



VLAČKNA TEXTIL

VÚTCH



CHEMITEX



Technická univerzita Liberec,
Fakulta textilní



VUHV



Fakulta chemické a potravinářské technologie
Tomas Bata Univerzita v Zlíně



Societas Scientiarum Veterinariae et Zootechnicae



Trenčianska univerzita v Trenčíne
Fakulta priemyselnej chémie



Výskumný ústav
Gumárenský
MATADOR

Ročník 10.
2003

ISSN 1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMBASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts

CONTENTS

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 104 *Marcinčin, A., Borsig, E.*
Nanocomposite fibres for technical textiles
- 109 *Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Brejka, O.*
Processing of polyester concentrates for mass pigmenting of PET fibres
- TEXTILE FINISHING
- 114 *Lukanova, V., Gantchev, V.*
Cationized wool fibres and possibilities for their application
- 118 *Militký, J., Bajzík, V.*
Surface roughness of protective clothing
- TESTING
- 126 *Vik, M.*
Colour difference formula evaluation on LCAM textile data
- NEWS FROM DEPARTMENS
- 130 *Mlynarčíková, Z., Borsig, E.*
Polypropylene composite, Part 1.
- 138 *Ujhelyiová, A., Bolhová, E.*
Morphological structure and mechano-physical properties of nanocomposite materials
- 144 Abstracts of student master thesis defended at Departmens of fibres and textile chemistry FCHPT STU in Bratislava after 5 year's graduate study in 2002/2003
- 146 FROM CONFERENCE
- 147 NEWS FROM MAGAZINES

OBSAH

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 104 *Marcinčin, A., Borsig, E.*
Nanokompozitné vlákna pre technické textilie
- 109 *Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Brejka, O.*
Spracovateľnosť polyesterových koncentrátov určených pre farbenie PET vláken v hmote
- ZOŠLACHŤOVANIE
- 114 *Lukanova, V., Gantchev, V.*
Kationizácia vlny a vhodnosť pre ich aplikáciu
- 118 *Militký, J., Bajzík, V.*
Drsnosť povrchu ochranného odevu
- SKÚŠOBNÍCTVO
- 126 *Vik, M.*
Hodnotenie farebnej diferencie textílie na LCAM
- Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK
- 130 *Mlynarčíková, Z., Borsig, E.*
Polypropylénové kompozity, časť 1.
- 138 *Ujhelyiová, A., Bolhová, E.*
Morfologická štruktúra a mechanicko-fyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov
- 144 Súhrn diplomových prác obhájených na Katedre vláken a textílu, FCHPT STU v Bratislave v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2002/2003
- 146 Z KONFERENCIE
- 147 ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

Važení čitatelia časopisu „Vlákna a textil“,



vydavatelia tohto časopisu sledujú cieľ vytvárať podmienky i v tomto období spoločenskej transformácie u nás a celosvetovej globalizácie pre prezentáciu výsledkov výskumu a vývoja, i už zredukovaného nášho vedeckého a technického potenciálu a zároveň pre propagáciu širokej škály sortimentu výrobkov našich výrobcov vlákien. Rovnako cieľom vydávania časopisu je informovať široký okruh našich čitateľov o aspektoch rozvoja výroby a spotreby vláknitých materiálov u nás a vo svete.

Rozvoj spotreby výroby vlákien a vláknitých materiálov prechádzali rôznymi stupňami vývoja. Dejiny vývoja vlákien a vláknitých materiálov sú rovnako staré ako dejiny civilizácie ľudstva. Za obdobie asi 7000 rokov používania textilných vlákien boli až do konca 19. storočia používané prírodné vlákna. Koncom 19. a počiatkom 20. storočia začína

sa priemyselná výroba chemických vlákien z regenerovaných prírodných polymérov a tesne pred druhou svetovou vojnou objavujú sa prvé syntetické vlákna v prírode sa nenachádzajúce. Chemické vlákna sú teda legitímnym dieľaťom 20. storočia. Prudký rozvoj spotreby a výroby chemických vlákien a vláknitých materiálov nastal po r. 1950 najmä v priemyselne vyspelých krajinách. Spotreba vlákien stúpla z 2,44 kg/osobu v r. 1900 na 3,76 kg/osobu v r. 1950, v r. 1990 na 7,8 kg/osobu a v r. 2002 na 9 kg/osobu. Celková výroba všetkých druhov prírodných a chemických vlákien v r. 2002 bola 63,473 mil. t/r aplikovaných v oblasti odievania bytového textilu a technických textilií. Podiel chemických vlákien z celkovej spotreby vlákien predstavuje 58 %.

Najväčší rozvoj základných typov chemických vlákien za posledných 20 r. je uskutočňovaný v štátoch Ázie, Afriky a južnej Ameriky. Podiel výroby chemických vlákien v štátoch Ázie sa zmenil z 32 % r. 1980 na 59 % v r. 2000, pričom podiel Európy a Sev. Ameriky klesol za uvedené obdobie z 57 % na 30 %. V štátoch Európy, Sev. Ameriky a Japonsku dochádza k zvyšovaniu výroby špeciálnych a technických typov vlákien s vysokými užitkovými vlastnosťami. Za posledných 10–15 rokov sa zvýšil podiel aplikácie vlákien v technických textiliach z 22 % na 34 % a v priemyselne vyspelých krajinách výroba a aplikácia technických vlákien je viac ako 40 %. Príprava vlákien s vysokými užitkovými vlastnosťami je založená jednak na zmene molekulovej štruktúry (zmena chemického zloženia) a na zmene nadmolekulovej a morfologickej a makromorfologickej štruktúry pomocou fyzikálnych procesov. V ostatnom období veľká pozornosť sa venuje príprave špeciálnych typov vlákien. Najmä na základe ich zmeny priečnej a pozdĺžnej geometrie. Jedná sa o veľmi jemné mikrovlákna, duté a profilované typy a tvarované rôznymi spôsobmi.

Výroba chemických vlákien a textilný priemysel v predchádzajúcim období na Slovensku a v Čechách zohrávali dôležitú úlohu v rozvoji spotrebnych tovarov a v rozvoji národného hospodárstva.

Prvá výroba chemických vlákien – viskózových u nás bola zavedená v r. 1919 v SH Senica. Do r. 1989 v ČSFR bola vybudovaná výroba chemických vlákien na úrovni 229,245 t/r. Výroba chemických vlákien na Slovensku v tomto období bola 135,402 t/r.

Po zmene spoločensého poriadku na Slovensku poklesla výroba vláknitých chemických materiálov na 65 000 t/r. ako dôsledok straty trhov, a odstaňovania výrob viskózových vlákien a menšej investičnej aktivity. Zároveň došlo k redukcii investícii do vedecko-vývojovej základne a do nových výrob, čo sa prejavilo negatívne i v aspektoch rozvoja výroby vlákien.

Vzhľadom k bohatým skúsenostiam a poznatkom v oblasti procesov prípravy vláknitých materiálov na Slovensku a v Čechách bolo by prospešné udržať tento potenciál a využiť ho na zabezpečenie podkladov pre prípravu špeciálnych typov vláknitých materiálov u nás.

Rozvoj spotreby a výroby vlákien – vláknitých materiálov v ďalšom období vo svete bude podmienený prírastkom obyvateľov, zmenou ich ekonomickejho potenciálu a zvýšenými nárokmi ľudí na ich vlastnosti. V r. 2000 žilo na našej planéte 6,1 mld obyvateľov a spotreba vlákien bola 60,443 mil.t. Ak nedôjde k celosvetovým prírodným a celospoločenským katastrofám sa predpokladá do r. 2050 nárast obyvateľstva na našej zemi na 11 mld. a spotreba vlákien 130 mil. t. Ďalším dôležitým faktorom, ktorý už v tomto období podmieňuje rozvoj výroby vláknitých materiálov je celosvetová globalizácia, ktorá sa prejavuje koncentráciou výrobcov a integráciou výrobných odborov (vertikálne prepojenie). Veľký vplyv na rozvoj spotreby a výroby a ekonomiky má i vplyv rozporov spoločenských vrstiev, regionálnych a medzištátnych vzťahov a ich silové riešenie. Tieto fenomény sa prejavujú i v čiastkových celosvetových ekonomickejch krízach. V r. 2002 podľa určitých informácií došlo k zníženiu investičného kapitálu do vedecko – technického a vývojového potenciálu i pritom všetkom, že spotreba a výroba vlákien bola vyššia ako v r. 2001.

Vedecko-výskumný potenciál na Slovensku má ešte stále predpoklad prispievať k rozširovaniu rozvoja nových a špeciálnych typov vláknitých materiálov u nás, zvyšovať ich konkurenčnú schopnosť na domácom i zahraničnom trhu ak mu vytvoríme priaznivé podmienky.

Vydávaním časopisu *Vlákna a textil* chceme prispieť k vzájomnej kompaktnosti lepšej informovanosti pracovníkov nášho odboru ale i k propagácii našich výsledkov výskumu a našich výrobkov - vlákien doma a v zahraničí. Príspevky vychádzajú i v anglickom jazyku a časopis dostáva sa i k zahraničným čitateľom, preto privítame príspevky všetkých našich čitateľov a inštitúcií.

Bratislava, august, 2003

Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc
člen redakčnej rady

NANOCOMPOSITE FIBRES FOR TECHNICAL TEXTILES

Marcinčin A., Borsig B.

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Department of Fibres and Textile Chemistry
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK, e-mail: tmarcin@chtf.stuba.sk, upolebor@savba.sk

The paper is devoted to the new kinds of polymer materials - polymer layered silicate nanocomposites as potential ones for application in fibre and textile technology. In introduction part a short overview of developments in hybrid organic-inorganic nanoadditives and their dispersion in wide scale of polymers is discussed.

In experimental part some our results concerning the preparation of polypropylene nanocomposite fibres and evaluation of their structure and mechanical properties are presented.

INTRODUCTION

Polymer composites having a change in composition and structure on the nanometer scale exhibit remarkable property enhancements related to conventional composites. Nanometer structures represent intermediate forms of matter, which fills in the window between molecules and bulk materials. Nanomaterials exhibit particular physical-chemical properties, different from those, observed in bulk materials. These nanometer size structures which are often represented by nanoparticles of active compounds dispersed in polymer matrix have been a subject of a number of recent publications [1, 2]. Polymer nanocomposites based on layered silicates as a reinforcing phase in an engineering polymer matrix represent the most important forms of hybrid organic-inorganic nanocomposites [3]. Other types of nanoscale composites contain a metal nanoparticles in polymeric matrix [4]. These composites exhibit electrical conductivity and magnetic properties. Polymers filled with nanopigments and nanocolorants (polymer concentrates) represent a wide scale polymer materials and can be consider as third area of serious interest of polymer science and technology [5]. Fourth important area of polymer nanocomposites is focused on polymer blends with polymer nanoparticles of dispersed phase [6].

Polymer nanocomposite materials with unique properties can be used and applied in fibre and textile technology. They provide nanocomposite fibres, qualitative new types of fibres for clothing and for technical application. Modified fibres containing of layered phlosilicates, nanocolorants, active metal particles and polymer nanofibrils are products of last developments in polymer science, physic of solid compounds and other fields of science. They have significant different properties in comparison with conventional modified fibres, mainly:

- high efficiency of modification at low content of modifiers
- new properties, which depend on properties of dispersed phase and on particle size

- high homogeneity of fibre structure and morphology
- high active surface of modifiers.

POLYMER LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

First polymer silicate composites with nanosize of particles were presented in 1985 in spite of reality that research in this field of work has begun 50 years ago [3]. Layered silicates were used as disperse phase reinforced in engineering polymers in form of hybrids of organic – inorganic modifiers. High specific surface of silicate nanoparticles is very convenient from the point of view of reinforcement of polymers and their mechanical-physical properties.

Dispersion of the layered silicates into postulate degree is difficult in most of polymers because of their preferred stacking in agglomerated tactoids. Further, the dispersion of tactoids is prevented also by incompatibility of hydrophilic silicates with hydrophobic polymers. Positive results in dispersion of the silicates were achieved using compatibilizers based on alkyl-ammonium surfactants such modified particles were successfully applied in hydrophobic polymers. Further, the polymerisation of ε-caprolactam in interlayer space of silicates was utilised and „true“ PA6 – organoclay nanocomposites were created. In contemporary, the layered silicate nanocomposites of most polymers such as polyamide [1], polyester [7], polyimide [1, 4], epoxide [1, 4] and polyvinylalcohol [8] are known.

Modification of polymers by silicate nanoparticles provides a significant improvement of their properties such as [1, 4]: multiple increase in elastic modulus, significant increase in tenacity (more than 50%), enhancement of the barrier properties for permeants, increased thermal stability and flame retardance, enhanced chemical resistance and reduced solvent uptake, increase in toughness and size stability, hindered diffusion path ways through the nanocomposite, change in

magnetic properties and improvement in electrical conductivity.

Structure of the polymer layered silicate nanocomposites

Improvement in compatibility of layered silicate with polymers is very often accomplished by replacement of inorganic cation with organic ions having suitable hydrophobic chain. Such treatment serves to match the polarity both particle surface and polymer and it is very important for dividing the silicate plates of the layered particles [1, 4].

In dependence on charge density of the organic ions and on length of parafinic chains of the molecule of organic phase the several kinds of positions in interlayer space with different orientation of functional groups can be created: monolayer, bilayer, pseudothreelayer and „parafinic“ structure [4]. If the polarity of treated silicate particles is close to polarity of monomer or polymer, these can intercalate into interlayer of the particles. They divide individual plates and exfoliated nanocomposite is formed.

In the beginning silicate particles are swelled by organic ions with long parafinic chains and distance between layers raises close to chain length. Ideal nanocomposite is formed only in this case, if in the next step no attractive interactions among the particles are enforced. Only the highest degree of delamination provides the greatest change in properties of the nanocomposites.

When nanoplates of the silicate particles do not exhibit sufficient distance and they form layered structure with less gap between plates than two times of the chain length of the organic ion, the intercalated composite is created having the regions with the high and poor reinforcement. These particles have a limited stress transfer through interface matrix – fillers. The smallest modification effect at conventional composites was observed.

