmosfére vyššie uvedenými znečisteninami reaguje potom prednostne aj s nimi. Vlhkosť vzduchu tak významne ovplyvňuje reakcie vo vnútornej klíme. Napríklad koncentrácia CH₃COOH sa v miestnosti so zvýšenou vlhkosťou zvýšila 10-násobne oproti miestnosti s normálnou vlhkosťou.

Vzhľadom ku kľúčovému významu Criegeeho biradikálu pre chémiu vnútorného znečisteného prostredia sa mnohé štúdie zaoberajú mechanizmom reakcie ozónu s alkénmi a najmä mechanizmom oxidačných reakcií Criegeeho biradikálu s organickými zlúčeninami a produkciou hydroxylového radikálu. V tejto súvislosti sa predpokladá [23, 24], že Criegeeho biradikál môže reagovať aj ako cyklický dioxiránový intermediát [25] podobne ako v organickej syntéze, kde sa tieto zlúčeniny práve na oxidáciu rôznych organických substrátov využívajú [26, 27]. Dioxirány sú látky, ktoré ľahko oxidujú alkány (C-H väzbu) na alkoholy (C-OH) alebo ketóny (>C=O). Navyše boli pozorované aj reakcie Criegeeho biradikálu CH₃HC[•]-OO[•] prebiehajúce s abstrakciou vodíka s aldehydov s následnou produkciou hydroxylového radikálu HO• [28, 29]:



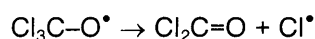
Produkcia hydroxylových radikálov v reakcii alkénov s O₃ je významne závislá od štruktúry reagujúceho alkénu a výťažky týchto reakcií sa pohybujú od 7 do 100 %. To samozrejme rozhodujúcim spôsobom ovplyvňuje typy chemických reakcií prebiehajúcich vo vnútornom ovzduší [30].

Niektoré štúdie predpokladajú, že Criegeeho biradikál produkuje aj O (³P), čo sa prejaví alebo vo vzniku príslušných oxiránov [31, 32] alebo v početných produktoch degradačných reakcií O (³P) s alkénmi [33]. Produkcia oxiránov je ale významne závislá od štruktúry a vlastností alkénu. Tak napríklad v reakcii 1,3-butadiénu s ozónom vznikal 3,4-oxirán s výťažkom iba 2,3 % [31]. Podobne reagoval aj cyklohexén, kedy oxirán vznikal iba v stopovom množstve. Na druhej strane ale tetrametyletylén a tetrakynoetylén tvorili oxirán vo výťažku 93 % resp. 60 % [32]. Predpokladá sa, že tieto oxidačné reakcie prebiehajú skôr priamou oxidáciou príslušného alkénu Criegeeho biradikálom alebo jeho cyklickou dioxiránovou formou. Vznik O (³P) a jeho reakcie vo vnútornom prostredí nie je ale možné vylúčiť, lebo O (³P) sa tvorí aj inými reakciami, napríklad fotólýzou O₃ denným svetlom.

Criegee navrhol svoj mechanizmus ako interpretáciu priebehu reakcie O₃ s alkénmi [34]. Ale ani najnovšie

práce z tejto oblasti [35–37] nevyriešili doposiaľ všetky problémy spojené so vznikom a reakciami Criegeeho biradikálu. Zo súčasných poznatkov tejto oblasti chémie je ale už jasné, že Criegeeho biradikál je potrebné zaradiť medzi významné reaktívne častice chémie vonkajšieho a vnútorného ovzdušia.

Podobne aj oblasť reakcií Cl^\bullet radikálov s VOC čaká na nové zhodnotenie príspevku tejto chémie [38–40] k chémii transformačných reakcií prebiehajúcich vo vnútornom prostredí. Ide najmä o zistenia, v ktorých reakciách Cl^\bullet radikál vzniká a v akých koncentráciách. Napríklad Cl_3CCH_3 je prioritnou znečisteninou vnútorného prostredia, ktorá pri transformačných reakciách produkuje Cl^\bullet radikály s $\text{Cl}_3\text{C}-\text{O}^\bullet$ intermediátu:



Je známe, že Cl^\bullet radikál reaguje s ozónom na ClO^\bullet radikál, ktorého chémia vo vnútornom prostredí nebola doposiaľ vôbec študovaná.

2.4 TUHÉ ČASTICE VO VNÚTORNOM OVZDUŠÍ

Podobne ako vo vonkajšom prostredí, hrajú významnú úlohu vo vnútornom znečistenom prostredí aj tuhé častice. Všeobecne môžeme povedať, že ak neexistujú vnútorné zdroje častíc, potom koncentračná úroveň vo vnútornom prostredí odráža koncentráciu častíc vo vonkajšom prostredí. Ide najmä o častice PM 2,5 a PM 10 (Particulated Matter, PM) o rozmeroch 2,5 resp. 10 μm [41]. Vyššie vnútorné koncentračné hladiny častíc súvisia predovšetkým s činnosťami vykonávanými vo vnútornom prostredí. Jedným z najväčších zdrojov častíc vo vnútornom prostredí je fajčenie [42]. Vážnym problémom chémie častíc je skutočnosť, že mnohé častice sú zložené s PAH alebo nitro-PAH [43] a vdychnutím dochádza k expozícii týmito genotoxickými látkami (mutagénne a karcinogénne účinky). Ďalším významným zdrojom častíc vo vnútornom prostredí je aj kúrenie a varenie. Napríklad merania v niektorých čínskych domácnostiach ukázali typické vnútorné koncentrácie častíc v rozmedzí 250–900 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [44, 45] a to v domoch, ktoré používali na kúrenie uhlie a koncentrácie častíc v rozmedzí 950–3500 μm^{-3} v domoch, v ktorých sa kúrilo biologickým palivom. Tieto hodnoty kontrastujú s koncentráciou častíc vo vonkajšom prostredí, ktorá sa pohybovala v rozmedzí 250–410 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Vysoká koncentrácia častíc spojená s použitím uhlia ako paliva koreluje s mutagénnymi účinkami emisií, ktoré sa prejavujú vo zvýšenom výskyte rakoviny pľúc v Číne [46]. Podobne v domácnostiach v Nepále, ktoré využívajú biomasu ako palivo, boli nájdené vo vnútornom ovzduší vysoké koncentrácie častíc v koncentračnom rozmedzí 2 900–42 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [44], zatiaľ čo koncentrácia častíc v okolitom ovzduší bola iba 280 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Častice s rozmermi menšími ako 4 μm predstavovali koncentračnú frakciu v rozmedzí 870–14 000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Zdravotné problémy ale nevyvolávajú samotné VOC, ale najmä produkty chemických transformačných reakcií, ktoré sa nachádzajú vo vnútornom ovzduší [3, 48].

3. ZÁVER

Je jasné, že chemické transformačné reakcie hrajú podstatnú úlohu vo vnútornom znečistenom prostredí. Je potrebné spoznať kvalitatívne a kvantitatívne emisie VOC z rôznych zdrojov a na základe týchto poznatkov potom stanoviť významnosť jednotlivých reakcií a zdrojov reaktívnych častíc a intermediátov vo vnútornom prostredí. Až potom budeme schopní rozhodnúť aj problém spojený napríklad s paralelne bežiacimi reakciami, akými sú už dnes známe paralelné reakcie limonénu s O_3 ($k = 2 \times 10^{-16}$) a s HO^\bullet radikálom ($k = 1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\cdot\text{molekula}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Významným problémom bude aj analýza toxických a genotoxických produktov generovaných chemickými reakciami a zhodnotenie rizík spojených s ich prítomnosťou vo vnútornom prostredí [49].

Literatúra

1. B. J. Finlayson Pitts, J. N. Pitts, Jr.: Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego, 2000.
2. J. Prousek: Chem. Listy 85, 978–1004 (1991).
3. P. Wolkoff, G.D. Nielsen: Atmos. Environ. 35, 4407–4417 (2001).
4. P. Wolkoff, P. A. Clausen, B. Jensen, G. D. Nielsen, C. K. Wilkins: Indoor Air 7, 92–106 (1997).
5. C. J. Weschler, H. C. Shields: Atmos. Environ. 33, 2307–2318 (1999).
6. C. J. Weschler: Indoor Air 10, 269–288 (2000).
7. R. J. Shaughnessy, T. J. Mc Daniels, C. J. Weschler: Environ. Sci. Technol. 35, 2758–2764 (2001).
8. A. Urbanovská Popovičová: Chem. Listy 92, 799–806 (1998).
9. A. T. Hodgson, J. D. Wooley, J. M. Daisey: J. Air Waste Manage. Assoc. 43, 316–324 (1993).
10. P. Hodul, M. Králik, A. Marcincin: Vlákna a textil 5, 39–43 (1998).
11. K. W. Leovic, L. S. Sheldon, D. A. Whitaker, R. G. Hetes, J. A. Calcagni, J. N. Baskir: J. Air Waste Manage. Assoc. 46, 821–829 (1996).
12. S. K. Brown: Indoor Air 9, 259–267 (1999).
13. T. Wainman, C. J. Weschler, P. J. Liroy, J. Zhang: Environ. Sci. Technol. 35, 2200–2206 (2001).
14. I. F. Goldstein, L. R. Andrews, D. Hartel: Atmos. Environ. 22, 2127–2139 (1988).
15. S. Vayssié, H. Elias: Angew. Chem. Int. Ed. 37, 2088–2090 (1998).
16. J. S. Beckman, T. W. Beckman, J. Chen, P. A. Marshall, B. A. Freeman: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 87, 1620–1624 (1990).
17. C. J. Weschler, H. C. Shields: Environ. Sci. Technol. 31, 3719–3722 (1997).
18. C. J. Weschler, H. C. Shields: Environ. Sci. Technol. 30, 3250–3258 (1996).
19. P. Wolkoff: Atmos. Environ. 33, 2129–2130 (1999).
20. C. J. Weschler, M. Brauer, P. Koutrakis: Environ. Sci. Technol. 26, 179–184 (1992).
21. C. J. Weschler, A. T. Hodgson, J. D. Wooley: Environ. Sci. Technol. 26, 2371–2377 (1992).