Processing of polymer nanodispersion

Nowadays, polymer layered nanocomposites are preferably prepared by two procedures: disintegration of the solid particles in melt or in solution and in situ formation nanoparticles by sol-gel procedure. Literature provides a relative poor information concerning the preparation of the polymer nanocomposites in higher than laboratory scale.

Many organoclays for polymer nanocomposites have been commercialised. The original size of these particles is 8–10 µm and every of the particles consist of the cca106 plates. Delamination of these plates can not be accomplished only mechanically e.g. by shear stress.

The treatment of the layered silicates by low molecular or oligomeric compounds with ratio of 100 equiv/100 g of the particles, is usually used [9].

Delamination mechanism results from the several papers and non-published works, further from knowledge of preparation of conventional composites and from mass pigmentation procedures. There are two mechanisms of solid particles delamination. Slip of the plates supported by shear stress that leads to diminish of the particle thickness and dividing of the plates by penetration of organic phase into silicate particles. Second mechanism does not require the high shear stress. Preferring one of the above mentioned mechanisms lead to unperfected exfoliation of the particles or to formation of powder tactoids with thickness about 100 µm.

The mutual interactions of polymer silicate particles – organic additive determine the structure and morphology of the nanocomposite. Compatibility of the components in that composition has to be balanced. Organic additive has to fulfil three basic functions: role of delamination agent, compatibiliser at polymer – filler interface as well as stabiliser of dispersed nanoparticles in polymer.

In experimental work some our result of preparation of polypropylene nanocomposite fibres containing particles of layered silicates and evaluation of selected their properties will be presented.

EXPERIMENTAL PART

Materials

Organophilic layered silicates SOMASIF ME (100) produced by CO-OP Chemical Co., Japan and hexadecylamine were used.

Preparation of polypropylene nanocomposites

Polypropylene powder and the organoclay were premixed in a tumbling mixer together with 0,25 wt% of stabilizer (Irganox 1010/Irgafos 168 Ciba 4/1). This mixture was melt-blended together with 20 wt% of PP-g-MA (Hostaprime H C5, Clariant GmbH, MA content 4,2 wt%, $M_w = 32.000$ g/mol, $T_m = 152$ °C) in a corotating twin screw extruder (Werner&Pfleiderer, ZSK 25) at 190–230 °C and at 300 r.p.m. By this way PP nanocomposite samples containing 1,3 and 5 wt% of organoclay were prepared.

Spinning of the nanocomposites

The composite fibres containing 1, 3 and 5 wt% of SOMASIF were prepared from granulated polymer using a laboratory TS ($\Phi = 16$ mm extruder with homogenisation zone at 250 °C and spinning speed of 150 $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$). The spinning nozzle with thirteen holes of 0,05

mm diameter each was used. In this way the isotropic fibres, partially oriented, were prepared. Fibres were drawn with different draw ratios (λ), $\lambda = 2$ or $\lambda = 3$.

Tensile strength measurement

The mechanical properties of the composite fibres were determined using an INSTRON 1112 apparatus at ambient temperature. Clamping length and deformation rate were 100 mm and 500 mm·min⁻¹. The specimens of each composition were tested and the average values reported.

Atomic force microscopy

AFM experiments were performed with a Nanoscope III scanning probe microscope. Height and phase images were obtained simultaneously while operating the instrument in the tapping mode under ambient conditions. Images were taken at the fundamental resonance frequency of the Si cantilevers, which was typically around 300 kHz. Typical scan speeds during recording were 0,3⁻¹ line/s using scan heads with a maximum range of 16 x 16 μm . The phase images represent the variations of relative phase shifts (i.e. the phase angle of the interacting cantilever relative to the phase angle of the freely oscillating cantilever at the resonance frequency) and are thus able to distinguish materials by their material properties (e.g. amorphous and crystalline polymers).

Transmission electron microscopy (TEM)

The TEM measurements were carried out with a LEO CEM 912 transmission electron microscope applying

an acceleration voltage of 120 keV. The specimens were prepared by embedding the fibers in „LR white“ embedding media and sectioned using an ultramicrotome equipped with a cryo-chamber.

RESULTS AND DISCUSSION

Morphology of the nanocomposite polypropylene fibres

TEM micrographs have been prepared of polypropylene fibres having a drawing ratio, $\lambda = 2$ or $\lambda = 3$ and containing various quantities of the filler, SOMASIF ME C16 [10]. In the case of PP composite fibre containing 1% SOMASIF filler, prepared at a drawing ratio, $\lambda = 3$, and cut parallel to the fibre (Fig. 1, Sample E 23-3-500/P), it is seen that almost the whole area of the section is covered with small, planar particles having an oblong shape. These particles have a typical length of 750 nm or more and a width of about 200 nm. All these particles are oriented in the drawing direction of the fibre (i.e. from the left to the right in this case). The transparent appearance of the particles shows that they are built up by a small number of SOMASIF layers respectively. Some of these seem to be more clear (transparent) than the others. We consider the observed leaf-like sheets to be single exfoliated layers of SOMASIF.

In the case of PP fibre filled with 5% SOMASIF and with drawing ratio $\lambda = 2$, the micrograph of the vertically cut fibers provides, according to expectations, an indication of a higher density of the dispersed SOMASIF particles. Also, the particles are oriented in the direction of drawing. Exfoliation of the SOMASIF particles also takes place but is less pronounced than in the

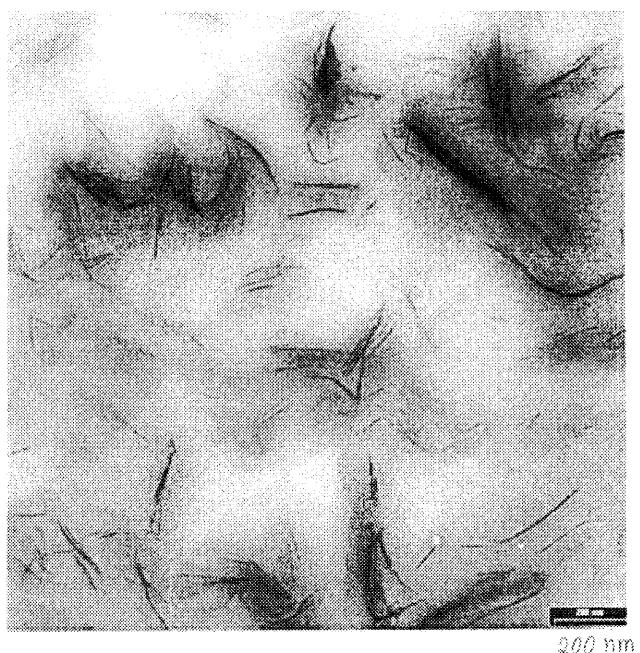


Fig. 1 Parallel cut of PP nanocomposite fibres

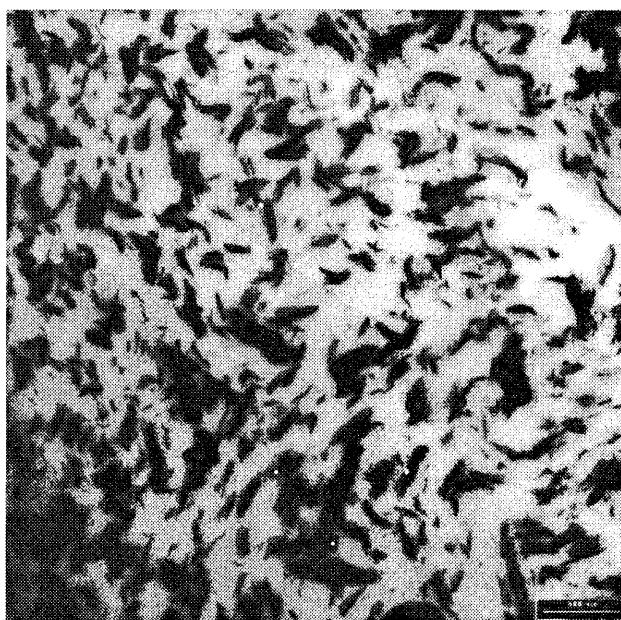


Fig. 2 Vertical cut of PP nanocomposite fibres

Table 1 Tensile strength of the nanocomposite PP fibres filled with SOMASIF MEC16

	PP		Sample E23 SOMASIF 1 wt%		PP + SOMASIF MEC16		Sample E22 SOMASIF 5 wt%	
	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=2$	$\lambda=3$	$\lambda=2$	$\lambda=3$
Drawing ratio								
Tensile strength [cN/dtex]	2,81	3,09	0,65	1,46	0,83	1,66	1,34	2,30
Elongation [%]	33,35	28,50	32,30	26,15	32,15	26,12	32,35	25,70

case of fibre filled with 1% SOMASIF and with higher drawing ratio, i.e. $\lambda = 3$. This is supported by the observed greater thickness of the small plate-like particles of the same filler, SOMASIF, in the fibre.

Figure 2 (Sample E23-3-200) shows a vertical cut of the fibre. The visible length of the particles corresponds to the width of the particles shown in Figure 1. This reveals that the plate-shaped particles, SOMASIF, are oriented in the direction of fibre drawing (i.e. perpendicular to the plane of the image). Therefore the length of the particles of about 750 nm (see Fig. 1) is not visible.

Mechanical properties of the PP-nanocomposite fibres

The extruded nanocomposite fibres were drawn and the submitted for tensile strength and ductility measurements using an Instron Type 1112 apparatus. The fibre sample containing 1 wt% nanocomposite (Sample E23) with drawing ratio $\lambda = 2$, showed considerable decrease of tensile strength in the range from 2,81 to 0,65 cN/dtex in comparison with non-filled PP fibres. This decrease in tensile strength is caused by the presence of the 10% of PP-g-MA compatibilizer. PP grafted with maleic anhydride usually has a much lower molecular weight than the original polymer. This is caused by simultaneous degradation of PP during the grafting reaction. Similar diminished tensile strength has been observed with PP fibres containing only PP-g-MA alone (without filler). In general, the compatibilizer has considerable influence on the tensile strength of the fibres. Nevertheless, an increase of the nanocomposite filler in the PP fibres to 3 a mount of self-assembled exfoliated structures on a higher level than fibres prepared at drawing ratio, $\lambda = 2$, and with the same original content of SOMASIF filler (1 wt%, Sample E23). So it can be concluded that the higher

level of self-assembled exfoliated structures in PP nanocomposite fibres at ratio $\lambda = 3$ are responsible for the higher tensile strength. A similar effect of the drawing of fibres was observed with PP-nanocomposite fibres containing 3 wt% (Sample E23/22) and 5 wt% (Sample E22) resp. (Table 1). This explanation of the positive effect of the drawing of the fibres and the formation of exfoliated structures, on their tensile strength supports also an observation that an increase of the filler content of self-assembled structures. Thus a considerable increase of the tensile strength of the fibres at the same drawing ratio (from 0,65 cN/dtex at 1 wt% filler (Sample E23) to 1,34 cN/dtex at 5 wt% filler (Sample E22), both prepared at $\lambda = 2$) can be expected.

Acknowledgement: Support of the Slovak grant agencies APVT (grant 20-010102) and VEGA (grant 1/8106/01) is appreciated.

REFERENCES

- [1] Alexandre M., Dubois P.: Materials Science and Eng. 28, 2000, p. 1
- [2] Voloktin Y.: Nature, (London) 384, 1996, p. 621
- [3] Le Baron P. C., Wang Z., Pinnavaia T. J.: Appl. Clay Sci 15, 1999, p. 11
- [4] Gubin S. P.: Colloid and Surfaces A - Phys. Chem. Eng. Aspects 202, 2002, p. 153
- [5] Marcinčin A.: Progress Polym. Sci 27, 2002, p. 853
- [6] Marcinčin A., Ujhelyiová A., Marcinčinová T.: Polymer Reactive Processing, Stabilisation and Functionalisation (Al Malaika S, Ciardelli: Eds), Macromol. Symp. 176, 2001, p. 65
- [7] Messersmith P. B., Gianelis E. P.: J. Polym. Sci, Part A, Polym. Chem. 33, 1995
- [8] Ogata N., Kawakadze S., Ogikara T.: J. Appl. Polym. Sci 66, 1997, p. 573
- [9] Denis H. R. et al.: Polymer 42, No 23, 2001, p. 9513
- [10] Reichert P., Nitz H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mühlaupt R.: Macrol. Mater. Eng. 275, 2000, p. 8-17

Received: September 2003

NANOKOMPOZITNÉ VLÁKNA PRE TECHNICKÉ TEXTÍLIE

Translation of Abstract:
NANOCOMPOSITE FIBRES FOR TECHNICAL TEXTILES

Článok je venovaný novým materiálom – nanokompozitom na báze polymérov a vrstvených silikátov ako potencionálnym materiálom pre aplikáciu pri výrobe vlákien a v textilnej technológii. Úvodná časť pojednáva stručne o vývoji hybridných organicko-anorganických nanoaditívach a ich disperziách v širokej škále polymérov. V experimentálnej časti sa uvádzajú niektoré výsledky týkajúce sa prípravy polypropylénových nanokompozitových vlákien, hodnotenia morfologickej štruktúry a mechanicko-fyzikálnych vlastností. V práci sa použili niektoré typy plní typu Somasif MEC. Z výsledkov vyplýva, že pri vysokom stupni disperzity nanoaditíva v PP vláknach klesá pevnosť vlákien a tiež ich ľažnosť v porovnaní s nemodifikovaným vláknom.

PROCESSING OF POLYESTER CONCENTRATES FOR MASS PIGMENTING OF PET FIBRES

Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., *Brajka, O.

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Department of Fibres and Textile Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, E-mail: tmarcin@chtf.stuba.sk

*Research Institute for Man-Made Fibres, Štúrova 2, 059 01 Svit, Slovak Republic

In this contribution the rheological behaviour of the polyester (PES) black pigment concentrates and their processing in mass pigmenting of the polyethylene terephthalate (PET) fibres were investigated. The rheological measurements and filterability of pigment concentrates as methods for appreciating their processing properties as well as geometrical unevenness of spun dyed fibres for evaluation of the PET-concentrate miscibility in spin-dyeing were studied. It was found that the filterability of concentrates is proportional to the selected rheological parameters such as viscosity. Unevenness of mass pigmented PET fibres results from mixing efficiency of polymer and concentrates in extruder before spinning. Tenacity and elongation at break of fibres decrease proportional to their diameter variance. Higher viscosity of concentrate leads to higher unevenness of pigmented fibres.

INTRODUCTION

According to our previous papers the degree of pigment dispersion in colour concentrate strongly depends on mutual interactions among the components mainly at interface of solid particles [1–3] and also on kinetic conditions and rheology in dispersion and in mixing processes [4, 5].

From this point view, dispersant can act as surfactant and can significantly influences the surface and interface phenomena. In previous research was found that these interactions in ternary blend polymer-pigment-dispersant can be studied perfectly by rheological measurements and by methods of filterability of concentrates [5, 6].

The filterability of the dispersion (F_d) is expressed as an increment of the pressure Δp in front of the filter related to a weight of the filtrate (m) in conventional equipment and filtration conditions [6]: $F_d = \Delta p/m$ [5].

Investigating the pigment dispersion in low molecular polypropylene the relations between filterability of the dispersion and coefficients of some empirical rheological equations such as: 1. viscosity η , ($\eta = \tau/\dot{\gamma}$), 2. power law index n from Ostwald and de Waele equation $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$, and 3. „agglomeration” coefficient λ from empirical equation $\log \eta = \log \eta_\infty + \lambda \cdot \tau^{-1}$, where τ is shear stress, $\dot{\gamma}$ is shear rate, k is coefficient and η_∞ is viscosity for $\tau^{-1} \rightarrow 0$ were indicated [6, 7].

Mixing of polymer with pigment concentrate in melt is accomplished under shear stress in laminar flow conditions as a rule. The interface is increased with a mixing time. The mixing efficiency is determined prevailingly by the viscosity ratio of the dispersed phase (η_2) (concentrate) and the polymer (η_1) [8]. Some model for immiscible polymers can be applied for „miscible” system polymer-pigment concentrate [9].

According to three layer model in which the layer of dispersed phase (2) is between layers of matrix (1, 3), in case of the much more higher viscosity of concentrate (η_2) than the viscosity of matrix (η_1), the (η_2/η_1) ratio represents a high value and shear stress of dispersed phase is close to zero [8, 9]. The conditions for mixing process are not suitable. In opposite case if the viscosity of matrix is much more higher, comparing to concentrate, the maximum of shear rate in dispersed phase is given by equation: $\dot{\gamma}_2 = v/(H - 2h)$ and conditions for deformation of concentrate are more convenient ($\dot{\gamma}_2$ – shear rate in dispersed phase, H distance between borders of 1 and 3 layer, h – thickness of layer 1 (is equal for 3) and v – speed of upper border/speed of lower border = 0).

In this paper the rheological properties of the selected concentrates of C.I. Pigment Black 7 in commercial PES carriers and their influence the geometrical unevenness and some mechanical properties of PET spun dyed fibres were investigated.

EXPERIMENTAL

Material used

Polymer concentrates based on polyester carriers and black pigments

No	Polyester carriers	C.I. Pigment Black 7	Pig. conc. (wt. %)
1	PET L	Printex L-6	25
2	PET G	Nyl.Schwarz BLN	20
3	PET G	Printex 300	20
4	PET T	Printex L-6	25
5	PBT	Printex 300	30
6	PBT	Printex L-6	30
7	PET B	Printex L-6	25

- PET L: Polyethylene terephthalate L, SH Senica, SK, $[\eta] = 0,5 \text{ g.l}^{-1}$.
 PET G: Polyethylene terephthalate Grisuten, $[\eta] = 0,55 \text{ g.l}^{-1}$.
 PET T: Polyethylene terephthalate T (textile), SH Senica, SK, $[\eta] = 0,65 \text{ g.l}^{-1}$.
 PET B: Polyethylene terephthalate B (bottle), SH Senica, SK, $[\eta] = 0,9 \text{ g.l}^{-1}$.
 PBT: Polybutylene terephthalate, Celanex 2000
 PET T: PET T melted and extruded at 285 °C

Methods

Rheological properties of polymers and concentrates were measured using the capillary rheometer Plastomer M 201 with capillary diameter $D = 1\text{mm}$ and length $L = 10\text{mm}$ at $T = 285\text{ }^{\circ}\text{C}$. Initial stress τ_0 (τ for $\dot{\gamma} \rightarrow 0$), power law index n , viscosity η for $\dot{\gamma} = 500\text{ s}^{-1}$ and η_∞ for $\tau \rightarrow \infty$, as well as agglomeration coefficient λ were evaluated.

Filterability of pigment concentrates was evaluated by means of the laboratory extruder $D = 30\text{mm}$ at standard conditions [6, 7].

Instron 1112 apparatus for measurement of the mechanical-physical properties was used. Geometrical unevenness of fibres (diameter) was evaluated by microscopic measurements.

Preparation of pigment concentrate

The powders of PES and C.I. Pigment Black 7 were mixed at room temperature using a high speed mixer and then melted and knitted using a laboratory Werner Pfleiderer twin screw extruder, $D = 28\text{mm}$ at $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Concentrates in chips form were prepared by cooling and cutting of extrudate.

Preparation of spun dyed fibres

Spun dyed PET fibres were prepared using a laboratory spinning line with extruder $D = 30\text{mm}$ at $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polyethylene terephthalate T (textile) was pigmented in mass by black concentrates before spinning. Concentration of black pigment in fibres was 0,2; 1,0 and 2 %. Fibres were drawn at temperature $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Linear den-

sity of fibres was $T_1 = 16,7 \text{ tex} \times f40$. Cross-section of the fibres can be expressed in SI units by „linear density” T in tex or by other derived units. 1 tex represents the weight of 1000 m length of fibres. $T = s.p$; s – cross-section of fibres, p – specific weight of fibres; $f40$ – multifilament consisting of 40 monofilaments.

RESULTS AND DISCUSSION

Four kinds of polyester carriers and three types of C.I. Pigment Black 7 were used for preparation of PES concentrates with pigment concentration within 20–30 wt.%. All concentrates represent the standard or developed commercial products for mass pigmenting of PET fibres.

Rheological measurements of polyester black pigment concentrates reveal a non Newtonian, quasi-Binghamian behaviour of the melt with critical shear stress τ_0 at $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ (Fig. 1, Table 1). It is evident that in the laminar flow conditions at mixing process the actual shear stress has to be above the critical value τ_0 . The critical shear stress τ_0 increases with viscosity of concentrates (Table 1). Rheological quantities measured close to value of τ_0 exhibited the high variance of these parameters.

Power-law coefficient n and coefficient of agglomeration λ reveal the difference in structure change during flow of pigment concentrates in dependence on shear conditions which results from disintegration of pigment agglomerates (Figs. 2–3, Table 1). Both coefficients are indirectly (n) or directly (λ) proportional to the concentration of black pigment in polyester concentrate as a rule and they depend also on nature of polymers. Pigment particles in PET G and in PBT carriers (samples 2, 3, 5) exhibit a lower ability to agglomeration in comparison with their dispersion in PET. The viscosity at

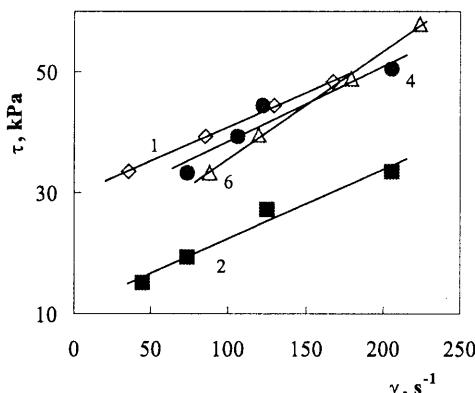


Fig. 1 Estimation of initial shear stress (τ_0) of PES concentrates.
 Extrapolation of $\tau = f(\dot{\gamma})$ for $\dot{\gamma} \rightarrow 0$: 1. PET L + Printex L6 (25%); 2. PET G + NS BLN (20%); 3. PET G + Printex 300 (20%); 4. PET T + Printex L6 (25%); 5. PBT + Printex 300 (25%); 6. PBT + Printex L6 (30%); 7. PET B + Printex L6 (25%); 8. PET T

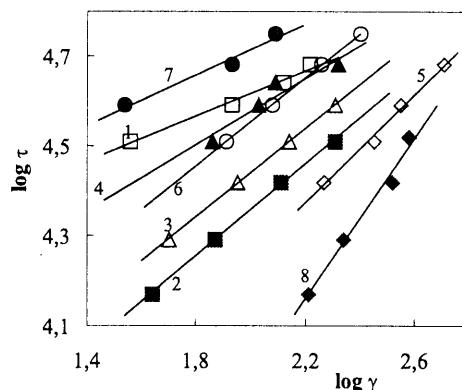


Fig. 2 Dependence of log shear stress (τ) on log shear rate ($\dot{\gamma}$) for selected black pigment polyester concentrates at $285\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1 . PET L + Printex L6 (25%); 2. PET G + NS BLN (20%); 3. PET G + Printex 300 (20%); 4. PET T + Printex L6 (25%); 5. PBT + Printex 300 (25%); 6. PBT + Printex L6 (30%); 7. PET B + Printex L6 (25%); 8. PET T

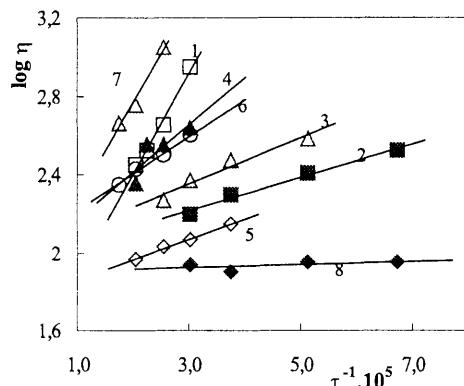


Fig. 3 Dependence of $\log \eta$ on $1/\tau$ for selected black polyester concentrates at 285 °C: 1. PET L + Printex L6 (25%); 2. PET G + NS BLN (20%); 3. PET G + Printex 300 (20%); 4. PET T + Printex L6 (25%); 5. PBT + Printex 300 (25%); 6. PBT + Printex L6 (30%); 7. PET B + Printex L6 (25%); 8. PET T

Table 1 The coefficients n , τ_0 , λ and η of rheological equations for carbon black concentrates in polyester carrier at 285 °C, η_c – concentrate viscosity, η_p – PET viscosity

Concentrate No	C.I.Pigment Black 7 c (%)	τ_0 (kPa)	n	$\lambda \cdot 10^{-3}$	η_∞ (%)	η_{500} (η_c/η_p) ₅₀₀ (Pa.s)	
PET T	0	0	0,84	0,4	79,3	81,3	–
1	25	29	0,28	45,0	44,7	158,5	1,9
2	20	12	0,41	8,9	95,5	112,2	1,4
3	20	14	0,51	11,9	91,2	223,8	2,7
4	25	28	0,37	25,0	43,6	131,8	1,6
5	30	14	0,60	9,2	66,1	281,8	3,5
6	30	16	0,50	25,0	91,2	199,5	2,4
7	25	33	0,33	45,3	89,1	316,3	3,9

„infinite“ shear stress η_∞ does not correspond with η_{500} and also with agglomeration coefficient λ . High values of λ indicate a high ability to form the agglomerates with strong attractive interactions of pigment particles (samples 1, 4, 6, 7). Weakest attractive interactions were observed in PBT concentrates (samples 5) where 30% pigment concentration from this point of view corresponds with 20% pigment content in PET G concentrates (Table 1).

The mixing conditions in one screw extruder do not allow to prepare absolutely homogeneous blend PET-concentrate. Inhomogeneity in polyester blends leads to local change in viscosity of blend and to variance in spun dyed fibre diameter. That is possibility to express the mixing efficiency of PET and PES concentrate in melt by geometrical unevenness of fibres.

The average values of the coefficient of variation of fibre diameter in Table 2 reveal strong influence of the rheological properties of concentrates on unevenness of PET spun dyed fibres.

Dependence between viscosity, filterability, initial stress and agglomeration coefficient of concentrates on one side and coefficient of variation CV of fibre diameter on other side reveal the unambiguous decrease

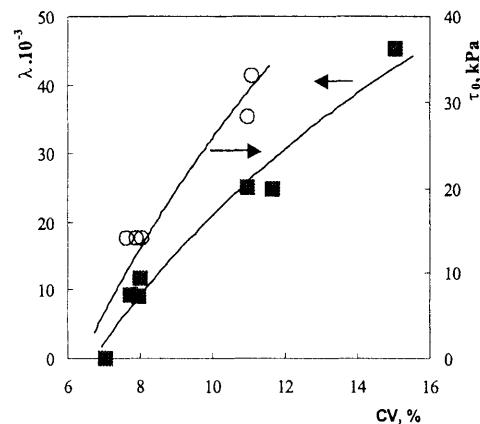


Fig. 4 Relations between rheological coefficients λ , τ_0 of black PES concentrates and unevenness of the spun dyed PET fibres (CV of fibre diameter)

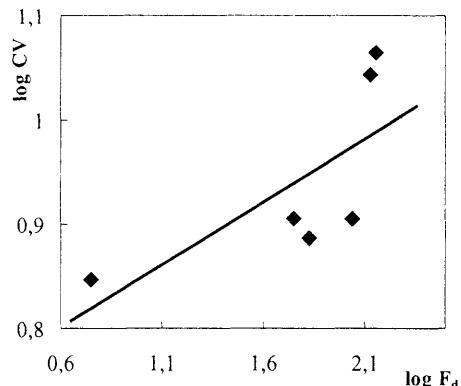


Fig. 5 Dependence of the variation coefficient of the diameter of PET spun dyed fibres on filterability of concentrates in log scale

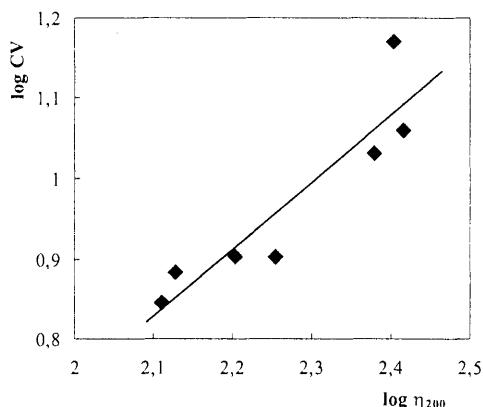


Fig. 6 Dependence of the variation coefficient of PET spun dyed fibre diameter on black concentrate viscosity in log scale

of fibre evenness on these quantities (Figs. 4–7). Two conclusions reveal these dependencies: Proportionality between viscosity and filterability of concentrates and reality that three layer model derived for immiscible two component blends [8] can be applied also for “miscible” blend polyethylene terephthalate-polyester concentrate.