22. C. J. Weschler, H. C. Shields: *Environ. Sci. Technol.* 31, 3719–3722 (1997).
23. P. Neeb, O. Horie, G. K. Moortgat: *J. Phys. Chem. A*, 102, 6778–6785 (1998).
24. O. Horie, G. K. Moortgat: *Acc. Chem. Res.* 31, 387–396 (1998).
25. R. W. Murray, M. Singh: *Polycyclic Aromat. Compds.* 12, 51–60 (1997).
26. W. Adam, R. Curci, J. O. Edwards: *Acc. Chem. Res.* 22, 205–211 (1989).
27. R. Curci, A. Dinoi, M. Rubino: *Pure Appl. Chem.* 67, 811–822 (1995).
28. O. Horie, P. Neeb, G. K. Moortgat: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 1075–1094 (1994).
29. O. Horie, P. Neeb, G. K. Moortgat: *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 461–468 (1997).
30. S. E. Paulson, M. Y. Chung, A. S. Hasson: *J. Phys. Chem. A*, 103, 8125–8138 (1999).
31. R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, E. C. Tuazon: *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 945–950 (1994).
32. W. H. Bunnelle: *Chem. Rev.* 91, 335–362 (1991).
33. C. Anastasi, M. G. Sanderson, P. Pagsberg, A. Sillesen: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 90, 3625–3631 (1994).
34. R. Criegee: *Angew. Chem. Int. Ed.* 14, 745–752 (1975).
35. J. H. Kroll, J. S. Clarke, N. M. Donahue, J. G. Anderson, K. L. Demerjian: *J. Phys. Chem. A*, 105, 1554–1560 (2001).
36. J. H. Kroll, S. R. Sahay, J. G. Anderson, K. L. Demerjian, N. M. Donahue: *J. Phys. Chem. A*, 105, 4446–4457 (2001).
37. H. J. Tobias, P. J. Ziemann: *J. Phys. Chem. A*, 105, 6129–6135 (2001).
38. J. J. Orlando, G. S. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T. J. Wallington, L. Vereecken, J. Peeters: *J. Phys. Chem. A*, 102, 8116–8123 (1998).
39. J. Stutz, M. J. Ezell, A. A. Ezell, B. J. Finlayson Pitts: *J. Phys. Chem. A*, 102, 8510–8519 (1998).
40. A. S. Hasson, I. W. M. Smith: *J. Phys. Chem. A*, 103, 2031–2043 (1999).
41. L. Wallace: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 46, 98–126 (1996).
42. L. M. Neas, D. W. Dockery, J. H. Ware, J. D. Spengler, B. G. Ferris, Jr., F. E. Speizer: *Am. J. Epidemiol.* 139, 1088–1099 (1994).
43. G. W. Traynor, M. G. Apte, H. A. Sokil, J. C. Chuang, W. G. Tucker, J. L. Mumford: *Environ. Sci. Technol.* 24, 1265–1270 (1990).
44. M. Ando, K. Katagiri, K. Tamura, S. Yamamoto, M. Matsu-moto, Y. F. Li, S. R. Cao, R. D. Ji, C. K. Liang: *Atmos. Environ.* 30, 695–702 (1996).
45. H. K. Floring: *Environ. Sci. Technol.* 31, 274A–279A (1997).
46. D. B. Harris, X. M. Li, Y. L. Xian, W. Z. Jiang, C. W. Xu, J. C. Chuang, W. E. Wilson, M. Cooke: *Science* 235, 217–220 (1987).
47. C. I. Davidson, S.-F. Lin, J. F. Osborn, M. R. Pandey, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil: *Environ. Sci. Technol.* 20, 561–567 (1986).
48. H. S. Koren, D. E. Graham, R. B. Devlin: *Arch. Environ. Health* 47, 39–44 (1992).
49. P. Wolkoff, P. A. Clausen, C. K. Wilkins, G. D. Nielsen: *Indoor Air* 10, 82–91 (2000).

FYZIOLÓGIA ODIEVANIA III. KOMFORT NOSENIA

Murárová, A., Jambrich, *M., Murárová, **Z.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**Fakulta priemyselných technológií TrU, T. Vansovej 1054/45, 02032 Púchov*

***Lekárska fakulta UK, Špitálska 24, 813 72 Bratislava*

Komfort nosenia odevu korešponduje s pohodou, psychikou a zdravím človeka. Zabezpečuje ho vo veľkej miere textília, z ktorej je odev vyrobený. Komfort pri nosení sa delí na termofyziologický a pokožkovosenzorický.

Termofyziologický komfort textílií je určený ich schopnosťou transportovať teplo a vlhkosť v textilných vrstvách odevného systému. Transport tepla a vlhkosti slúži k vyrovnávaniu energetickej bilancie človeka. Pri rovnovážnej energetickej bilancii človeka je v odevu komfort. Mechanizmus transportu tepla a vlhkosti od kože cez textil je zložitý dej, [1, 2, 3]. Maximálny termofyziologický komfort v širšej oblasti použitia odevu sa môže dosiahnuť vtedy, ak je mechanizmus transportu tepla a vlhkosti optimalizovaný. To sa nedosiahne jednoducho iba použitím určitého druhu vlákna pre prípravu textílie, lebo každý druh vlákna je špecifický a prispieva iba podielom k dosiahnutiu maximálneho fyziologického komfortu. Napr. vlna je hygroskopická, avšak na povrchu vlákna je hydrofóbná. Syntetické vlákna PES, PAD a PAN sú na povrchu hydrofilné, sú však málo alebo vôbec nie sú hygroskopické. POP vlákna sú hydrofóbné a nehygroskopické. Bavlna a viskózové vlákna sú hydrofilné a značne hygroskopické, takže desorpcia vlhkosti z nich je pomalá. Niektoré transportné charakteristiky základných druhov textilných vlákien sú na obr. 1–3, [4]. Uvedené charakteristiky vlákien predurčujú spôsob transportu vlhkosti cez textilnú vrstvu z nich vyrobenú. Fyziologická funkcia vlákien sa môže zväčšiť fyzikálnou, chemickou a technologickou modifikáciou vlákien, alebo textilnou modifikáciou.

Pokožkovosenzorický komfort vyjadruje pocity, ktoré vznikajú pri mechanickom kontakte textílie na pokožke. Prijemné pocity vyvolávajú textílie s mäkkým griffom a splývavé. Neprijemné pocity sú svrbenie, lepivosť textílie na vlhkú kožu a iné. Je známe, že napr. niektoré vlákna z vlny u precitlivých ľudí sú intolerantné, dráždia tlakové receptory v koži a vyvolávajú neprijemné svrbenie. Pokožkovosenzorický komfort celkovo je daný schopnosťou textílie transportovať vlhkosť, ktorú zabezpečuje štruktúra povrchu vlákien a textílie. Modifikáciou štruktúry povrchov sa môže výrazne meniť pokožkovosenzorický komfort nosenia.

Požiadavky na textílie určené pre odievania sa výrazne zvyšujú v poslednom období v smere zvyšovania

celkového komfortu pri nosení odevov. Vo výskume sa vyvíjajú nové metódy a metodiky na hodnotenie termofyziologického a pokožkovosenzorického komfortu, [5, 6]. Skorej sa používalo iba subjektívne hodnotenie komfortu užívateľom odevu. Dokázalo sa, že celkovo komfort je charakteristika odevného systému merateľná objektívnymi postupmi.

Termofyziologický komfort TK_T sa hodnotí subjektívne podľa stupnice známok od 1 po 6 takto:

známka 1 – veľmi dobrý TK_T

známka 2 – dobrý TK_T

známka 3 – uspokojivý TK_T

známka 4 – dostatočný TK_T

známka 5 – neuspokojivý TK_T

známka 6 – nedostatočný TK_T

Číselná hodnota TK_T sa môže stanoviť na základe subjektívnych pocitov, ale aj objektívne postupom na základe merania charakteristík, ktoré ovplyvňujú komfort.

Charakteristické fyziologické veličiny textílie, ktoré ovplyvňujú termofyziologický komfort nosenia sú:

i_{mt} – index prechodu vodnej pary cez textíliu

F_i – schopnosť krátkodobého prijímania vodnej pary

K_d – pufráčna hodnota pre parnú fázu potu

a_T – pufráčna hodnota pre teplotu

K_f – pufráčna hodnota pre kvapalnú fázu potu

F_l – priepustnosť vlhkosti

R_{ct} – odpor prechodu tepla cez mokrú textíliu

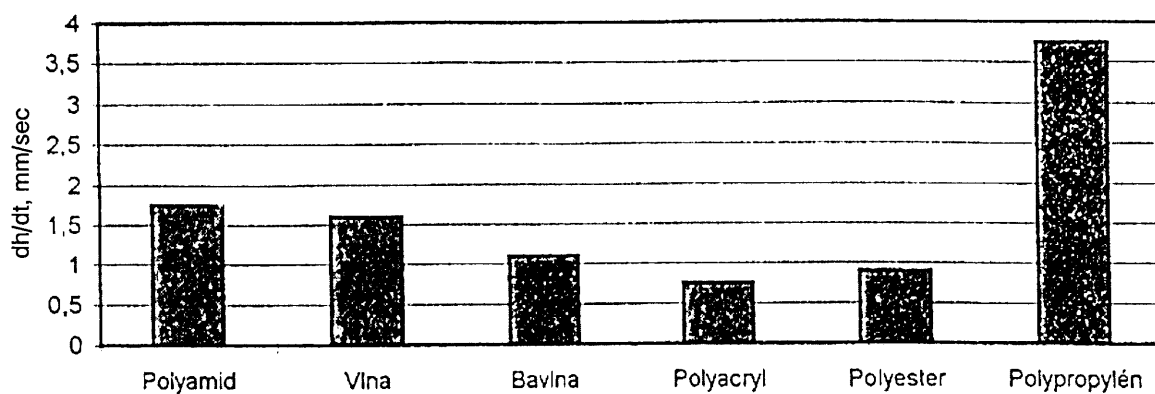
L – vetrateľnosť

α – koeficient

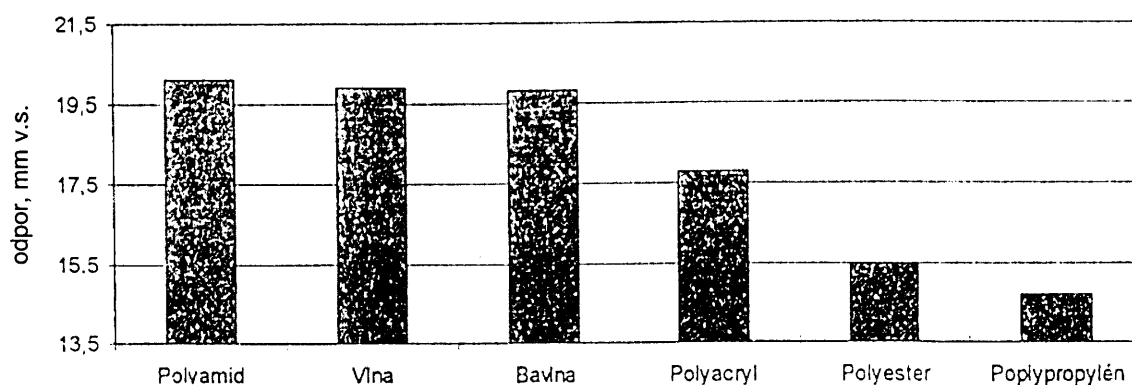
Na základe známych hodnôt fyziologických veličín stanovených z experimentálnych meraní možno stanoviť číselnú hodnotu termofyzikálneho komfortu pri rôznom stupni potenia:

$$TK_T = f(i_{mt}, F_i, K_d, a_T, K_f, F_l, R_{ct}, L, \alpha) \quad (1)$$

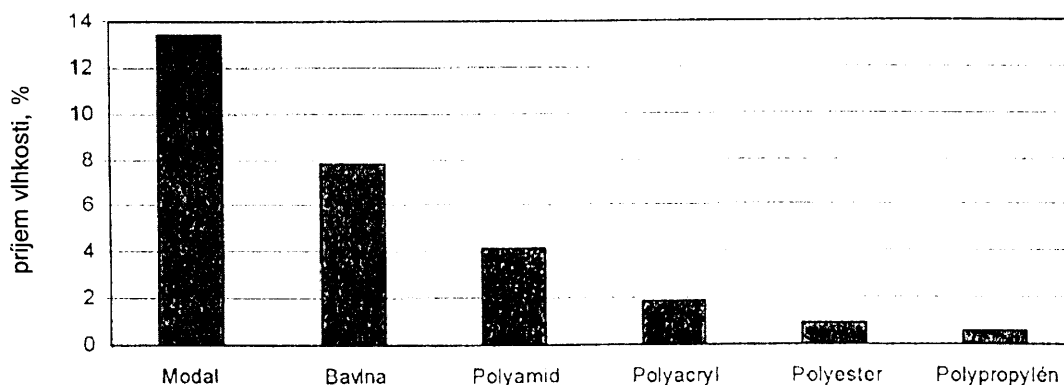
Jednoznačne sa zistilo, že čím vyššia je hodnota i_{mt} a F_i , tým je termofyziologický komfort priaznivejší pri normálnom potení. Pri pocitovanom potení sú významné hodnoty K_d a a_T , ktoré vyjadrujú pufrovací účinok pre plynnú fázu. Pri silnom potení vystupujú ďalšie veličiny K_f a F_l , ktoré vyjadrujú pufrovací účinok textílie pre kvapalnú fázu potu. Pufráčne hodnoty pre plynnú a kvapalnú fázu potu možno výrazne ovplyvniť modifikáciou povrchov vlákien a zoslachtením textílií zmäkčovadlami,



Obr. 1 Rýchlosť kapilárnej vzliavosti



Obr. 2 Odpor voči prestupu vodných pár v textíliách

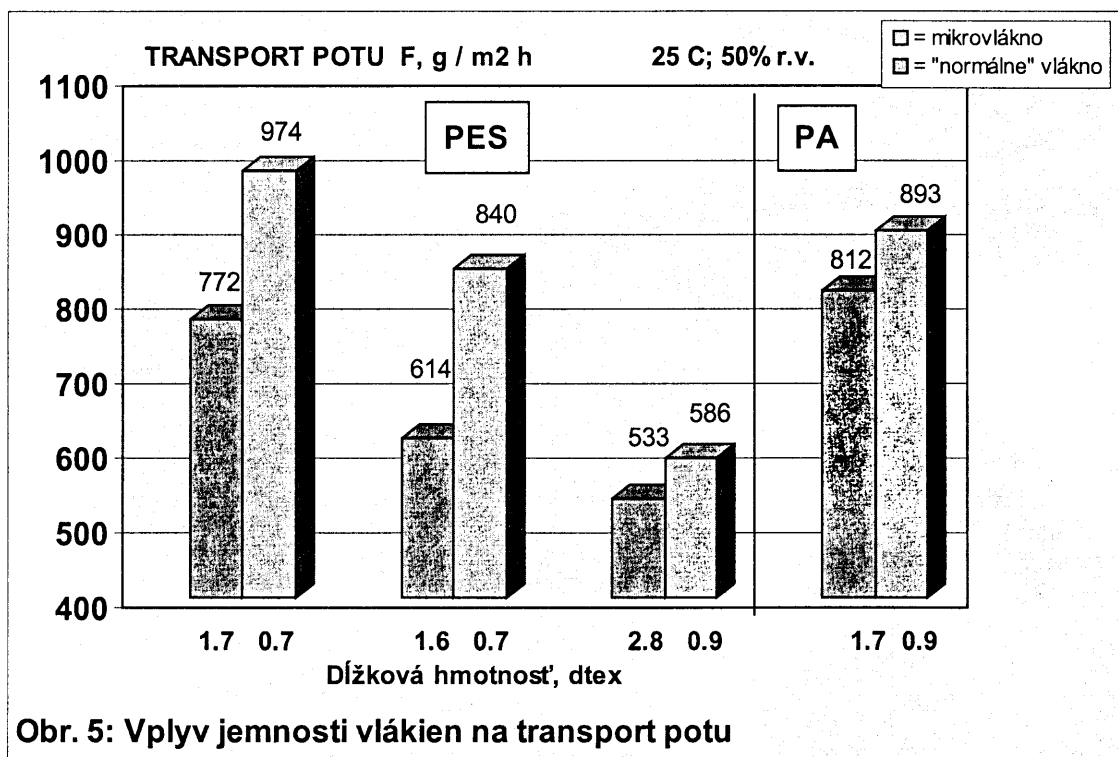
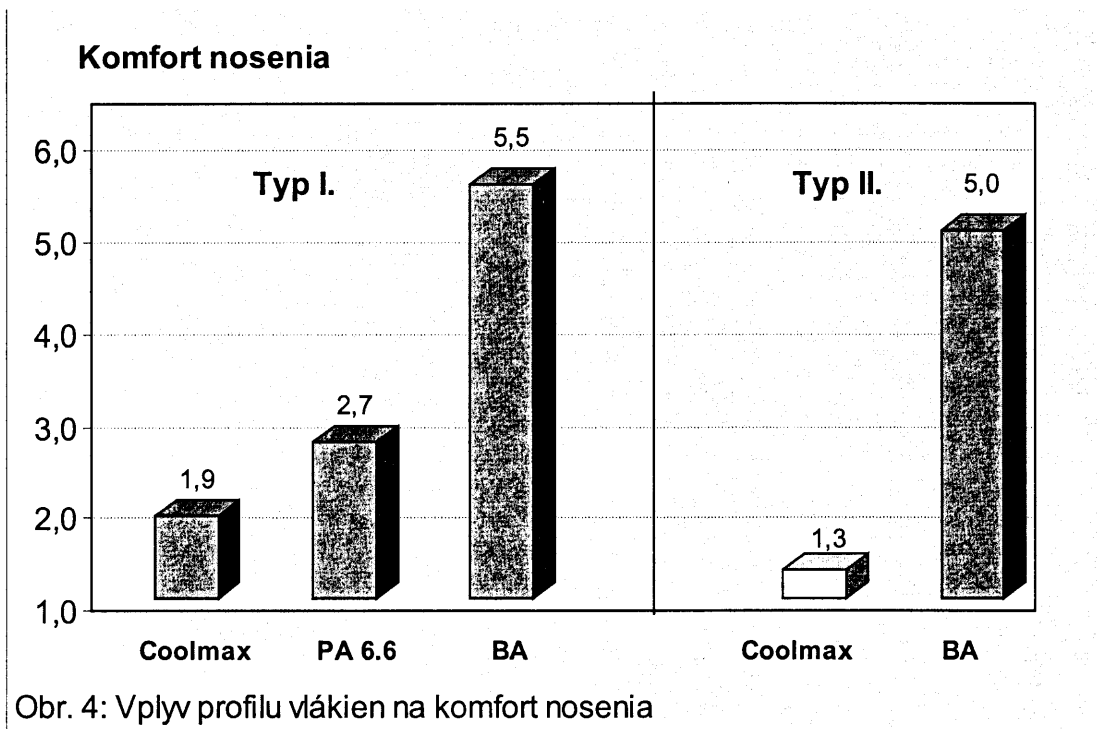


Obr. 3 Príjem vlhkosti vláknami

hydrofobizáciou, alebo inými textilnými pomocnými činidlami, [2]. Korelácia medzi subjektívne vnímaným termofyziologickým pocitom pri nosení textílie a vypočítaným na základe experimentálnych hodnôt stanovených skúšobnými metódami je vysoká. Z uvedeného vyplýva, že termofyziologický komfort je merateľná charakteristika pri daných podmienkach nosenia, vyjadrená číselne v intervale od 1 do 6.