Inhomogeneity of coloured fibres is indirect proportional to their tenacity and elongation at break (Figs. 8, 9). High unevenness of fibres follows the gradually

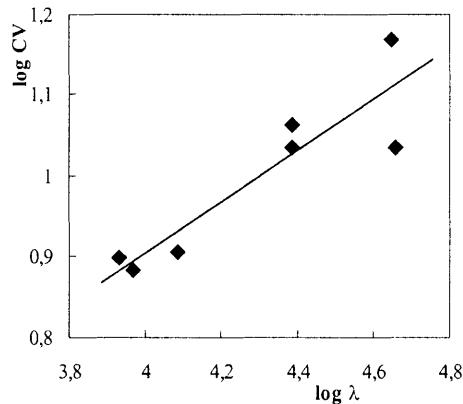


Fig. 7 Dependence of the variation coefficient of PET spun dyed fibre diameter on agglomeration coefficient of PES black concentrates in log scale

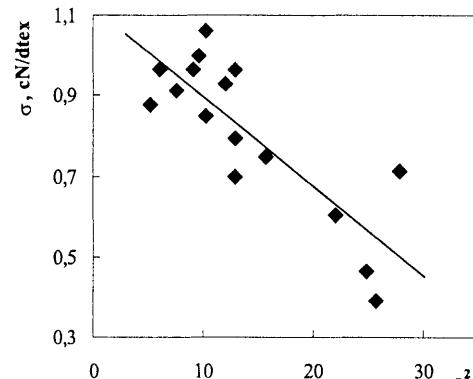


Fig. 8 Dependence of the tenacity of PET spun dyed fibres on variance of fibre diameter

breaking of individual monofilaments at both lower stress and lower elongation.

Unambiguous straight line dependencies $CV = f(\ln \eta_1, \ln \lambda, \ln F_d)$, where CV is variation coefficient of fibre diameter express the role of viscosity of concentrates as the most important parameter in mixing process (if the viscosity of pigmented polymer is constant) without regard to kind of polyester carrier or type of the C.I. Pigment Black 7. It can be considered that „agglomeration coefficient” λ exhibiting the same dependence on CV of fibre diameter (Fig. 4, 7) is included into ratio of concentrate viscosity to polymer one η_1/η_p (Table 1) which is the basic parameter for quantification of mixing efficiency of immiscible polymer melt.

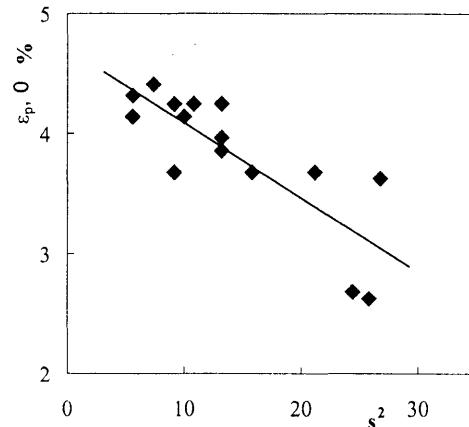


Fig. 9 Dependence of the elongation of PET spun dyed fibres (undrawn) on variance of fibre diameter

Table 2 Statistical evaluation of the PET spun dyed fibre diameter at different concentration of C.I. Pigment Black 7. PET fibres 1f–7f were coloured by concentrates 1–7

PET fibres	c_{pig} (%)	Fibre Diameter (μm)	Fibre diameter variance, s^2	CV_i (%)	CV (%)
PET T	0	34,9	6,5	7,05	7,05
1f	0,2	37,2	12,1	9,27	
	1,0	34,1	21,6	12,9	
	2,0	32,3	67,3	22,7	
2f	0,2	36,9	9,8	8,69	
	1,0	36,8	8,8	8,22	
	2,0	38,0	6,5	7,08	
3f	0,2	36,8	9,5	8,55	
	1,0	37,5	5,6	6,58	
	2,0	37,8	10,3	8,91	
4f	0,2	36,8	21,7	12,92	
	1,0	35,1	12,6	9,86	
	2,0	36,8	12,9	9,97	
5f	0,2	35,9	9,4	8,50	
	1,0	36,2	8,9	8,28	
	2,0	37,1	5,1	6,27	
6f	0,2	37,0	5,8	6,68	
	1,0	34,4	27,2	14,4	
	2,0	35,5	24,9	13,86	
7f	0,2	37,1	8,2	7,95	
	1,0	36,1	15,4	10,90	
	2,0	34,8	25,8	14,10	

CONCLUSIONS

- The proportionality between viscosity of PES concentrates and filterability on the one side and the variation coefficient of the diameter of PET undrawn spun dyed fibres on the other side were found.
- Unevenness of the diameter of PET spun dyed fibres is indirect proportional to tenacity of undrawn fibres.
- Processing of the polyester black pigment concentrates can be expressed by the viscosity as main rheological parameter which corresponds with more difficult defined quantity of filterability of concentrates.

Acknowledgement: The experimental works were supported by National Grant Agency of Slovakia VEGA (Grant 126, FCHFT, STU) and APVT (Grant 20-010102).

REFERENCES

- [1] Damm, W., In: Gächter R., Müller H., editors. *Coloring technology, plastics additives, handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1996, p. 678
- [2] Kalinskaja, G.V., Dobronevskaja, S.G., Avrutina, E.A., *Pigmentation of polymer materials*, St. Petersburg: Chimia, 1985
- [3] Kaluza, U., *Einfärben von Kunststoffen*, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1975, p. 101–120
- [4] Schröder, J., *Prog. Org. Coat.*, 15, 1988, p. 337–358
- [5] Marcinčin, A. *Prog Polym Sci.*, 27, 2002, p. 853.
- [6] Marcinčin, A.; Zemanová, E.; Beniska, J. *Rheol Acta*, 26, 1988, p. 323–325.
- [7] Marcinčin, A.; Zemanová, E.; Beniska, J. In *Polymer Composites*, (B. Sedlacek, Walter de Gruyter and Co. Ed.), Berlin, New York, 1986; pp 243–249.
- [8] Okoroafor, E.W.; Villemaire, J.P.; Agassant, J.F. *Polymer*, 33, 1992, p. 5264–5270.
- [9] Torner, V.R. In *Teoreticheskie osnovy pererabotki polimerov*, Moskva 1977, p. 210.

Received: September 2003

SPRACOVATEĽNOSŤ POLYESTEROVÝCH KONCENTRÁTOV URČENÝCH PRE FARBENIE PET VLÁKNIEN V HMOTE

Translation of Abstract:

PROCESSING OF POLYESTER CONCENTRATES FOR MASS PIGMENTING OF PET FIBRES

V príspevku sa prezentujú reologické vlastnosti polyesterových (PES) koncentrátov pigmentu C.I.Pigment Black 7 a ich spracovateľnosť v procese pigmentácie polyetylentereftalátových (PET) vláken v hmote. Pomocou reologických meraní a metódou filtrovatelnosti sa hodnotili spracovateľské vlastnosti koncentrátov. Miešateľnosť koncentrátov s PET sa výhodnotila nepriamo meraním geometrickej nerovnomernosti vláken farbených v hmote. Experimentálne výsledky ukázali na priamoúmerný vzťah medzi viskozitou a filtrovatelnosťou koncentrátov. Nerovnomernosť priemeru vláken je ovplyvnená tiež účinnosťou miešania polyméru a koncentrátu v tavenine pred zvláknením. Predpoklad, že väčšia nehomogenita zmesi sa prejaví vyššou nerovnomernosťou vláken, sa experimentálne potvrdilo a našli sa závislosti medzi nerovnomernosťou PET vláken farbených v hmote a niektorými reologickými veličinami farebného koncentrátu. Zistila sa tiež nepriamoúmerná závislosť medzi pevnosťou a geometrickou nerovnomernosťou vláken.

CATIONIZED WOOL FIBRES AND POSSIBILITIES FOR THEIR APPLICATION

Lukanova, V., Gantchev, V.

*University of Chemical Technology and Metallurgy, 8 Kliment Ohridski blvd., 1756 Sofia, BULGARIA
E-mail: vkg@uctm.edu*

As a result of the research carried out, a change in the heat-physical properties of wool fibres, modified with Polymin P is determined. Lower levels of alkalisolubility and carbamidbisulfite solubility of the treated fibres are also observed. The modified fibres posses increased adsorption capacity for chloropyrimidine and vinylsulfone dyes.

Keywords: cationization; wool fibres; Polymin P.

INTRODUCTION

Textile production entails extremely large consumption of water, which, after the various technical treatments, contains a number of impossible to decompose dangerous pollutants that very often get into the soils and the natural water basins [1]. The reactive dyestuffs and their hydrolyzed forms are reckoned among this class of dangerous pollutants. Parallel to the dying and printing with reactive dyestuffs, even if the technologic regime is most strictly observed, in the bath and on the fibres is formed a hydrolyzed form of the dyestuff, which is not effective and falls off during the subsequent washing. This effects both the dyeing yield and the pollution of the waste waters. Many methods for purification of waste waters are known [2], and most of them include the usage of strong ion exchangers. Widely applied are the ion exchanging resins, prepared on the base of polyethylenimines (PEI), due to their high exchanging capacity [3]. Very effective is the usage of PEI as precipitate agents of anion suspensions during purification of waste waters, lightening of fruit juices, preservation of foods etc. [4, 5]. However, the ion exchangers prepared through modification of fibres are quite more effective due to the fact, that the fibres possess more complex surface than the granulated ionites, and respectively higher adsorption capacity. On the other side the usage of natural fibres – cotton, wool, natural silk etc. – as a matrix for ion exchangers, has the lowest impact over the environment, because these fibres are completely decomposed when turned into waste materials.

The emphasized above facts, and the fact that the modification carried out with polyethylenimines is relatively easy, lined the basic goals of the studies carried out in the present work, and they are:

- determination of the changes in the heat-physical properties of wool fibres modified with polyethylenimin.
- study of the possibility for usage of cationized with Polymin P wool fibres, for purification of waste waters polluted with reactive dyestuffs.

WORK METHOD

The modification is carried out with 10% water solution of Polymin P ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$)_n with molecular mass 20 000–30 000, on wool tops of 60-th grade (fibre thickness 23.5–25.0 μm). The method of soaking – heat treatment is applied, which includes:

- soaking of the wool fibres with a water solution of Polymin P under pH 8.5–9.0 for 10 min.
- pressing out of a foulard at 100 % degree of pressing.
- Drying in laboratory cell at 80 °C for 30 min.
- Heat treatment at 120 °C for 10 min.
- Washing at 40 °C for 10 min. in bath, containing 1 g/l non-ionogenic textile auxiliary at M 1 : 40, for the removal of the Polymin P that is not bound.

The drying of the fibres is obligatory, because even small quantities of residual humidity help the migration of the polymer and uneven laying on the surface of the fibres.

Aiming to determine the effectiveness of the temperature of the modification carried out, in the work are studied fibres which have just been dried at 80 °C and fibres that have been dried and thermofixed at 120 °C, which are compared with the untreated fibres. The possibility for more low-temperature modification would have positive effect on the economy of the process, regarding its energy consumption.

The change in the heat-physical properties of the fibres the cationization carried out is characterized with the help of differential thermal (DTA) and thermogravimetry (TGA) analyses, which are made on derivatograph OD 102 of the Hungarian company MOM, system Paulik, with test samples of about 200 mg cut up fibres at equal heating velocity – 2.5 °C/min in ceramic crucibles in static air environment. Dialuminum trioxide is used as a standard.

The DTA analysis represents determination of the temperatures at which the heated sample undergoes chemical and physical transformations, which are accompanied by thermal effect.

RESULTS AND DISCUSSION

On the derivatogram on Fig. 1, in the temperature area 70–150 °C is expressed endothermic process of desorption of humidity and liberation of water. This effect is strongest with the treated with Polymim P samples, which is also confirmed by the results in Table 1 concerning the change in the mass of the fibres. In the case of wool fibres modified at 80 °C, the decrease in the mass at the beginning of the

increased with about 15 °C and the loss of mass is smaller than that of the initial wool fibres. In the derivatogram occurs a peak at 215 °C for the untreated fibres, which is connected to an endothermic process, regarding the first stage of destruction, as a result of the breaking of the intermolecular bonds and the destruction of the wool's keratin. In the case of the treated fibres this peak is at higher temperature: 218 °C – for modified at 80 °C and 230 °C – for modified at 120 °C. This destruction is a result of the breaking of the disulfide bonds as well as the destruction of free phenol, amino and hydroxyl groups.

In the temperature interval 240–250 °C on Figure 1, the curves reflect an endothermic process, probably connected to the formation of intermolecular bonds and the globulation of the keratin, and also thermal destruction as a result of its disintegration. This peak is registered for untreated wool at 250 °C, for treated at 80–253 °C, and for treated at 120–280 °C. The reason for the hindered thermal destruction (280 °C) of curve 2 is a result of the clearly expressed interaction between the wool fibres and Polymim P at 120 °C. The treatment of fibres at 80 °C does not include chemical interaction, because the temperature of complete destruction of the fibres is the same as that of the untreated fibres. Besides, a large part of the precipitated, probably on the surface, Polymim P is disintegrated to volatile substances, which influences the substantially increased loss of mass at that temperature – 34.3% for the modified at 80 °C, 22 % for the untreated and 17.9 % for the modified at 120 °C (table 1):

The analyses carried out show, that during modification of wool fibres with Polymim P at 120 °C, a chemical reaction between them takes place, as a result of which their heat physical properties are changed. The temperature of destruction of the keratin of the modified under these conditions fibres is 280 °C, and that of the initial – 250 °C; the loss of mass of the first is 42.3 %, and that of the initial – 50 %.

As a result of the modification carried out, a change in the chemical behavior of the wool fibres also took place, which is proven by the data for alkalisolubility (AS) and carbamidbisulfite solubility (CBS), shown in Table 2.

Table 2 AS and CBS of the fibres

No	Type of treatment	AS %	CBS %
1.	Polymim P – 80 °C	12,3	12,0
2.	Polymim P – 120 °C	10,5	11,1
3.	Untreated wool fibres	14,7	13,5

Fig. 1 Derivatogram of wool fibres cationized with Polymim P:
1. – 80 °C, 2. – 120 °C, 3. – untreated fibres

deviations in the area of destruction is 11.4%, which is due not only to desorption of humidity, but is also as a result of liberation of not bound Polymim P. A clear tendency towards increase of the temperature in the area of destruction is observed, which leads to a change in the progress of the curve – respectively for the initial wool 210 °C, the wool treated with Polymim P at 80–212 °C, and for the treated with Polymim P at 120–225 °C. This is connected to a change in the structure of the samples, especially at higher cationization temperature. According to literature data [5], the destruction of the polyethylenimins in air environment starts at temperatures above 250 °C, i.e. in the case of the modified at 120 °C fibres, the temperature in the area of destruction is

Table 1 Loss of mass by the fibres

No	Type of treatment	Loss of mass by the fibres, %				
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
1.	Polymim P – 80 °C	11,4	12,8	15,7	34,3	45,7
2.	Polymim P – 120 °C	8,4	8,9	9,5	17,9	30,5
3.	Untreated wool fibres	7,0	9,5	10,0	22,1	34,3
					38,9	42,3
					42,1	50,2

The data in Table 2 show the protective function of the precipitated on the surface and in the interior of the fibres polymer. Compared to the AS of the untreated fibres, that of the treated is lower, i.e. the infiltration of the alkalis to the polypeptide chain is hindered. The same is observed ad CBS, which is a measure for the breaking of the cross links in the keratin of the wool. The access to them of carbamide-bisulfite solution is hindered too, as a result of which the values of CBS for the treated fibres are lower, especially for the modified at 120 °C.

A proof for the change in the structure of the wool fibres after their cationization with Polymen P is also their increased adsorption capacity towards anion dyestuffs, which is most probably a result of a change of the fibres' surface potential. A large number of iminogroups is brought in with the modification, which are protonized in water solution and strongly increase the affinity of the fibres towards the anion dyestuffs. The studies are carried out with the dyestuffs Bezaktiv Green V-6B – vinylsulfone and Drimaren Brilliant Blue P-2RL – chloropyrimidine from water solutions with concentration 0.05 g/l, which are filtered through the modified fibres. The idea for the production of filters is to use waste fibres from the wool-textile industry. The quantity of the adsorbed dyestuff is measured by the differences in the concentrations of the dyestuff in the initial solution and in the filtrate, which are determined spectrophotometrically according to previously prepared standard straight line of the respective dyestuff according to the following formula:

$$\text{Quantity of the adsorbed dyestuff, } [\text{mg.g}^{-1}] = \sum[(C_0 - C_n) \cdot 25] / m,$$

where C_0 – concentration of the dyestuff in the initial solution, g.l^{-1} , C_n – concentration of the dyestuff in the filtrate, g.l^{-1} , $10 < n \leq 40$, m – mass of the fibres.

The mass of the filter, which is cut out and well moisturized wool fibres is 1g. Each separate portion of dyestuff solution is 25 ml.

As seen from Fig. 2, the adsorption capacity of the modified with Polymen P fibres for Bezaktiv Green V-6B is many times bigger than that of the untreated. The fibres modified at 120 °C bind larger quantity of dyestuff (48.5 mg/g) than the fibres modified at 80 °C. This proves the recapitulations made above, concerning the impact of the temperature at which the modification of the fibres is carried out. In previous works is optimized the concentration of the modifying agent and is determined that the 10 % solutions are most effective.

On Fig. 3 is shown the adsorption capacity of the fibres when filtering solutions of the dyestuff Drimarene Brilliant Blue P-2RL. Fig. 3 is identical to Fig. 2. Again the fibres modified with Polymen P at 120 °C retain the largest quantity of dyestuff. What draws the attention is that the adsorbed chloropyrimidine dyestuff is less than the adsorbed vinylsulfone. This can be explained with the lower reactive property of the chloropyrimidine reactive dyestuffs than that of the vinylsulfone.

CONCLUSION

The modification of wool fibres with Polymen P changes the structure of the fibres, which reflects on

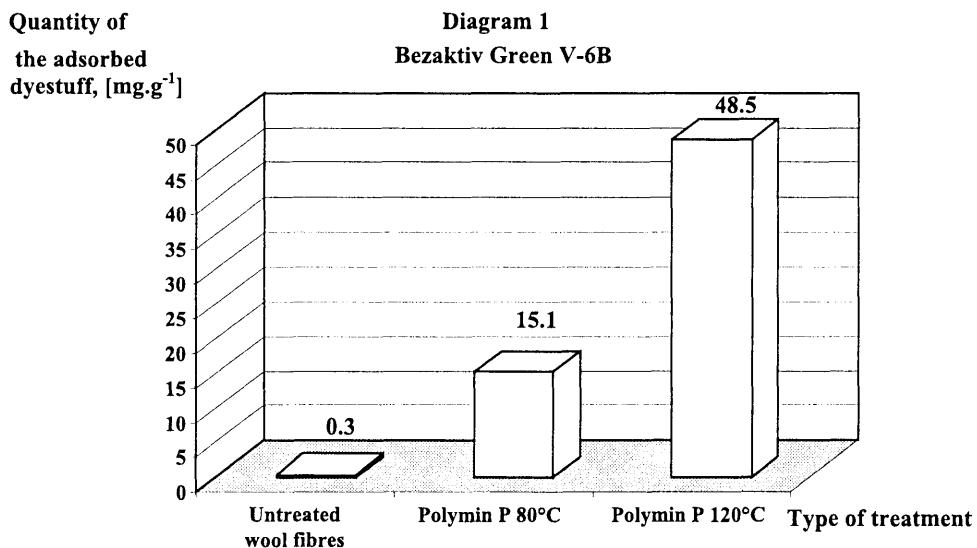


Fig. 2 Dependence of the quantity of the adsorbed dyestuff on the type of treatment

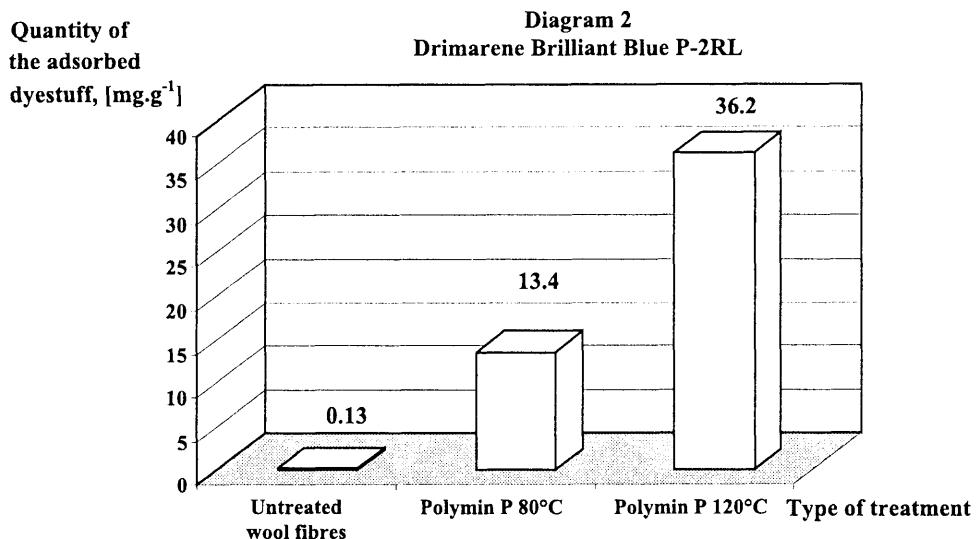


Fig. 3 Dependence of the quantity of the adsorbed dyestuff on the type of treatment

their heat-physical behavior. The temperature of destruction of the keratin increases with about 30 °C towards that of the untreated fibres.

The modified with Polymin P fibres have lower values of AS and CBS than the initial, most probably as a result of an interaction with the reactive groups of the fibres which has occurred.

The modified wool fibres possess stronger adsorption capacity towards the vinylsulfone and chloropyrimidine reactive dyestuffs. This can be used for the production of filter mediums from waste wool fibres for purification of waters, polluted with the studied dyestuffs.

BIBLIOGRAPHY

- [1] J. Provost, J.S.D.C., 5–6, 1992.
- [2] P. Cooper, Colour in Dyehouse Effluent, Nottingham, 1995.
- [3] L. A. Wolf, Volokna s osobimi svoistvami, Himia, Moskva, 1980.
- [4] A. D. Gangneux, D. Wattiez and E. Marechal, European Polym.J., 12, 1979.
- [5] P.A.Gambickii, D.S.Juk, V.A.Kargin, Himia etilenimina, Nauka, Moskva, 1966.

Received: September 2003

KATIONIZÁCIA VLNY A VHODNOSŤ PRE JEJ APLIKÁCIU

Translation of abstract:
CATIONIZED WOOL FIBRES AND POSSIBILITIES FOR THEIR APPLICATION

Výsledkom tejto práce je zmena tepelno-fyzikálnych vlastností vlnených vláken modifikovaných Polymínom P. Modifikované vlákna majú tiež nižšiu rozpustnosť v alkáliách i v karbamidbisulfite a zvýšenú adsorpčnú kapacitu vzhľadom na chlorpyrimidínové a vinylsulfónové farbivá.

Kľúčové slová: kationizácia, vlnené vlákna, Polymín P

SURFACE ROUGHNESS OF PROTECTIVE CLOTHING

Militký J., Bajzík V.

Textile Faculty, Technical University of Liberec 461 17 Liberec, Czech Republic
e - mail : jiri.militky@vslib.cz

The main goal of protective clothing design is the realization of heat resistance. On the other hand it is necessary to ensure wearing comfort as well. Important parts of mechanical comfort are tactile properties including roughness. Standard methods of surface roughness measurement are based on the surface profile evaluation. Example is Kawabata evaluation system (KES), where the surface height variation (SHV) trace is obtained. In this contribution the simple technique based on the tracking of metal blade on the textile surface and registration of required load is described. The continuous recording of the load is realized on the TIRATEST tensile testing machine. The result of measurements is surface force trace (SFV).

For characterization of roughness the mean absolute deviation MAD (denoted by Kawabata as SMD) is usually used. The procedure of surface complexity parameters evaluation from SHV traces is based on the fractal dimension computed from power spectral density and variogram (or autocorrelation function). The main aim of this work is quantitative comparison of various roughness characteristics and relation of these characteristics with subjective hand.

KEYWORDS: surface roughness, measuring device, fractal dimension

1. INTRODUCTION

Roughness of engineering surfaces has been traditionally measured by the stylus profiling method creating of surface profile called surface height variation (SHV) trace [7]. This profile characterizes thickness (height) variation in selected direction. Modern methods are based on the image processing of surface images [10]. Surface irregularity of plain textiles has been identified by friction [1], contact blade [2,4], lateral air flow [3], step thickness meter [6] or subjective assessment [5].

Standard methods of surface profile evaluation are based on the relative variability characterized by the variation coefficient (analogy with evaluation of yarns mass unevenness) [8] or simply by the standard deviation. This approach is used in Shirley software for evaluation of results for step thickness meter [9].

Characterization of roughness based on the mean absolute deviation MAD is the classical descriptive statistical approach. This statistical characteristic is useful for random SHV traces where elements of SHV trace are statistically independent each other. The SHV profile of a lot of fabrics has been identified as irregular and more structured.

The descriptive statistical approach based on the assumptions of independence and normality leads to biased estimators if the SHV have short or long-range correlations [8]. There is therefore necessary to distinguish between standard **white Gauss noise** and more complex models. For description of short range correlations the models based on the **autoregressive moving average** are useful [14]. The long-range correla-

tions are characterized by the **fractal models** [15,12]. The **deterministic chaos** type models are useful for revealing chaotic dynamic in deterministic processes where variation appears to be random but in fact there are predictable [13].

For the selection among above mentioned models the power spectral density (PSD) curve evaluated from experimental SHV can be applied [17].

Especially the fractal models are widely used for rough surface description [16]. For these models the dependence of log(PSD) on the log(frequency) should be linear. Slope of this plot is proportional to **fractal dimension** and intercept to the so-called **topothesy**. For white noise has dependence of log(PSD) on the log(frequency) nearly horizontal plateau for all frequencies (the ordinates of PSD are independent and exponentially distributed with common variance [13]). More complicated rough surfaces as result of grinding can be modeled by the Markov type processes [19]. For these models the dependence of log(PSD) on the log(frequency) has plateau at small frequencies then bent down and are nearly linear at high frequencies.

The fractal type models were criticized by Whitehouse, who concluded that the benefits are more virtual than real [16]. On the other hand the deeper analysis of rough surface should use more complex model than classical descriptive statistics.

Greenwood [11] proposed technique based on the definition of local maxima (peaks) and derivation of peaks height distribution. A lot of recent works is based on the assumption that the stochastic process (Brownian motion) can describe thickness variation [20].

This work is devoted to the analysis of load required to move of blade on fabric surface $R(d)$ obtained from new accessory to tensile testing machine. The combination of classical roughness characteristics and fractal dimension estimation is used for evaluation of surface roughness of barrier technical textiles having various structures. Roughness characteristics are compared with subjective hand ratings.