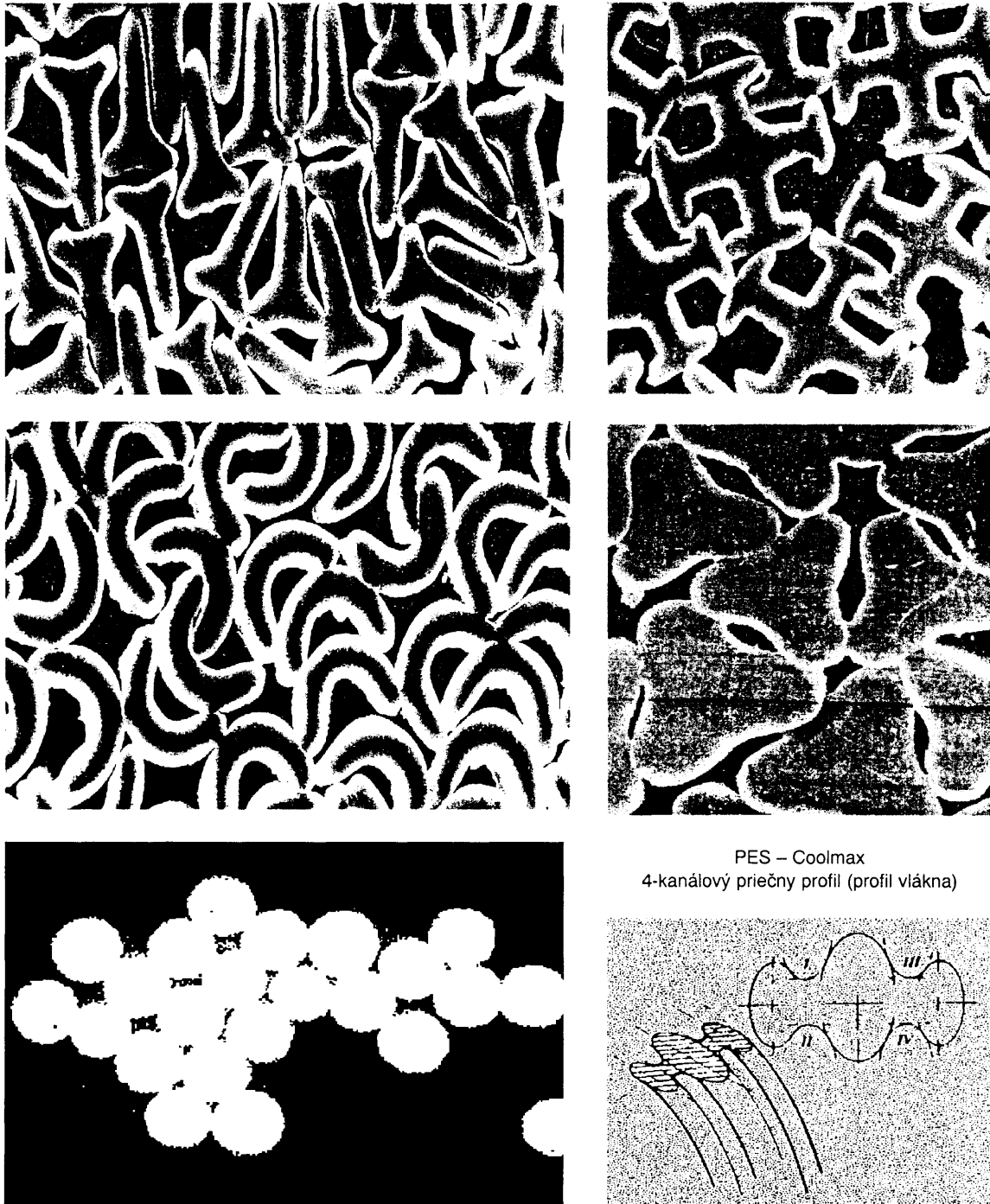
Ďalšou metódou na hodnotenie komfortu nosenia odevu je stanovenie strednej teploty kože T_s , ktorá je signálom komfortu na chlad a stupeň pokrytia kože potom faktor diskomfortu d , ktorý je signálom komfortu na teplo. Totálne pokrytie kože potom zodpovedá $d = 1$.

Zóny komfortu		T_s	d
	neúnosný		
diskomfort	hranica tolerancie trénovaný človek	37,4	0,7
diskomfort	hranica tolerancie	36,0	0,6
komfort	normálny stav	34,0	0,06
diskomfort	hranica tolerancie	32,0	
diskomfort	hranica tolerancie trénovaný človek	29,5	
	neúnosný		



Podobne ako termofyziologický komfort TK_T aj pokožkovosenzorický komfort TK_H sa môže hodnotiť subjektívnou metódou známkou od 1 do 6, alebo objektívnym hodnotením, t.j. skúšobnými metódami. Charakteristické fyziologické vlastnosti textílie, ktoré ovplyvňujú pokožkovosenzorický komfort nosenia sú:

i_{mt} – index prechodu vlhkosti
 i_o – povrchový index
 n_k – počet kontaktných bodov textílie s pokožkou
 i_k – index lepivosti textílie na pokožke
 i_B – index zmáčavosti
 s – tuhosť
 α – koeficient



Obr. 6 Priečne profily vlákien

Vzťah, podľa ktorého sa dá vypočítať TK_H z experimentálnych meraní v určitom rozsahu podmienok nosenia – druh a zloženie odevného systému, fyzický výkon človeka a klimatické podmienky je daný funkciou:

$$TK_H = f(i_{mt}, i_o, n_k, i_k, i_B, s, \alpha) \quad (2)$$

Charakteristiky i_o a n_k sú funkciou makroštruktúry povrchu vlákien a textílie. Podiel dráždenia mechanických receptorov v koži vyvoláva tiež lepivosť textílie na pokožku, čo súvisí s indexom lepivosti, indexom zmáča-

vosti a schopnosťou transportovať pot smerom od pokožky von. Modifikáciou a zošľachťovaním povrchov vlákien a textílie sa výrazne index lepivosti mení [2].

Pokožkovosenzorický komfort závisí výrazne od konštrukcie textílie. Hladká textilná konštrukcia má veľký kontakt s pokožkou a tomu zodpovedajúcu vysokú hodnotu n_k a vysoký kapilárny kontakt, ktorý spôsobuje lepenie textílie na pokožke. Od textílie sa vyžaduje, aby bola určitá „rozperka“ medzi pokožkou a textilnou vrstvou. Zníženú lepivosť môže zabezpečiť textília vyrobe-

ná z tvarovaných vlákien. Tejto funkcie sa dobre zhostia vlákna tvarované vzduchom.

Komfort nosenia v závislosti od profilu vlákien je znázornený na obr. 4. Vlákno Coolmax od DuPont je profilované – štvorkanálové a porovnáva sa s PA 6,6 vláknom s kruhovým profilom a bavlnou. Profilované vlákno Coolmax vykazuje veľmi dobrý komfort nosenia [2].

Zvýšený transport vlhkosti v porovnaní s klasickým vláknom majú vlákna profilované v priečnom smere v dôsledku zvýšeného povrchu a zvýšenej adsorpcie a migrácie vlhkosti na povrchu, obr. 6.

Na obr. 5 je znázornený rozdielny transport vlhkosti vlákien jemných, stredne jemných a mikrovlákien. Priadze z mikrovlákien majú veľký celkový povrch, po ktorom transportuje väčší podiel vlhkosti od pokožky do vonkajšieho prostredia.

Početnými meraniami sa zistilo, že TK_T a TK_H sú u rôznych druhov textílií rôzne a nie vždy vzájomne korešpondujú. Celkove komfort nosenia možno významne meniť mnohými spôsobmi. Jedným z ďalších spôsobov zlepšenia komfortu sú nové konštrukcie textílie, [7].

Textílie integrované, alebo viacvrstvové zabezpečia komfort aj veľmi náročnému užívateľovi.

Textílie a odevy od špičkových výrobcov sú skúšané na komfort nosenia a sú označované značkou „Komfort-Tex“. Komfort nosenia odevu sa stáva stále viac argumentom predaja.

Literatúra

- [1] Mecheels, J.: *Textilveredlung* 21, 323–330 (1986)
- [2] Umbach, K.H.: 3. Dresdner Textiltagung, 26–27. júna 1996
- [3] Umbach, K.H.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn/Austria 2001
- [4] Murárová, A., Jambrich, M., Hodul, P.: 53. Zjazd chemických spoločností, prednáška E-P53, Banská Bystrica, 3.–6. 9. 2001
- [5] Weder, M.: *Textilveredlung* 22, 376–381 (1987)
- [6] Weder, M., Becker, C.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn/Austria 2001
- [7] Spöner, S.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn/Austria

FYZIOLÓGIA ODIEVANIA IV. EKOHUMÁNNE A HYGIENICKÉ VLASTNOSTI TEXTÍLIÍ

Murárová, A., Murárová, *Z.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

* Lekárska fakulta UK, Špitálska 24, 813 72 Bratislava

Pri výrobe vlákien a textilu vstupujú do vzťahov k prírode rôzne suroviny a rôzne výrobné a spracovateľské postupy. Už v tomto štádiu sa musí zohľadňovať ekologický vplyv na zdravie človeka. Ekológia pri výrobe podporuje humánnu ekológiu. Veľký význam na zdravie človeka má likvidácia odpadov z výroby a spracovania vlákien a textilu, ako aj likvidácia odpadu vlákien a textilu. Odpadová ekológia podporuje humánnu ekológiu, [1].

Humánnu ekológiu na úrovni textilných a odevných produktov rieši vzťahy medzi človekom a používaním týchto produktov. Z tohto hľadiska sa kladú na vlákna – textílie – odevy stále náročnejšie požiadavky. Vyžaduje sa, aby neobsahovali zdraviu škodlivé látky, alebo pri ich špecifickom používaní, na ktoré sú určené nevznikali škodlivé látky nad povolené množstvo, tab. 1, [2].

Uvedené kritéria obsahujú EKO-TEX standardy. Základný normatívny dokument je EKO-TEX standard 100; určuje všeobecné podmienky pre získanie označenia textílie „Textil dôverný“, obr. 1. Túto značku udeľujú pre textilný výrobok skúšobné inštitúcie, ktoré sú

v medzinárodnom spoločenstve pre výskum a skúšanie v oblasti textilnej ekológie, [2].

Komplexné zhodnotenie textilného výrobku podľa EKO-TEX štandardov obsahuje ešte niektoré ďalšie skúšky, napr. pachové skúšky a na stanovenie alergénov.

Škodlivé látky v odevu môžu ohrozovať človeka pri jeho nosení, pri priamom kontakte s kožou, vdychova-



Obr. 1 Textil dôverný, EKO-TEX štandard 100

Tabuľka 1 Limitné hodnoty škodlivín vo vybraných textilných materiáloch

Druh materiálu	Textilné vlákna	Plošné textílie	Odevy	Detské odevy	Bytové textílie ⁴
Škodliviny					
pH: vlna, hodváb	4,0–7,5	4,0–7,5	4,0–7,5	4,0–7,5	4,0–7–5
iné materiály	4,8–7,5	4,8–7,5	4,8–7,5	4,8–7,5	4,8–7,5
Obsah voľného formaldehydu, ppm	75/20 ¹	300/75 ²	300/75 ²	20	300/75 ²
Obsah ťažkých kovov, ppm:					
As	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0
Pb	1,0	1,0	1,0	0,2	1,0
Cd	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cr	2,0	2,0	2,0	1,0	2,0
Cr (VI)	–	–	–	–	–
Co	4,0	4,0	4,0	1	4,0
Cu	50	50	150/502	5	50
Ni	4,0	4,0	4,0	1	4,0
Hg	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Obsah ⁵ pesticídov, ppm	0,05–1	0,05–1	0,05–1	0,05–0,5	0,05–1
Obsah pentachlórfenolu, ppm	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5
Odolnosť farbiva:					
vo vode	3	3	3	stále	3
pri praní	3–4	3–4	3–4	stále	3–4
pri potení	3–4	3–4	3–4	stále	3–4
pri odere	4	4	4	4	4

¹nižší údaj platí pre deti, ²nižší údaj platí bližšie k pokožke, ³uteráky, froté, ⁴požiadavky na bytový textil pre deti sú vyššie, ⁵podľa jednotlivých druhov

Tabuľka 2 Najvyššia prípustná koncentrácia textilných prachov v ovzduší

Vláknenný prach	NPK, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
bavlna	2
lan	4
konope	4
sisal	6
juta	6
srsť	6
perie	6

ním, alebo potravou. Vychádzajú zo skúšania škodlivín, tab. 1. a chemického zloženia, textilné vlákna, textil alebo odev z nich zhotovený podľa najnovších poznatkov vedy pri normálnom používaní nie sú zdraviu škodlivé.