2. SURFACE PROFILE EVALUATION

Kawabata [2] constructed measuring device for registration the surface height variation (SHV) trace. The main part of this device is contactor in the form of wire (diameter 0.5 mm). This contactor is moved by constant rate 0,1 cm/sec and SHV is registered on paper sheet. The sample length $L = 2$ cm is used. The SHV corresponds to the surface profile in selected direction (usually in the weft and warp directions are used for SHV creation). The result of measurements is thickness $R(d)$ in various distances d from origin. Characterization of roughness is based on the mean absolute deviation MAD (the classical descriptive statistical approach).

Similar approach is based on the measurement of $R(d)$ by Shirley step meter with replacement of measuring head by blade [21].

We have constructed the simple accessory to the tensile testing machine. The principle is registration of the force $F(d)$ needed for tracking the blade on the textile surface. Roughly speaking, the $F(d)$ should be inversely proportional to the $R(d)$. In reality, the $F(d)$ profile is different due to small deformation surface deformation caused by the tracked blade. Based on the preliminary testing the following working conditions have been selected:

Blade contact pressure 0.2 N

Blade movement rate 0.6 mm/s

Sampling frequency 50 1/s (length between samples $\Delta d = 0.013$ mm)

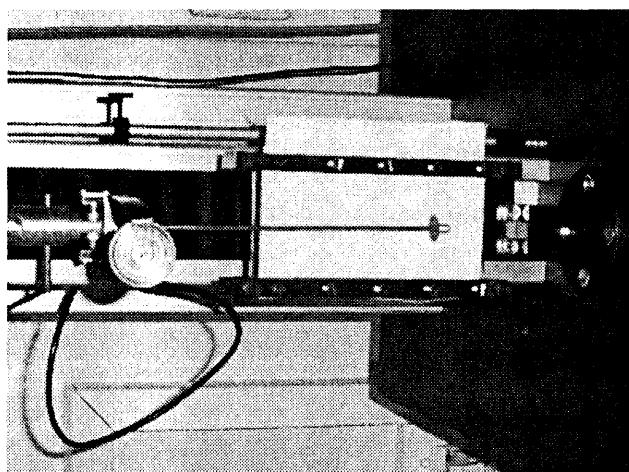


Fig 1 Accessory for roughness evaluation

Investigated length $T = 30$ mm

The picture of this accessory is on the Fig. 1.

Output from measurements is sequence of loads $F(d_j)$. Variation of thickness $R(d_j)$ or loads $F(d_j)$ can be generally assumed as combination of random fluctuations (uneven threads, spacing between yarns, non uniformity of production etc.) and periodic fluctuations caused by the repeated patterns (twill, cord, rib etc.) created by weft and warp yarns. For description of roughness the characteristics computed from $R(d_j)$ or $F(d_j)$ in places $0 < d_j < T$ (T is maximum investigated sample length and M is number of places) are used.

Especially for weaves it is necessary to identify periodic component in $R(d_j)$ or $F(d_j)$ as well. For this purpose the spectral analysis can be useful. The position of repeated weave pattern can be estimated from variance spectrum (power spectral density function) $P(w) = PSD$ estimated from periodogram.

3. SURFACE ROUGHNESS DESCRIPTION

There are two reasons for measuring surface roughness. First, is to control manufacture and is to help to ensure that the products perform well. In the textile branch the former is the case of special finishing (e.g. pressing or ironing) but the later is connected with comfort appearance and hand.

From a general point of view, the rough surface display process which have two basic geometrical features:

1. Random aspect: the rough surface can vary considerably in space in a random manner, and subsequently there is no spatial function being able to describe the geometrical form,
2. Structural aspect: the variances of roughness are not completely independent with respect to their spatial positions, but their correlation depends on the distance. Especially surface of weaves is characterized by nearly repeating patterns and therefore some periodicities are often identified.

From the SHV or SFV trace is possible to evaluate a lot of roughness parameters. Let we define roughness characteristics for SHV (the same equations are also valid for SFV). Classical roughness parameters are based on the set of points $R(d_j), j=1..M$ defined in the sample length interval L . The measurement points d_j are obviously selected as equidistant and then $R(d_j)$ can be replaced by the variable R_j . For identification of positions in length scale is sufficient to know sampling distance $d_s = d_j - d_{j-1} = L/M$ for $j > 1$. The standard roughness parameters used frequently in practice are [22]:

(i) Mean Absolute Deviation MAD. This parameter is equal to the mean absolute difference of surface heights from average value (R_a). For a surface profile this is given by

$$MAD = \frac{1}{M} \sum_i |R_i - R_a| \quad (1)$$

This parameter is often useful for quality control. However, it does not distinguish between profiles of different shapes. Its properties are known for the case when R_i 's are independent identically distributed (i.i.d.) random variables

(ii) *Standard Deviation (Root Mean Square) Value SD.* This is given by

$$SD = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_j (R_j - R_a)^2} \quad (2)$$

Its properties are known for the case when R_i 's are independent identically distributed (i.i.d.) random variables. One advantage of SD over MAD is that for normally distributed data can be simple to derive confidence interval and to realize statistical tests. SD is always higher than MAD and for normal data is $SD = 1.25 MAD$. It does not distinguish between profiles of different shapes as well. The parameter SD is less suitable than MAD for monitoring certain surfaces having large deviations (corresponding distribution has heavy tail).

(iii) *Mean Height of Peaks MP.* This is calculated as the average of the profile deviations above the reference value R (often is $R = R_a$). It is given as mean value of peaks P_i , $i = N_p$ where

$$P_i = R_i - R \text{ for } R_i - R > 0 \text{ and } P_i = 0 \text{ elsewhere}$$

(iv) *Mean Height of Valleys MV.* This is calculated as the average of the profile deviations below the reference value R (often is $R = R_a$). It is given as mean value of valleys V_i , $i = N_v$ where

$$V_i = R - R_i \text{ for } R_i - R < 0 \text{ and } V_i = 0 \text{ elsewhere}$$

The parameters MP and MV give information on the profile complexity. Exceptional peaks or valleys are not considered but are useful in tribological applications.

(v) *The Standard Deviation of Profile Slope PS.* This is given by

$$PS = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_i \left(\frac{dR(x)}{dx} \right)_j^2} \quad (3)$$

(vi) *The Standard Deviation of Profile Curvature PC.* This quantity called often as waviness is defined by the similar way

$$PC = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_i \left(\frac{d^2R(x)}{dx^2} \right)_j^2} \quad (4)$$

The slope and curvature are characteristics of a profile shape. The PS parameter is useful in tribological applications. The lower the slope the smaller will be the friction and wear. Also, the reflectance property of a surface increases in the case of small PS or PD.

(vii) *Mean Slope of the Profile MS.* This is given by

$$MS = \frac{1}{M} \sum_i \left| \frac{dR(x)}{dx} \right|_j \quad (5)$$

Mean slope is an important parameter in several applications such as in the estimation of sliding friction and in the study of the reflectance of light from surfaces.

(viii) *Ten Point Average TP.* This characteristic is defined as the average difference between the five highest peaks and five deepest valleys within a surface profile. The parameter TP is sensitive to the presence of high peaks or deep scratches in the surface and is preferred for quality control purposes.

These parameters are useful in the case of functional surfaces or for characterizing surface bearing and fluid retention and other relevant properties. For the characterization of hand will be probably best to use waviness PC. The characteristics of slope and curvature can be computed for the case of fractal surfaces from power spectral density, autocorrelation function or variogram.

A set of parameters for profile and surface characterization are collected in [20]. These parameters are divided to the following groups:

- Statistical characteristics of height distribution (variance, skewness, kurtosis)
- Spatial characteristics as autocorrelation or variogram (denoted in engineering as structural function)
- Functional characteristics (connected with fluid retention or flow properties)

There exists a vast number of empirical profile or surface roughness characteristics suitable often in very special situations. Some of them are closely connected with characteristics computed from fractal models (fractal dimension and topography). Greenwood [11] proposed a general theory for description of surface roughness based on the distribution of heights.

General surface topography is usually broken down to the three components according to wavelength (or frequency). The long wavelength (low frequency) range variation is denoted as **form**. This form component is removed by using of polynomial models or models based on the form shape. The low wavelength (high frequency) range variation is denoted as **roughness** and medium wavelength range variation separates **waviness**. The most common way to separate roughness and waviness is spectral analysis. This analysis

is based on the Fourier transformation from space domain d to the frequency domain $\omega = 2\pi/d$.

For computation of above-mentioned characteristics the program DRSNOST in MATLAB has been created. The following characteristics are computed:

1. Mean absolute deviation MAD
2. Mean profile slope MS
3. Standard deviation of profile slope PS
4. Standard deviation of profile curvature PC
5. Ten point average TP
6. Variation coefficient $CV = SD/R_a$
7. Mean fractal dimension D_F
8. Initial fractal dimension D_{Fp}

The computation of fractal dimensions is described in chap. 6.

4. SPECTRAL ANALYSIS

The primary tool for evaluation of periodicities is expressing of signal $R(d)$ by the Fourier series of sine and cosine wave

$$R(d) = \frac{a_0}{2} + \sum_k (a_k \cos(2\pi kd) + b_k \sin(2\pi kd)) \quad (6)$$

Quantity d is often time or distance from origin and $k=1,2,3,4\dots$. The first two terms have period 1, the second two terms have period 1/2, the third two terms have period 1/3 etc. One consequence of this is that the different pairs of terms are orthogonal (integral of their product is zero). This fact facilitates fitting of Fourier series to experimental data. The term $a_0/2$ can be made zero by centralization (i.e. subtracting of mean value). By using of Euler formula $\exp(ia)=\cos(a)+i\sin(a)$, where i is imaginary unit the Fourier series may be written in the compact form

$$R(d) = \sum_k c_k \exp(-2\pi i kd)$$

The complex coefficients c_k have real and imaginary part a_k and ib_k . In Fourier series only the terms up to $k = M/2$ contain any useful information. After this bound are real coefficients repeated symmetrically and imaginary coefficients repeated antisymmetrically. The Fourier Transform is conversion of data from series according to d to the series of frequencies $\omega = 2\pi k/(ML)$, for $k=1, 2, 3\dots$

$$RF(\omega) = \sum R(d) \exp(-i\omega d) \quad (7)$$

Function RF is symmetric about frequency $\omega = 2\pi/L$. For discrete data the fast Fourier Transform (FFT) leads to transformed complex vector DRF . Vector DRF may be used for creation of power spectral density, $P(\omega)$

$$P(\omega) = DRF \text{conj}(DRF) / L^2 = \text{abs}(DRF)^2 / L^2 \quad (8)$$

where $\text{conj}(\cdot)$ denotes conjugate vector. The $P(\omega)$ is estimator of spectral density function and contains values corresponding to contribution of each frequency to the total variance of $R(d)$. Frequency of global maximum on $P(\omega)$ is corresponding to the length of repeated pattern and height corresponds to the nonuniformity of this pattern. Spectral density function is therefore generally useful for evaluation of hidden periodicities.

The estimation of the spectral density function $P(\omega)$ is relatively straightforward in theory but in practice situation is more difficult since data are only available in discrete samples of limited extent. For finite sample lengths it is necessary to use windowing (avoiding leakage) de-trending (avoiding non stationarity of mean) and filtration of parasite frequencies [26]. The main spectral estimators are available in Signal Processing toolbox of MATLAB system [28]. The spectral estimators for finite data length corrupted by random errors could be inaccurate. The more sophisticated procedures are very sensitive to the tuning parameters. For estimation of fractal dimension is therefore the best way to use simple FFT based method with proper data pre-treatment (detrending, windowing) [27].

5. STATISTICAL ANALYSIS

A basic statistical feature of $R(d)$ is autocorrelation between distances. Autocorrelation depends on the lag h (i.e. selected distances between places of thickness evaluation). The main characteristics of autocorrelation is covariance function $C(h)$

$$\begin{aligned} C(h) &= \text{cov}(R(d), R(d+h)) = \\ &= E((R(d) - E(R(d))) (R(d+h) - E(R(d)))) \end{aligned}$$

and autocorrelation function ACF(h) defined as normalized version of $C(h)$

$$ACF(h) = \frac{C(h)}{C(0)} \quad (9)$$

The $E(x)$ denotes expected value of x . ACF is one of main characteristics for detection of short and long-range dependencies in dynamic (time) series. It could be used for preliminary inspection of data. The computation of sample autocorrelation directly from definition is for large data tedious. The technique of ACF creation based on the FFT is contained in Signal Processing toolbox of MATLAB (procedure `xcorr.m`) [28]. The spectral density is the Fourier transform of covariance function $C(h)$

$$P(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty C(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (10)$$

The ACF is inverse Fourier transform of spectral density

$$C(h) = \int_0^{\infty} P(\omega) \exp(i\omega h) d\omega \quad (11)$$

These relations show that characteristics in the space and frequency domain are interchangeable.

In spatial statistics is more frequent variogram, (called often as structure function) which is defined as one half variance of differences ($R(d) - R(d+h)$)

$$\Gamma(h) = 0.5 D[R(d) - R(d+h)] \quad (12)$$

or

$$\Gamma(h) = 0.5 [E(R(d) - R(d+h))^2 - E^2(R(d) - R(d+h))] \quad (13)$$

Symbol $D(x)$ denotes variance of x . For stationary random process is mean value independent on lag h i.e. $E(R(h)) = m$ and then

$$\Gamma(h) = 0.5 E(R(d) - R(d+h))^2 \quad (14)$$

For random processes having stationarity of second order is valid

$$C(h) = E[R(d) R(d+h)] - m^2 \quad (15)$$

Variance is then equal to

$$D(R(d)) = C(h=0) = C(0) \quad (16)$$

and variogram is directly related to covariance

$$\Gamma(h) = C(0) - C(h) \quad (17)$$

The variogram is relatively simpler to calculate and assumes a weaker model of statistical stationarity, than the power spectrum. Several estimators have been suggested for the variogram. The traditional estimator is

$$G(h) = \frac{1}{2M(h)} \sum_{j=1}^{M(h)} (R(d_j) - R(d_{j+h}))^2 \quad (18)$$

where $M(h)$ is the number of pairs of observations separated by lag h . Problems of bias in this estimate when the stationarity hypothesis becomes locally invalid have led to the proposal of more robust estimators. One such estimator has been created by Cressie and Hawkins [29]. Another estimator has been suggested by Isaaks and Srivastava [30].

It can be summarized that simple statistical characteristics are able to identify the periodicities in data but the reconstruction of "clean" dependence is more complicated. The variogram is often sufficient for characterization of surface profiles.

6. FRACTALS AND FRACTAL DIMENSION

Most of man made objects are geometrically simple

and can be classified as composition of regular geometric shapes as lines, curves, planes, circles, spheres etc. Some objects are not be approximated precisely by the regular geometric shapes. One category of these objects is called **fractals**. Benoit Mandelbrot has coined term fractal in the seventies [12]. (From Latin **fractus**, meaning irregular or fragmented). Fractals have two interesting characteristics. First of all, fractals are **self-similar** on multiple scales, in that a small portion of a fractal will often look similar to whole object. Second, fractals have a **fractional dimension**, as opposite to integer dimension of regular geometrical objects.

Because fractals are self similar they are constructed by recursion. For **geometrical fractals** is the recursion explicitly visible. For **stochastic fractals** or **random fractals** the recursion is more little subtle and may be an artifact of an underlying fractal building process that occurs on multiple spatial scales. The main characteristic of both fractals types is fractal dimension. The fractional (fractal) dimension D can be evaluated by the following way. Let the number $N(\delta)$ of line segments of δ length needed to cover the whole curve in plane is measured. The length of curve is estimated as $L(\delta) = N(\delta)\delta$. In the limit $\delta \rightarrow 0$ the estimator $L(\delta)$ becomes asymptotically equal to length of curve L independently on δ . The Hausdorff-Besicovitch dimension D (fractal dimension) of this curve is the critical dimension for which the measure $M_d(\delta)$ defined as

$$M_d(\delta) = N(\delta)\delta^d$$

changes from zero to infinity [23]. The value of $M_d(\delta)$ for $d = D$ is often finite and therefore for sufficiently small δ is valid

$$N(\delta) \approx \delta^D \quad \text{or} \quad L(\delta) \approx \delta^{1-D}$$

The fractal dimension is then computed as

$$D = 1 - \frac{\log L(\delta)}{\log \delta}$$

For random fractals is simpler to use power spectral density or related functions. Some techniques for fractal dimension computations are summarized e.g., in [24]. The methods for computation oh Hurst coefficient is described in [25].

In measurement of surface profile (thickness variation $R(h)$) the data are available through one dimensional line transect surface. Such data represents curve in plane. The fractal dimension D_F is then number between 1 (for smooth curve) and 2 (for rough curve).

Fractals are characterized by power type dependence of variogram and power spectral density. For a power law variogram is valid

$$\Gamma(h) \approx c|h|^H \quad (19)$$

where c is a constant. The Hurst exponent H , lies in the interval $(0,1)$. Where $H = 0$ this denotes a curve of extreme irregularity and $H = 1$ denotes a smooth curve. Exponents H and fractal dimension D are in fact related

$$D_F = 2 - H \quad (20)$$

Similarly, for $P(\omega)$ is valid

$$P(\omega) = c_1 |\omega|^{-(1+2H)} \quad (21)$$

where exponent $(1 + 2H)$ lies in the interval $(1,3)$. Fractal dimension is conventionally obtained through estimating the parameter from a LSE linear regression of the log-log transformation of Equations (19) and (21). In practice is behavior expressed by eqn. (19) valid near origin and by eqn (21) in a neighborhood of infinity. In general, it's D_F computed from this relation denoted as effective fractal dimension.

There are several problems with estimating fractal dimension in this fashion. First, elevation points, points on the variogram and the error term in the LSE regression are likely to be autocorrelated. Second, data points in log-log space are unequally spaced and, third, decisions concerning an acceptable cutoff for goodness of fit (R^2) of the linear function are of an arbitrary a priori nature. Since the aim of the line fitting exercise in estimating fractal dimension is the description of the relationship rather than prediction, the bias introduced by the first problem is not critical. A solution to the second is to re-sample the data using a geometric progression, but at a cost of a dramatic reduction in the number of points used in the line fitting exercise. An alternative to the third is to estimate the standard error SE around the slope of a regression line. Based on these equations the program DRSNOST in MATLAB for estimation of fractal dimension from variogram has been constructed. From the first 12 points (excluding 3 points near origin) the initial fractal dimension D_{F_p} and from all points the mean fractal dimension D_F are computed.

7. EXPERIMENTAL PART

The 54 flame retardant barrier textiles have been selected for investigation. They covered flame retardant finished cotton fabrics (satin, linen and twill patterns), fabrics created from heat resistant fibers (Nomex, FR Viscose and modacrylic fibers), and combinations of heat resistant fibers with flame retardant finished cotton. The $F(d)$ traces have been obtained by means of above described accessory. The $R(d)$ traces have been obtained from KES device and Kawabata mean roughness (MAD) was computed. The subjective hand SH was evaluated from judgment of 30 persons. They rated the fabrics to the 11-point scale. The subjective hand SH was computed as median of ratings divided by 11.

8. RESULTS AND DISCUSSION

For investigation of mutual relations among subjective hand, classical characteristics of roughness (outputs 1-6 from DRSNOST program) and fractal characteristics of roughness (outputs 7-8 from DRSNOST program) the correlation map has been created. This map is shown on the fig. 2.

In the first column of this map are correlations of subjective hand with roughness characteristics. It is clear, that the correlations are not so high (black is no correlation and white is perfect linear relation). Maximum correlation is between subjective hand and fractal dimensions. There are correlations between some roughness characteristics as well. The dependence between subjective hand and initial fractal dimension D_{F_p} is shown on the fig. 3

It can be said that for these materials the roughness has a little influence on hand. The deeper analysis of correlation map and partial relations between roughness characteristics leads to the following conclusions:

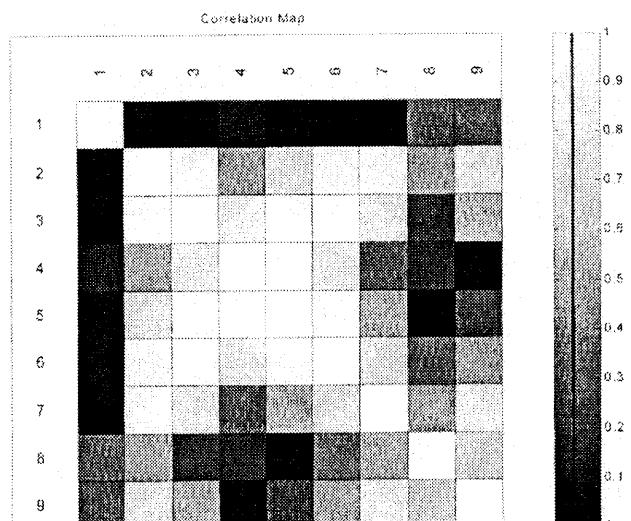


Fig. 2 Correlation map of characteristics (first variable is SH)

- MAD highly correlates with other roughness characteristics
- MAD correlates with fractal dimensions as well but some non-linearity appears.

Comparison of D_{F_p} calculated from SFV and Kawabata MAD from SHV is shown on the fig. 4.

Moderate correlation on fig. 4 indicates the differences between these two methods. One reason is the filtration of some frequencies realized automatically by the KES device. The comparison of KES roughness (MAD) and subjective hand SH is shown on the fig. 5.

Very low correlation on fig. 5 points at small importance of surface roughness for prediction of hand based on the KES.

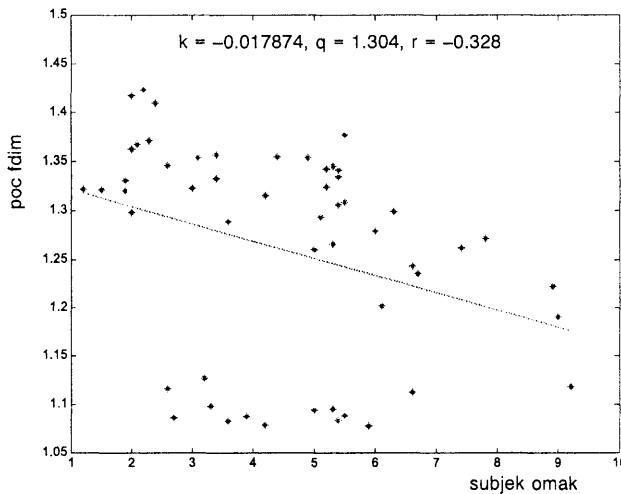


Fig. 3 Relation between initial fractal dimension and subjective hand SH

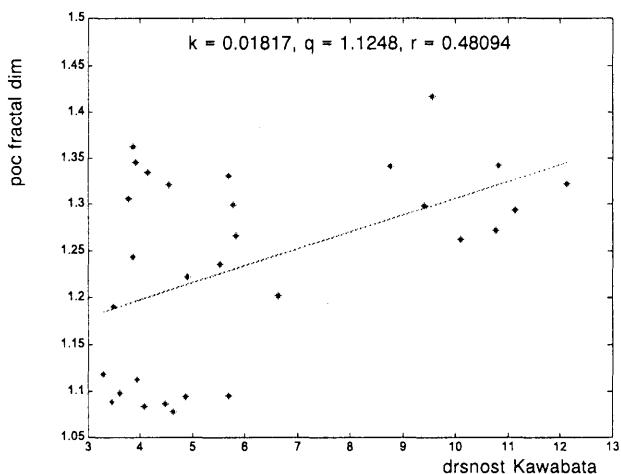


Fig.4 Dependence between roughness from SFV (D_{Fp}) and Kawabata SHV (MAD)

9. CONCLUSION

Proposed accessory for measurement of SFV trace is very simple and can be used for practical measure-

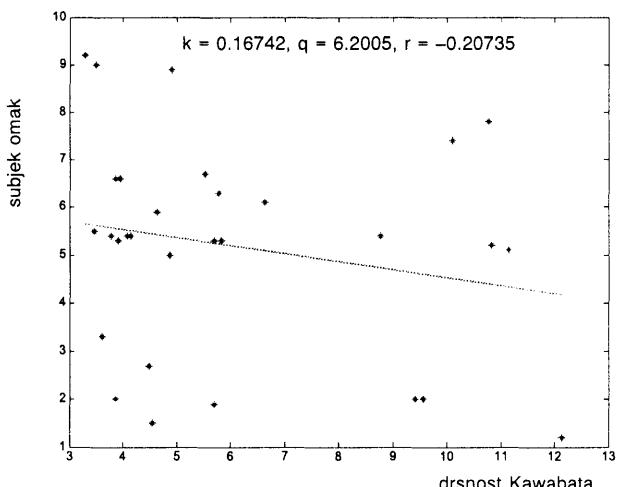


Fig. 5 Comparison of KES roughness (MAD) and subjective hand SH

ments. The correlation with KES results is weak. The initial fractal dimension is probably most suitable for complexity of roughness characterization. The analysis of SFV based on the DRSNOST program is in reality more complex. The more classical roughness characteristics and topography are computed as well and many other techniques of fractal dimension calculation are included. In the future the analysis will be extended to the chaotic models and autoregressive models. Small correlation of surface roughness with subjective hand indicates the little importance of this parameter for protective textile fabric mechanical comfort prediction.

This work was supported by the research project LN00B090 of Czech Ministry of Education

10. REFERENCES

- [1] Ajayi J.O.: Fabric smoothness, Friction and handle, Text. Res. J. 62, 87–93 (1992)
- [2] Kawabata S.: The standardization and analysis of hand evaluation, Text. Mach. Soc. Japan (1980)
- [3] Ajayi J.O.: Some Studies of Frictional Properties of Fabrics, Doctoral Thesis, University of Strathclyde, Glasgow (1988)
- [4] Ajayi J.O.: An attachment to the constant rate of elongation tester for estimating surface irregularity of fabric, Text. Res. J., 64, 475–476 (1994)
- [5] Stockbridge H.C. et. all. : The subjective assessment of the roughness of fabrics, J. Text. Inst. 48, T26–34, (1957)
- [6] Miličík J, Bajzik V: Description of thickness variation by fractal dimension, Proc. Conf. STRUTEX 2000, Liberec December (in Czech) (2000)
- [7] Vandenberg S., Osborne C.F.: Wear 159, 17–30 (1992)
- [8] Meloun M., Miličík J., Forina M.: Chemometrics for Analytic Chemistry vol. I, Statistical Data Analysis, Ellis Horwood, Chichester (1992)
- [9] Anonym: Operation Manual, Shirley(1999)
- [10] Zhang C., Gopalakrishnan S. : Fractal geometry applied to on line monitoring of surface finish Int. J. Mach. Tools Manufact. 36, 1137–1150 (1996)
- [11] Greenwood J.A.: A unified theory of surface roughness, Proc. Roy. Soc. London A393, 133 (1984)
- [12] Mandelbrot B.B., Van Ness J.W.: (1968) Fractional Brownian motion, fractional noises and applications, SIAM Review 10, 442
- [13] Ott E., Sauer T., Yorke J.A. Eds: Copying with chaos, J. Wiley 1994
- [14] Quinn B.G., Hannan E. J.: The estimation and Tracking of Frequency, Cambridge University Press 2001
- [15] Constantine A. G., Hall P.: J. Roy. Stat. Soc. B56, 97, (1994)
- [16] Whitehouse D. J.: Wear 249, 345 (2001)
- [17] Eke A. et all : Eur. J. Physiol. 439, 403 (2000)
- [18] Bloomfield P.: Fourier analysis of time series, J. Wiley. New York 2000
- [19] Sacerdotti F., Griffiths B. J., Butler C. and Benati F.: Proc. Inst. Mech. Engfs. 214B, 811, (2000)
- [20] Nayak P. R.: Trans. ASME : J. Lub. Tech. 93F, 398 (1971)
- [21] Miličík J., Bajzik V.: Characterization of textiles surface roughness, Proc. 7 th Int. Asian Textile Conference, Hong Kong August 2001
- [22] Wu J.: Wear 239, 36 (2000)
- [23] Feder J.: Fractals, Plenum Press, New York 1988

- [24] Mannelqvist A., Groth M.R.: Appl. Phys. A69, (2001) in press
- [25] Wu J.: Wear 230,194 (1999)
- [26] Muthuswamy J. , Thakor N.V.: J. of Neurosci. Methods 83,1 (1998)
- [27] Middleton G. V.: Data analysis in the earth science using MATLAB, Prentice Hall NJ, 2000
- [28] Anonym: Signal Analysis Toolbox, Mathworks Inc., 2000
- [29] Cressie N.,A., Hawkins D.M.: Robust estimation of the variogram, Mathematical Geology 12, 115–125 (1980)
- [30] Isaaks E. H., Srivastava R. M.: Spatial continuity measures for probabilistic and deterministic geostatistics, Mathematical Geology 20, 313–341 (1988)

Received: September 2003

DRSNOSŤ POVRCHU OCHRANNÉHO ODEVU

Translation of abstract:
SURFACE ROUGHNESS OF PROTECTIVE CLOTHING

Hlavným cieľom dizajnu ochranného odevu je zabezpečenie tepelnej odolnosti. Na druhej strane je tiež nutné zabezpečiť komfort pri nosení. Dôležitým aspektom mechanického komfortu sú dotykové vlastnosti včítane drsnosti. Štandardné metódy merania povrchovej drsnosti sú založené na hodnotení povrchu profilu. Príkladom je Kawabatov systém vyhodnotenia (KES, kde sa získa obraz kolísania povrchových nerovností. V tomto príspevku je popísaná jednoduchá technika založená na posúvaní kovového listu po textilnom povrchu a registrácii vyžadovaného zaťaženia. Kontinuálna registrácia zaťaženia je naznamenaná zariadením na testovanie ľahu – TIRATEST. Výsledkom merania je stopa povrchovej sily (SFV).