Textílie pri nosení môžu byť zdrojom nealergických reakcií, ktoré rozdelujeme do troch skupín, [3]:

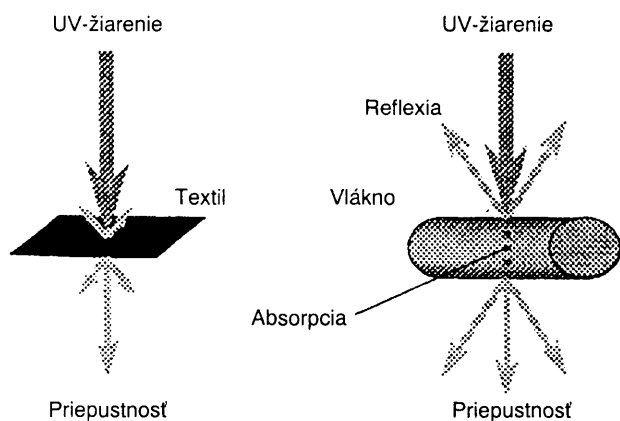
- fyzikálne dráždenie
- chemicko-toxické vplyvy
- pseudoalergie.

Niektoré textilné vlákna spôsobujú dráždenie na nervové zakončenia v koži. Dráždenie vláknami sa zvyšuje pri potení, čo môže u ľudí atopikov vyvolať zápalové ochorenie kože – Dermatitis. Známa je intolerancia vlny, ktorá dráždi kožu zrohovatelnými koncami vlákien. Tento nedostatok sa môže odstrániť povrchovou úpravou vlneného textilného výrobku.

Chemickotoxické ochorenia môžu vyvolať látky spracovávajúce textilný materiál. Tento problém sa rieši už v štádiu výroby a spracovania textilných výrobkov, teda v rámci výrobného ekologického. Ďalšiu skupinu toxických látok tvoria látky zo životného prostredia, ktoré sa akumulujú v textílii v závislosti od textilnej konštrukcie a pri určitej koncentrácii pôsobia na kožu škodlivo. Postupy ošetrovania textílií a odevov praním, alebo chemickým čistením môžu tento vplyv úplne vylúčiť.

Pseudoalergie sú reakcie, ktoré imitujú imunogénne reakcie, avšak v podstate sú to nealergické reakcie. Vyvolať ich môže napr. príliš úzky odev.

Samostatnú skupinu tvoria prachy vznikajúce z vlá-



Obr. 2 Blokovanie UV žiarenia cez textil a vlákno

kenného materiálu. Sú to vláknité častice, kde jeden rozmer prevažuje nad ostatnými. Vdychovaním sa ľahko dostanú do organizmu, kde dráždia sliznicu dýchacích ciest a svojimi antigennými vlastnosťami provokujú organizmus k tvorbe protilátok a následne k alergickej reakcii. Typické ochorenie dýchacích ciest, ktoré vyvoláva prach z celulóзовých textilných vlákien sa volá bysinóza. Zvýšená koncentrácia tohto prachu je pri výrobných procesoch, napr. v pradiarniach.

Dráždivý účinok majú tiež niektoré vlákna živočíšneho pôvodu. Vlákenný prach zachytáva škodliviny z ovzdušia, a tak sa jeho toxický účinok znásobuje. Vzhľadom k tomu, že vláknenný prach je nosným médiom pre iné škodliviny, hodnotí sa prašnosť v textilných výrobných na rôznych úrovniach podľa Johannesburgskej konvencie z r. 1959. Prípustná koncentrácia prachu je kontrolovaná hygienickými inštitúciami. Najvyššie prípustné koncentrácie niektorých druhov vláknenných prachov sú uvedené v tab. 2, [4].

Z hľadiska hygienického sa v prvom rade posudzuje čistota odevu. Spina môže výrazne negatívne ovplyvniť fyziologickú funkciu odevu. Upcháva póry v textílii a často pôsobí hydrofóbne, čím obmedzuje prechod vlhkosti cez textilnú vrstvu a znižuje termofyziologický komfort nosenia. Vlhká a špinavá textília má vysoký index lepenia na pokožku, čím sa zhoršuje pokožkovosenzorický komfort nosenia.

K hygienickým vlastnostiam textílií a odevov možno priradiť bariérové vlastnosti. Ich význam je špecifický vzhľadom na klimatické, poveternostné a pracovné podmienky.

V poslednom období sa zdôrazňuje význam textilu pri slnečnom žiarení [5, 6, 7, 8]. Život na Zemi je nepredstaviteľný bez Slnka. Časť žiarenia jeho svetelného spektra je UV-žiarenie. UV-C žiarenie, $\lambda = <20-280\text{nm}>$, sa pohlcuje v zemskej atmosfére. UV-B žiarenie, $\lambda = <280-320\text{nm}>$, je pre kožu nebezpečné, lebo vyvoláva oneskorenú pigmentáciu s karcinogénnym následkom. UV-A žiarenie, $\lambda = <320-400\text{nm}>$, vyvoláva včasnú pigmentáciu kože. Pri normálnom hnutí kože sa jedná o ochranný mechanizmus kože proti škodlivému žiareniu. Ak prekročí slnenie určitý prah sčerveňania – Erythemový prah, dochádza k poškodeniu kožného tkaniva. Tento stav nastáva u ľudí individuálne, je daný genetickou predispozíciou a ďalšími faktormi.

Textílie môžu byť jednoduchou a efektívnou ochranou pred UV žiarením. Ochranný účinok textilnej vrstvy proti UV žiareniu závisí od druhu vlákien, konštrukcie priadze, konštrukcie plošnej textílie, plošnej hmotnosti, obsahu vlhkosti, farbiva, zošľachtienia, a tiež stupňa opotrebovania pri nosení odevu.

UV-priepustnosť textilnou vrstvou je určená priepustnosťou vlákien a priepustnosťou cez medzivláknenné priestory, obr. 2, [5, 6].

Principiálne sú dve cesty ako možno UV-priepustnosť redukovat':

Tabuľka 3 Klasifikácia letného odevu

UV priepustnosť, %	UVF	Klasifikácia ochrany	Označenie	Katégoria
2,5	40	vynikajúca	40+	III
2,5–3,3	30–40	veľmi dobrá	30	II
3,4–5,0	20–29	dobrá	20	I

Tabuľka 4 UV ochranný faktor vlákien

Druh vlákna	UVF	
	pri 25% r. v. vzduchu	pri 65% r. v. vzduchu
bavlna	18	21
hodváb	35	42
polyesterové	21	24
viskóзовé sun	85	95

- väčšou hustotou uloženia vlákien v textíliách sa zvýši pokrytie kože textilnou vrstvou
- zlepšením absorpčných a reflexných vlastností vlákien.

UV absorbéry selektívne absorbujú UV žiarenie a premieňajú ho na teplo. Môžu byť vo vláknach viazané chemicky a permanentne. Niektoré farbivá absorbujú UV svetlo a pôsobia ako UV absorbéry. TiO_2 vo vláknach zvyšuje UV absorpciu a tiež reflexiu.

UV ochranný faktor – UVF – sa stanovuje spektrofotometricky v rozsahu $\lambda = <280–400\text{nm}>$, podľa vzťahu (1).

$$UVF = \frac{\sum_{280}^{390} E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta_{\lambda}}{\sum_{280}^{390} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta_{\lambda}} \quad (1)$$

kde E_{λ} – relatívna Erythemová spektrálna účinnosť, S_{λ} – spektrálne rozloženie slnečného žiarenia v Melbourne, T_{λ} – priepustnosť UV žiarenia cez textilnú vzorku, λ – vlnová dĺžka v nm, Δ_{λ} – rozsah vlnových dĺžok v nm.

Údaje sa získavajú pri obedňajšom slnečnom žiarení. UVF udáva dĺžku pobytu na slnku bez toho, aby sa prekročil Erythemový prah.

Priepustnosť UV žiarenia závisí od optickej porozity textílie. Ak je optická porozita textílie väčšia ako 2%, potom priepustnosť UV žiarenia je nad 50%.



Obr. 3 UV ochranný faktor 10, EKO-TEX štandardu 801

Tabuľka 5 Priepustnosť UV žiarenia tkaniny v závislosti od farieb

Tkanina z viskóзовého vlákna	UV priepustnosť, %		
	λ_{290}	λ_{330}	λ_{380}
biela	14	18	19
žltá	5	4	9
červená	2	2	4
modrá	3,6	3	8
zelená	4	3	8

Tabuľka 6 UV priepustnosť PES vlákien

Druh PES vlákna	UV priepustnosť, %				
	λ_{300}	λ_{350}	λ_{400}	λ_{450}	λ_{500}
klasické	5	12	38	43	46
mikrovlákno	1	7	30	40	40

Vyfarbené vlákna prepúšťajú menej UV žiarenia než vlákna biele v celom rozsahu UV spektra. Priepustnosť UV žiarenia pre tkaninu z hladkého viskóзовého vlákna je uvedená v tab. 5.

Vychádzajúc z textilnej konštrukcie vyplýva, že UVF, súvisí s porozitou textílie. Ak bude 98 % kože pokrytej odevom, udáva sa teoreticky maximálny UVF s hodnotou 50 [5].

Medzinárodné spoločenstvo výskumných a skúšobných inštitúcií pre skúšanie UV ochrany kože textíliou v praktických podmienkach zaviedlo hodnotenie textílií podľa štandardu 801, podľa ktorého sa stanovuje UV ochranný faktor textílie a označovanie textilných výrobkov značkou, obr. 3, [7]. Je to dôležité a zmysluplné kritérium pre kupujúceho a zároveň podnet pre výrobcov vlákien a textílií.

Z uvedeného prehľadu vidieť, že textílie môžu byť z hľadiska humánneho a hygienického významným zdrojom pre zdravie človeka v pozitívnom, ale aj negatívnom zmysle.

Literatúra

- [1] Zippel, E.: Prüfung humanökologischer Parameter an Textilien, in: XII. Tatranská konferencia o chemických vláknach – od výskumu po použitie, Svit 1994, s. 34–36
- [2] Colbert, B.: Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie, in: XII. Tatranská konferencia o chemických vláknach – od výskumu po použitie, Svit 1994, s. 37–43
- [3] Mecheels, J.: Körper – Klima – Kleidung, Berlin: Schiele und Schön 1998, s. 128
- [4] Ešnerová, E., Odvárka, J.: Prášivosť, sorpce škodlivin a zdravotní aspekty textílií, in: 6. národní konference Strutex, Liberec 1999, s. 353
- [5] Böhringer, B., Sdinling, G., Schön, K.: UV – Schutz durch Textilien, Meliand Textilberichte, 7–8, 522–525, 1997
- [6] Gutmann, R.: UV – Schutz durch eingesponnene Pigmente, in: Medzinárodný kongres v Dornbirne 1999, Rakúsko
- [7] Zippel, E.: UV-Standard 801, in: Medzinárodný kongres v Dornbirne 2001, Rakúsko
- [8] Breitbart, E. W., Greinert, R., Volkmer, B.: Biologische Wirkung von UV-Strahlung auf die Haut, in: Medzinárodný kongres v Dornbirne 1999, Rakúsko

Vývoj strojov na spracovanie elastických priadzí
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 1, s. 51–54

Definovaná elasticita tkaniny v smere osnove alebo útku alebo v oboch smeroch sa dosiahne pomocou elastických priadzí (elastanové nite obsúkané tvarovateľnými hodvábnymi alebo strižovými priadzami alebo elastanové nite opradené strižovými vláknami). Sú uvedené charakteristiky elastickej priadze v osnove a útku. Je popísané spracovanie elastických priadzí na štipcových tkacích strojoch.

Nešpinivá úprava PES poťahových látok do automobilov: Efekty a problémy
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 2, s. 75–82

Špinu odpudzujúca úprava organickými zlúčeninami fluóru našla uplatnenie pri poťahových látkach do automobilov. Experimentálne sa potvrdili výhody nešpinivej úpravy. Výsledky sa však vzťahujú len na testované výrobky a špeciálne farbivá používané na farbenie automobilových textílií. Najvhodnejším spôsobom aplikácie fluórovaných prípravkov je jednostranný nános. Na špinivosť materiálu má okrem chemickej úpravy nezanedbateľný vplyv aj typ vlákien a konštrukcia textilného materiálu.

Mikrovlákna – Nový imidž chemických vlákien
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 4, s. 12–24

Predmetom rozsiahleho článku sú mikrovlákna, ktoré svojimi vlastnosťami predčia prírodné vlákna. Podrobnejšie je popísaná výroba a použitie mikrovlákien (zdravotnícke účely, filtračné textílie, športové odevy, oblečenie na voľný čas, imitácie kože, atď.). Článok je doplnený schémami a obrázkami.

Biologický spôsob odbúravania farbív z odpadových vôd
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 4, s. 65–72

Predmetom článku je čistenie odpadových vôd z farbivami. Na čistenie odpadových vôd existuje veľa spôsobov. Avšak zvyškové množstvá farbív v odpadových vodách sa použitím bežných metód odstránia nedostatočne. Použitie dodatočných chemických alebo fyzikálnych postupov je spojené s vysokými investičnými, prevádzkovými a inými nákladmi. Zaradením acidogénne anaeróbného stupňa sa dosiahli pozitívne výsledky. Z uskutočnených pokusov vyplýva, že anaeróbnou predúpravou dochádza k prevedeniu neodbúrateľných látok na látky odbúrateľné. Odpadové vody na výtok z čističky odpadových vôd vykazovali hodnoty SAK, ktoré boli nižšie než zákonom predpísané

limity: 4,5 (pri vlnovej dĺžke 435 nm); 2,6 (pri vlnovej dĺžke 525 nm) a $1,7 \text{ m}^{-1}$ (pri vlnovej dĺžke 620 nm). Ďalšou výhodou anaeróbnou predúpravou je zníženie CHSK zo 110 mg/l na 40–50 mg/l. Článok je doplnený schémou čistiarni odpadových vôd.

Antimikrobiálne textílie
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 5, s. 12–32

Podrobné informácie o mikroorganizmoch na textíliách, antimikrobiálnych vláknach, antimikrobiálnych úpravách textílií, hygienických priadzach, antibakteriálnych rúnach, skúšaní antimikrobiálnej účinnosti a pracích prostriedkoch s antimikrobiálnym účinkom.

Stane sa PTT vlákno textilným masovým produktom?
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 5, s. 35–36

Článok sa zaoberá budúcnosťou vlákien PTT (polytrimetyltereftalátových) alebo 3–CT vlákien, ktoré spočívajú na PDO (1,3-propándiole). Významný producent akrylových vlákien, špeciálnych vlákien „Spandex“ a špeciálneho polyesteru a polyamidu začal koncom roku 1999 komerčne vyrábať PTT vlákna „Solo“ z PTT granulátu „Cortena“ od firmy Shell Chemicals. Textilné materiály majú vyššiu rozťažnosť, mäkký ohmat, konkurenčnú cenu, sú ľahšie zafarbitelné. V tabuľke sú uvedené detaily porovnania fyzikálnych vlastností vlákna PTT s inými syntetickými vláknami.

Recyklovateľné tkaniny, voduodpudivé a prepúšťajúce vodnú paru
INTERNATIONAL TEXTILE BULLETIN, 46, 2000, č. 6, s. 46–47

Popredný japonský výrobca chemických vlákien, chemikálií a farmaceutík „Teijin Ltd.“ vyvinul novú, úplne recyklovateľnú polyesterovú tkaninu „Ahtoma“, voduodpudivú, prepúšťajúcu vodnú paru. Voduodpudivé a vodnú paru prepúšťajúce materiály sa rozdeľujú do troch skupín:

1. veľmi husté tkaniny
2. materiály povrstvené polymérom
3. materiály laminované fóliami.

Uvedené sú vlastnosti povrstvenej a laminovanej tkaniny a výsledky testov uskutočnené s oboma tkaninami.

Rozperné pleteniny so špecifickým ochranným účinkom
MELLIAND TEXTILBERICHTE, 81, 2000, č. 6, s. 506–508

Uvedené sú informácie o vývoji trojrozmerných nehorľavých pletených rozperných štruktúr, ktoré sa používajú na výrobu ochranných textílií pre rôzne aplikačné úče-

ly. Uvedená je aplikácia nehorľavých materiálov v nových väzbách a konštrukciách. 3 D štruktúrou vzniká medzi oboma vonkajšími textilnými plochami vrstva vzduchu, ktorá chráni pred teplom, zaručuje priechodnosť a zvyšuje komfort pri nosení. Použitie rozperných pletenín: odevy pre požiarnikov, vložkový postelňový materiál.

Porovnanie metód na stanovenie CHSK v čiastkových odpadových vodách

MELLIAND TEXTILBERICHTE, 81, 2000, č. 6, s. 523–524

Cieľom práce bolo porovnať stanovenie CHSK vo vzorkách s vysokou koncentráciou chloridových iónov kyvetovým testom a metódou DIN. V tabuľkách sú uvedené dosiahnuté výsledky testov. Pri stanovení CHSK pomocou kyvetového testu sa u vzoriek s vysokými koncentraciami chloridových iónov dosiahli hodnoty o 40 percent vyššie. Metóda aj napriek jednoduchej manipulácii je oproti metóde DIN nepresná. Pri stanovení CHSK vo vzorkách s nízkymi koncentraciami chloridových iónov do 1000 mg/l ev. 1500 mg/l sa v rámci štandardných odchýliek dosiahli porovnateľné hodnoty.

Katalóg textilných pomocných prostriedkov

MELLIAND TEXTILBERICHTE, 81, 2000, č. 6, s. 563

Nový katalóg textilných pomocných prostriedkov vrátane CD. Obsah a rozdelenie do skupín:

1. Pomocné a zošľachťovacie prostriedky
2. Prostriedky na predúpravu
3. Textilné pomocné prostriedky pre farbenie a tlač
4. Úpravárenské prostriedky
5. Univerzálne aplikačno-technické pomocné prostriedky pre textilný priemysel
6. Pomocné prostriedky pre chemické čistenie
7. Ďalšie pomocné prostriedky.

Cena 248,- DM.

Dobre viditeľná textília s vysokým podielom bavlny

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 1, s.7

Firma Klopmann International vyvinula dobre viditeľné textílie Luminex Cl, 230 gm⁻², vhodné na výrobu špeciálnych odevov do prostredia s vysokými teplotami. Odevy sa môžu nosiť priamo na telo. V minulosti bol pre splnenie svietivosti podľa normy EN 470 potrebný vysoký podiel polyesteru. Firma Klopmann využila svoje bohaté skúsenosti v oblasti konštrukcie textílií a farbenia a textíliu Luminex vyvinula zo zmesi 60% bavlna/40% PES.

Antibakteriálne netkané textílie s dezodoračnými účinkami od firmy BFF

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 2, s.19

Antibakteriálna netkaná textília Zeovate firmy BFF Nonnovens je vyrobená s použitím vysoko selektívneho syntetického zeolitu, ktorý ma vynikajúce dezodoračné účinky, najmä v prípade sírovodíka, čpavku a amínov. Zeolit neobsahuje toxické chemikálie. Baktericídny

účinnok zabezpečujú ióny kovu. Vďaka vysokej účinnosti nemusí byť dávkovanie zeolitu vysoké. Zeolit sa môže pridávať aj do mimoriadne tenkých a ľahkých textílií (30g/m²). Na rozdiel od minulosti je dnes možné vyrábať tieto antibakteriálne textílie aj v bielej farbe. Textília je vhodná na výrobu dámskych hygienických výrobkov, utierok, výrobkov pre inkontinentné osoby, odevov, vložkovín a chemických výrobkov.

Odevy chrániace proti ultrafialovému žiareniu

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 3, s. 7–8

Najlepšiu ochranu voči UV žiareniu poskytujú voľné odevy vyrobené z tmavých materiálov s hustou štruktúrou, ktoré zakrývajú čo najväčšiu časť tela. Bežné tenké bavlnené tričko prepúšťa cca 15–20% UV žiarenia, čo je podstatne viac, ako odporúčaných 6% pre adekvátnu ochranu. Schopnosť textílie chrániť voči UV žiareniu sa skúša podľa noriem AS/NZS 4399, BS 7914 a AATCC 183. V štádiu rozpracovania je medzinárodná norma pre odevy chrániace voči slnečnému žiareniu. Princíp merania spočíva v ožarovaní vzorky z umelého zdroja, pričom detektor na rube textílie stanoví množstvo žiarenia, ktoré preniklo textíliou. V súčasnej dobe existuje aj viacero chemických úprav, ktoré zvyšujú stupeň ochrany textílií voči ultrafialovému žiareniu.

Unifi – výroba a spracovanie priadzí pre 21. storočie

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 3, s. 41–43

Firma Unifi ponúka široký sortiment priadzí pre technické a bytové textílie, odevy, poťahovky do automobilov, pletené výrobky a šijacie nite. K novým výrobkom patrí: Super Bright – pevná priadza s vysokým leskom vhodná pre pletené výrobky, tkaniny, plavky; Thick and Thin – syntetická priadza s ľahkou údržbou a módnym melanžovým efektom; Combination yarn – priadza, ktorá sa vzhľadom a omakom typickým pre vlnenú priadzu; Comfortrel Plus – polyesterové mikrovláknó s vysokou absorpčnou schopnosťou, antistatickými vlastnosťami a odolnosťou voči oderu; Sorbtek – priadze vhodné na výrobu módnych klimaticky aktívnych odevov.

Firmy AQF Technologies a Purafil vyvinuli filter na filtráciu plynov

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 4, s. 9

Filtračné médium Purafilter má v matici z bikomponentných vlákien suspendované častice manganistanu draselného. Manganistan draselný je ukotvený bez použitia lepidla, preto má filter vyššiu kapacitu a efektívnosť. Tá je desaťnásobne vyššia ako u ekvivalentného materiálu z uhlíka. Okrem toho je možné pridať ďalšie chemikálie, čím sa rozšíri spektrum zachytávaných nečistôt. Technológia CPS umožňuje suspendovať aktívne funkčné častice v hustej trojrozmernej sieti z bikomponentných vlákien. Vlákna majú pevné a stabilné jadro a plášť s nižším bodom topenia. Filter je vhodný na filtráciu plynov v sterilnom prostredí.

Vložka do strešného substrátu, ktorá v sebe spája výhody sklenených a polyesterových vlákien
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 4, s. 9

Nosnú textíliu Combi Mat používaním pri výrobe asfaltových strešných krytín s použitím štandardných postupov a materiálov ponúka nemecká firma Johns Manville of Werheim. Je vyrobená z polyesterových a sklenených vlákien. Má vysokú pevnosť v ťahu, pružnosť a rozmerovú stálosť. Používa sa technológia vpičovania, ktorá umožňuje vytvoriť útvar s pevnou štruktúrou bez nežiadúcich dopadov na substrát zo sklenených vlákien. Zároveň sa zvyšujú bezpečnostné parametre výrobku, pokiaľ ide o jeho horľavosť. Nový materiál je vhodný tiež na zvukovú izoláciu a podlahové krytiny.

Vlákná z obnoviteľných zdrojov zvyšujúcich úroveň
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 4, s. 20–22

Vlákná Nature Works firmy Cargill Dow sú vyrobené z prírodných obnoviteľných surovín, a preto plne vyhovujú zásadám trvalo udržateľného rozvoja. Na ich prípravu sa využíva škrob z obilných zŕn, ktorý sa štiepi na prírodné cukry a z nich získané polylaktidy sa po rozťavení zvlákňujú. Tieto vlákna v sebe spájajú výhody prírodných a syntetických materiálov a stávajú sa zaujímavou alternatívou pre výrobu širokého sortimentu textilných materiálov. K ich vlastnostiam patrí znížená horľavosť, odolnosť voči znečisteniu, vysoký komfort nosenia, mäkkosť, schopnosť odvádzať vlhkosť, priedyšnosť. Textílie z týchto vlákien, alebo ich zmesi s vlnou, bavlnou a viskózou sa využívajú v odevnom aj technickom sektore.

Firma DuPont využíva biotechnológiu na výrobu syntetických vlákien
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 4, s. 23–24

Vlákná SORONA firmy DuPont je vyrobené z polyméru, ktorý vzniká polykondenzáciou 1,3-propandiolu a kyseliny tereftalovej. Firma patentovala technológiu jeho výroby biologickým procesom biokatalyzátora. SORONA ma výbornú pružnosť a zotavenie po deformácii, vlákno je mäkké a dobre sa farbí. Má podobnú odolnosť voči rozštípeniu a voči ultrafialovému žiareniu ako polyester. Je vhodné na výrobu odevných, netkaných a zdravotníckych textílií, textílií do automobilov, poťahoviek i technických textílií.

Zdravotnícke textílie – svetový prehľad výrobkov a dodávateľov
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 5, s. 3–10

Adresár obsahuje abecedný prehľad zdravotníckych výrobkov usporiadaný podľa obchodných názvov. Uvedený je výrobca, bližší popis výrobku, jeho vlastnosti a aplikačné oblasti. Nasleduje register výrobkov usporiadaný podľa aplikácie v oblasti zdravotníctva a hygieny a register firiem.

Inteligentné textílie pre zdravotnícke aplikácie a monitorovanie životných funkcií
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 5, s. 11–14

Výrazným trendom súčasnej doby je vývoj inteligentných textílií s využitím biotechnológie a informačných technológií. Firma Bio Key, USA, vyvinula inteligentné obvazy so zabudovanými senzorami a mikroprocesorovými komponentmi pre spracovanie dát, schopnými zhromažďovať údaje a vyhodnocovať ich. Umožňuje liečiť množstvo zdravotných problémov. Sú schopné indikovať aktuálny stav poranenia, účinnosť liečby, detekovať opuch, alebo teplotu, prítomnosť baktérií a pod. Výskumníci belgického Starlabu vyvinuli športové odevy monitorujúce zdravotný stav športovcov aj vonkajšie podmienky. Môžu byť vybavené mobilnými telekomunikačnými prostriedkami, systémami schopnými lokalizovať osobu, ako aj vyhrievajúcimi prvkami.

Antibakteriálne výplnkové vlákno firmy Wellman účinné aj proti roztočom
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 5, s. 36

FILLWELL WELLCARE je názov trvanlivých výplnkových vlákien, ktoré zabraňujú množeniu mikróbov a roztočov v mäkkom čalúnení. Ich účinnosť je zaručená po celú dobu životnosti výrobku. Účinnou látkou je anorganické aditívum aplikované v procese výroby vlákna. Skúšky potvrdili 99 % redukciu prítomných baktérií do 24 hodín a rovnakú redukciu populácie roztočov do 4 týždňov. Aditívum je netoxické, nehorľavé, nespôsobuje alergie a neovplyvňuje ostatné vlastnosti ako hrejivosť, komfort a pod. Vlákna Fillwell sa dodávajú so silikónovou úpravou, alebo s hladkým povrchom s rôznou dĺžkou striže.

Laminát na výrobu špeciálnych odevov do operačných sál a komfort, aký poskytujú mikrovlákna
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 6, s. 9

Firma W.L.GORE and ASSOCIATES vyvinula špeciálny laminát ASSIST FABRIC, vhodný na výrobu ochranných odevov do prostredia, v ktorom sú prítomné patogénne mikroorganizmy. Je vyrobený z membrány z expandovaného polytetrafluóretylénu, z tkaniny a pleteniny, ktorá tvorí lícnu stranu. Laminát pôsobí aj bez hydrofóbnej úpravy ako účinná bariéra zabraňujúca prenikaniu kvapalín a patogénov po celú dobu životnosti výrobku. Jeho zmáčavosť je nižšia ako 30 m²PaW⁻¹ hmotnosť 115gm⁻² ma mäkký omak a poskytuje vysoký komfort nosenia aj v priamom styku s pokožkou.

Trevira obohatila svoj sortiment o bioaktívne vlákno
TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 6, s. 9

Firma Trevira vyvinula multifunkčné vlákno s bioaktívnymi vlastnosťami. Je určené najmä na výrobu odevov a posteľnej bielizne. Antimikrobiálna účinnosť sa nedosahuje úpravou ani použitím aditív, je integrálnou vlastnosťou vlákna, a preto zostáva zachovaná po celú do-

bu životnosti výrobku. Vlákno je účinné voči všetkým bežným typom baktérií. Nevyvoláva alergické reakcie. Ostatnými vlastnosťami sa nelíši od tradičných polyestrových vlákien. Jeho obchodný názov je TREVIRA BIOACTIVE.

Špeciálne vlákna a vlákna pre náročné technické aplikácie – 2001

TECHNICAL TEXTILES, 10, 2001, č. 6, s. 27–35

Prvá časť: Abecedný prehľad špeciálnych vlákien usporiadaný podľa ich druhových názvov. Prehľad vlastností týchto vlákien, aplikačných oblastí a zoznam ich výrobcov.

Druhá časť: Medzinárodný adresár výrobcov vlákien pre náročné aplikácie.

Nová generácia komplexotvorných látok pre textilný priemysel

TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST', 2000, č. 6, s. 12

Zo sortimentu komplexotvorných látok firmy Travers, Moskva osobitnú pozornosť zasluhujú dva produkty – Fiolent a Diarin. Dôvodom je problematické využitie technologickej vody s vysokým obsahom železa, čo má negatívny vplyv na všetky technologicke procesy, znižuje ich efektivnosť a zvyšuje podiel nepodarkov. Autori príspevkov porovnávali vlastnosti bežne používanej komplexotvornej latky hexametafosfátu s vlastnosťami Fiolentu a Diarinu. Na rozdiel od hexametafosfátu Fiolent a Diarin mali výrazný vplyv na železo, znižovali jeho koncentráciu z 13 mg/l na nulu, pričom povolený obsah Fe v technologickej vode je 0,1 mg/l. Najúčinnější zo všetkých troch porovnávaných produktov bol Fiolent.

Farba pre celulózoové vlákna

TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST', 2000, č. 6, s. 16–17

Rozvoj techniky a technológií, sprísnenie požiadaviek na kvalitu výrobkov, snahy o zvýšenie ochrany životného prostredia a ďalšie faktory viedli k redukcii sortimentu farbív používaných na farbenie celulózoových vlákien. Dnes sa už v Rusku prakticky nepoužívajú indigosolové farbivá a poklesol aj záujem o diazofarbivá a kypové farbiva, hoci pri výrobe kvalitných bavlnených a ľanových textílií sa dajú len ťažko nahradiť. Rusko zaostáva vo výrobe pigmentov a kvalitných záhustiek. Sírne farbivá sa začali vyrábať v kvapalnej konzistencii, zúžila sa koncentrácia sulfidu sodného, stali sa prijateľnejšími z ekologického hľadiska. Najdôležitejšou triedou farbív používanou na farbenie celulózoových vlákien sú aktívne farbivá. Zabezpečujú vysokú fixáciu a niektoré nové druhy sú vhodné špeciálne na farbenie v neutrálnom alebo kyslom prostredí.

Optimalizácia receptúr farbenia textilných materiálov

TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST', 2000, č. 6, s. 19–21

V príspevku sú uvedené základné princípy metodológie prognózovania vlastností vyfarbení textilných mate-

riálov. Bloková schéma tejto metodológie umožňuje identifikovať dve etapy postupu – diagnostikovanie vlastností farbív a výpočet parametrov optimálnej receptúry. Na základe hypotetického mechanizmu sa vyčleňujú elementárne limitujúce štádiá, ktoré umožňujú konečné modelovanie vlastností farbív v zmesiach. Teoretické závery boli overované v praxi. Hodnoty vybraných parametrov niektorých vyfarbení sú uvedené v tabuľke a komentované v texte.

Enzymové biotechnológie pri úpravách textílií

TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST', 2000, č. 6, s. 22–24

V úvode príspevku je uvedená charakteristika enzýmov, ich vlastností a funkcia, význam v živom organizme, ako aj ich využitie v rôznych sférach ľudskej činnosti. Bližšie sú popísané možnosti zavádzania biotechnológií v textilnom upravárenstve a zdôraznené je ekologické hľadisko takéhoto prístupu. Autori uvádzajú výsledky experimentálneho použitia enzýmových preparátov z vlastného vývoja pri vyváraní zmesových tkanín s obsahom celulózy. V zámere sú načrtnuté perspektívy využitia enzýmov v textilnom upravárenstve, pri modifikácii textilných materiálov za účelom zlepšenia ich úžitkových vlastností a pri výrobe textílií s liečebnými účinkami.

Hodnoty toxicity kationových povrchovoaktívnych prostriedkov

TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS, 37, 2000, č. 5, s. 290–296

Odpadové vody, ktoré obsahujú kationové avivážne prostriedky, ohrozujú životné prostredie, sa obyčajne sledujú pomocou biologických testov. V tejto práci sa stanovili hodnoty EC50/LC50/LC50 pre kationové avivážne prostriedky v emulziách ako aj v mikroemulziách, v bioteste (*Photobacterium phosphoreum*) a vo vodnej faune (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus subspicatus*, *Selenastrum capricornutum*, *Daphnia magna* a *Oncorhynchus mykiss*).

Nové perspektívy pracíh prostriedkov znášateľných s pokožkou pre citlivú pleť

TENSIDE SURFACTANTS DETERGENTS, 37, 2000, č. 6, s. 350–355

Interdisciplinárna pracovná skupina výrobcov pračiek a producentov pracíh prostriedkov (IKW/ZVEI) sa zaoberala otázkou, či môže pracíh prostriedok vyvolať kožné reakcie. Nové technológie nevedú k zvýšenému množstvu zvyškov pracíh prostriedkov na vypraných textíliách. Názor spotrebiteľov k výskytu alergických reakcií je rôzny. Typ pokožky má pri subjektívnom posudzovaní rozhodujúcu úlohu. Zvyky pri praní a principiálne požiadavky na pracíh prostriedky sú iné u ľudí s alergiami, neurodermitídou, atopickou alebo citlivou pokožkou než u normálneho obyvateľstva. Na základe špeciálnych požiadaviek bol vyvinutý pracíh prostriedok

znášateľný s pokožkou. Prostriedok sa overoval in vitro a in vivo. Výsledky skúšok boli veľmi dobré a prostriedok predstavuje pre túto špeciálnu skupinu spotrebiteľov užitočnú alternatívu.

Inovatívny jednokúpeľový postup farbenia polyesterových/celulóзовých vlákenných zmesí

TEXTILVEREDLUNG, 35, 2000, č. 9/10, s. 11–15

Z ekonomických a ekologických dôvodov sa výskumníci snažili vyvinúť jednokúpeľový postup farbenia polyesterových/celulóзовých vlákenných zmesí. Rozdielne farbiace vlastnosti oboch vlákien sťažovali jednokúpeľový postup farbenia. Dvojkúpeľové farbenie bolo spoľahlivou možnosťou. V príspevku je popísaný jednokúpeľový postup farbenia „LS Superfast“ polyesterových/celulóзовých vlákenných zmesí, vyvinutý vo firme Ciba Spezialitätenchemie. Dosiahnuté výsledky sú uspokojivé a reprodukovateľné.

Ochrana pred vlhkosťou v oblasti pracovných odevov

TEXTILVEREDLUNG, 35, 2000, č. 9/10, s. 30–33

Odev proti dažďu musí chrániť telo pred vlhkosťou prichádzajúcou zvonka. V súčasnosti je veľa rôznych materiálov, ktoré sú nepremokavé a pri telesnej aktivite transportujú vlhkosť smerom von. V ostatných rokoch sa používajú vo zvýšenej miere tzv. priedušné pracovné odevy proti dažďu. Skúsenosti nie sú úplne pozitívne, oprávnená otázka, prečo je tomu tak?

Pranie textílií obsahujúcich elastanové vlákna

TEXTILVEREDLUNG, 35, 2000, č. 11/12, s. 4–10

V článku sa popisujú a komentujú výsledky skúšok špeciálnych formulácií tenzidov – Lavotanu Se a Felosanu NOG. Lavotan SE sa používa ako prací prostriedok na odstraňovanie silikónového oleja počas bielenia. Felosan je vhodný najmä na zmäkčovanie (emulgovanie). Na dosiahnutie dobrých výsledkov prania treba použiť také formulácie tenzidov, ktoré nielen emulgujú silikónový olej, ale zabránia opätovnému usadzovaniu emulgovaného oleja na textilných materiáloch a strojoch.

Priemyselná úprava rúna plazmou

VLIESTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 46, 2000, č. 3, s. 36–39

Divízia „Plasma“ talianskej firmy H.T.P. Unitex vyvíja a vyrába stroje na úpravu netkaných textílií plazmou s pracovnou šírkou 500 – 3500 mm a optimalizuje procesy úpravy plazmou pre špeciálne aplikácie. V článku je podrobne popísaný proces úpravy plazmou, ktorá sa používa na modifikovanie povrchových vlastností textilných materiálov. Ďalej sú uvedené vlastnosti (lepšia zmáčateľnosť, vyššia polarita a afinita povrchu k lepivému povrstveniu) upravených netkaných textílií a možnosti použitia materiálov z polyesteru (PET), polypropylénu (PP), polyetylénu (PE) a iných zmesových polymérov upravených plazmou (filtrácia vzduchu

a kvapalín, biomedicína, športové a ochranné odevy, syntetická koža, obuv, handry na čistenie, atď.)

Karboxymetylcelulóza na terapeutické obvazy

VLIESTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 46, 2000, č. 3, s. 62

„Hydrocel“ – karboxymetylcelulóзовé vlákno absorbuje vodu a síce až 35 násobok svojej vlastnej hmotnosti. Obvazy na báze týchto vlákien podporujú liečbu, sú príjemné pre pacientov a redukujú náklady na ošetrovanie. Ďalším špeciálnym výrobkom anglickej firmy Acordis Ltd. pre zdravotnícke účely je priadza „Micro-pake“. Hodvábná priadza 3400 den/40 z polypropylénu obsahuje 40 percent síranu bárnateho a je opradená jemným polyesterovým vláknom. Je pevná, flexibilná, vhodná na tkanie, laminovanie a výrobu tampónov. Treťou výrobkom pre zdravotnícke a iné účely je „Membrane“ – tenká, porézna fólia, ktorá sa používa pri čistení krvi, v oxygenoterapii a plazmatickom delení.

Automobilové textílie a likvidácia starých automobilov

VLIESTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 46, 2000, č. 4, s. 30–34

V článku sú uvedené aktuálne informácie z dvoch podujatí zaoberajúce sa problémom „Auto, textílie v automobiloch, recyklácia textílií a smernica o starých autách“.

Široké ochranné tkaniny

VLIESTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 46, 2000, č. 4, s. 58–59

V súčasnosti sa čoraz viac používajú textílie na ochranu ľudí, stavebných objektov a rastlinných kultúr pred extrémnymi poveternostnými vplyvmi. V článku sú uvedené požadované vlastnosti používaných textilných materiálov, povrstvených technických tkanín, resp. agrotextílií. Ďalej sú predstavené projektilové tkacie stroje firmy Sulzer s pracovnou šírkou do 540 cm a rýchlosťou zanášania útku do 1300 m/min, vyznačujúce sa univerzálnym použitím.

Nová syntetická koža

VLIESTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 46, 2000, č. 4, s. 70

Japonská firma Teijin Ltd. vyvinula syntetickú kožu pod obchodným názvom „Loele“, ktorej výroba menej zatažuje životné prostredie a pri výrobe ktorej sa nepoužívajú organické rozpúšťadlá. Po trojročnom výskume a vývoji prichádza „Loele“, z kompozitných vlákien a polyuretánovou štruktúrou. Toto sa dosiahlo použitím špeciálneho rúna s jemnou štruktúrou a vysokou hustotou a metódou výroby, pri ktorej sa používa polyuretán rozprašovaný zamokra. Ekologická koža sa vyznačuje lepšími spracovateľskými a úžitkovými vlastnosťami a používa sa v kožiarskom, obuvníckom, textilnom a automobilovom priemysle. (Vyčerp.)

Pre publikovanie pripravila Ing. Valéria Čapeková, ÚTCH-CHEMITEX spol. s r.o. Žilina, Slovenská republika