Pre charakterizovanie drsnosti povrchu sa obyčajne používa priemerná absolútна odchýlka MAD (označená Kawabatom ako SMD). Spôsob vyhodnotenia súborných povrchových parametrov z SHV stôp je založený na fraktálom rozmere vypočítanom z hustoty sily a variogramu (alebo autokorelačnej funkcie). Hlavný cieľ tejto práce je kvantitatívne porovnanie rôznych charakteristík drsnosti a vzťah týchto charakteristík so subjektívnym dotykom.

COLOUR DIFFERENCE FORMULA EVALUATION ON LCAM TEXTILE DATA

Vik M.

Laboratory Colour and Appearance Measurement, Technical University of Liberec Czech Republic, e-mail:
michal.vik@vslib.cz

Colour tolerances are either set in visual terms or, more and more, on basis of measured values. How should one go about setting tolerances, and what are meaningful colour tolerances? This subject is of considerable interest to manufacturers of coloured textiles as well as to their customers. This paper describes most of the factors that must be considered in setting such tolerances.

The goal of colour difference formulas is to accurately and objectively define a colour difference so that it agrees with average visual assessments. Statistically, the variation coefficient of the CIELAB formula is approximately 30%. This means colour differences seen by the average observer as a 1 E unit will be calculated approximately from 0.4–1.6 units with a 95% confidence limit. Newer formulas are in better agreement with the average observer than the CIELAB. Today either CMC (2:1), BFD, or CIE2000 would be the better choice. Which one is better? They all are about equally good. The variation coefficient of these formulas is approximately 20% or about as good as a single observer's assessment. Their advantage is based on the fact that they adjust for a light grey viewing surround that the CIELAB does not. Currently work continues on improving colour difference formulae, but significant further improvements may not be possible. In this paper, based on the psychophysical method of paired comparison, an experiment for testing the visual colour difference in relation to colorimetric scales is presented to analyze the relationship between colour discrimination supra-threshold colour-difference perception and its use in textile industry. Primary are discussed actual colour-difference formulae DIN99, CIE2000 and MV-1.

Key words: colour difference equation, quality control, visual judgement

INTRODUCTION

Considerable work has been accomplished in terms of color difference perception comparing single coloured patches. In 1942, MacAdam wanted to test the linearity of errors in the colour matching experiment. He discovered that differences between two colour are not linear. The following figure 1 show 25 measure of differences of colour made by MacAdam in xy space. Curves represent ten-time threshold of just noticeable difference between two colours. This threshold is non-uniform because curves are elliptic. It means that the difference depends on the direction of the colour change.

Just noticeable differences are also non-uniform because size and orientation of ellipses change from point to point.

The most widely used colour difference equations in the last decades are CIELAB and CIELUV colour difference equations recommended in 1976 by the CIE. In both CIELAB and CIELUV colour spaces, the colour difference DE^* between two arbitrary colours is defined as an Euclidian distance in a uniform space comprising a lightness L^* axis and red-green, yellow-blue opponent colour axes using rectangular coordinates. The colour difference in CIELAB colour space are given by Equations 1:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

where a^* and b^* are the redness-greenness and yellowness-blueness scales in CIELAB colour space.

The colour difference formula CIE 76 is in many cases not adapted to human perception.

Work in area colour differences has concentrated on collecting reliable data and developing equations that

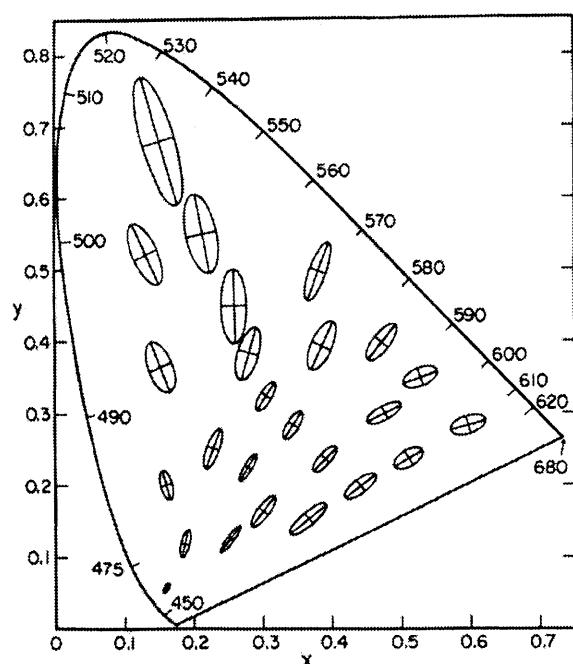


Fig. 1 MacAdam ellipses

describe the perceived colour – difference results. Newer equations have been developed on base of the CIELAB (CIELCH) colour space with application weighting difference components such as ΔL^* , ΔC^* and ΔH^* . Weighting functions S_L , S_C , S_H are computed from regression analysis used linear (CIE1994) or hyperbolic model (CMC ($l:c$)).

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{k_L W_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C W_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{k_H W_H}\right)^2} \quad (2)$$

During the development of a new colour – difference formulas (CIE1994, C94CHR and MV-1($l:c$)) was considerable discussion about possible hue dependencies, as exemplified by the CMC¹ and BFD² equations. The CMC ($l:c$) colour – difference formula was a refinement of the JPC79 equation developed by Dr. McDonald³. McDonald found that, for brown and purple-blue colours, CIELAB tolerances were over predicted. Therefore was implemented in CMC equation hue-angle dependent correction. The BFD colour – difference formula was based on the Luo-Rigg (BFD) dataset. Luo-Rigg found that green colours were also over predicted. But Berns studies on RIT-Du Pont dataset⁴ showed that, this hue dependency is not necessary condition by development of a new colour – difference formula.

However last statistical analyses of different colour – difference datasets corroborate an existing hue-angle dependent function or derive a new function – Vik⁵ and Kim⁶.

The CIE 94 and the CMC formula have offered a correction of the colour differences (also the other formulas). All these correction formulae have a several disadvantage that they correct the differences and therefore violate the vector definition of a colour difference in a colour space. Example of hue dependency correction of colour difference calculation is seen on the MV-1 colour difference formula^{7,8}:

$$\Delta E_{MV-1} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{IS_l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{cA_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{A_h}\right)^2 + \frac{\Delta C^* \Delta H^*}{A_d}} \quad (3)$$

where

$$S_l = \frac{1,358964 + 0,016071 \cdot L^*}{2}$$

$$Ac^2 = \frac{Sc^2 \cdot Sh^2}{\cos^2(\Delta \theta 3COS) Sh^2 + \sin^2(\Delta \theta 3COS) Sc^2}$$

$$Ah^2 = \frac{Sc^2 \cdot Sh^2}{\sin^2(\Delta \theta 3COS) Sh^2 + \cos^2(\Delta \theta 3COS) Sc^2}$$

$$Ad = \frac{Sc^2 \cdot Sh^2}{\sin(2\Delta \theta 3COS) [Sh^2 - Sc^2]}$$

and $Sc = 0,9304 + 0,058646 \cdot C^*$

$Sh = 0,7607 + 0,017561 \cdot C^*$

$$\begin{aligned} \Delta 3COS &= 4,48 + 8,89 \cos(h_{ab} + 66,09) - \\ &- 10,22 \cos(2h_{ab} + 43,18) + \\ &+ 11,42 \cos(3h_{ab} - 80,01) \end{aligned}$$

weightings coefficients are for slightly textured surface (textiles) $l = 2$, $c = 1$.

Other possibility how make correction of CIELAB colour space nonuniformity is Rohner and Rich solution, which was published at the AIC conference 1995 in Berlin⁹. Based on this recommendation was developed DIN 99. The new DIN 99 colour difference formula instead describes a nonlinear transform the colour co-ordinates of the CIELAB colour space¹⁰:

$$\Delta E_{DIN99} = \sqrt{(\Delta L_{99})^2 + (\Delta a_{99})^2 + (\Delta b_{99})^2} \quad (4)$$

where L_{99} , a_{99} , b_{99} are DIN 99 colour coordinates. Starting point is the calculation of the CIELAB coordinates L^* , a^* , b^* :

$$\text{DIN 99 Lightness: } L_{99} = 105,51 \cdot \frac{\ln(1 + 0,0158 \cdot L^*)}{k_e}$$

Temporary variable for redness:

$$e = a^* \cdot \cos(16^\circ) + b^* \cdot \sin(16^\circ)$$

Temporary variable for yellowness:

$$f = 0,7 \cdot [a^* \cdot \sin(16^\circ) + b^* \cdot \cos(16^\circ)]$$

Temporary variable for chroma: $G = \sqrt{e^2 + f^2}$

Temporary variable for hue angle (in radian):

$$h_{ef} = \arctan\left(\frac{f}{e}\right)$$

DIN 99 hue angle: $h_{99} = h_{ef} \cdot 180/\pi$

DIN 99 chroma: $C_{99} = [\ln(1 + 0,045G)]/(0,045 k_{CH} k_E)$

DIN 99 redness: $a_{99} = C_{99} \cos(h_{ef})$

DIN 99 yellowness: $b_{99} = C_{99} \sin(h_{ef})$

Parameters k_{CH} and k_E are obviously ($k_{CH} : k_E$) = (2 : 0,5)

EXPERIMENT

In Laboratory Colour and Appearance Measurement (LCAM DTM TF TU Liberec) was prepared dataset in dark blue region of colour space. Each colour-difference pair was prepared from 5.5 x 4.0 cm² cut rectangular samples attached to stiff cardboard side-to-side with a hairline separation between them. The sample pairs were measured with a Datacolor Spectraflash SF300UV spectrophotometer in specular component excluded (SPEX) and UV included modes. In each pair CIELAB co-ordinates of samples and the colour-difference were calculated for the Illuminant D65 and the 10°

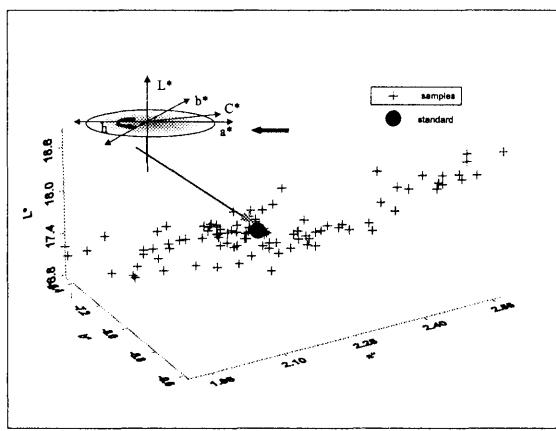


Fig. 1 LCAM colour difference data set – dark blue

Observer. Instrumental measurements were repeated 3 times throughout the visual tests period. The error (standard deviation) in measured colour-difference value was 0.17 DE* unit.

Observations were performed in a Grettag Macbeth Judge II Controlled Lighting Cabinet with approximate 0/45 illuminating/viewing geometry. The simulated fluorescent daylight had a correlated colour temperature of 6500°K, and the lightness (L^*) of cabinet's background (bottom) was Munsell N7 colour. Twenty-two colour normal observers assessed each test colour-difference pair against the grey scale, which was produced following ISO 105-A02, fastness testing for assessing change in colour. The observational task was pick the grey-scale pair thought to be closest in magnitude to the test pair, then to answer a grey-scale grade (GS) up to 1 decimal point, e.g., (5). An equation relating GS to corresponding visual difference (DV) was:

$$\Delta V = -0.557 + 26.59e^{-GS/1.527} \quad (5)$$

The visual experiment was conducted in a darkened room. Each observer repeated the experiment five times. Distribution of colour samples in CIELAB colour space is shown in fig. 1.

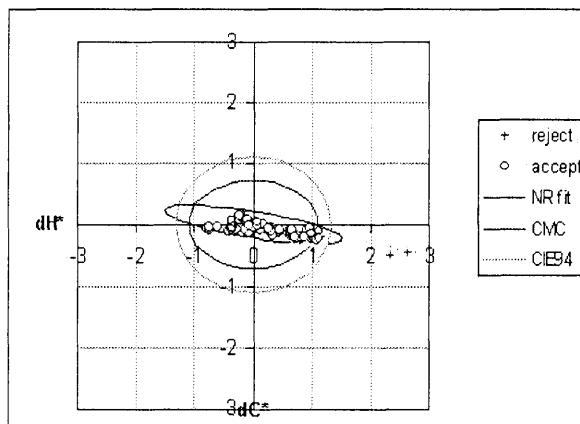


Fig. 2 Different formulas fitting of LCAM dark blue colour centre

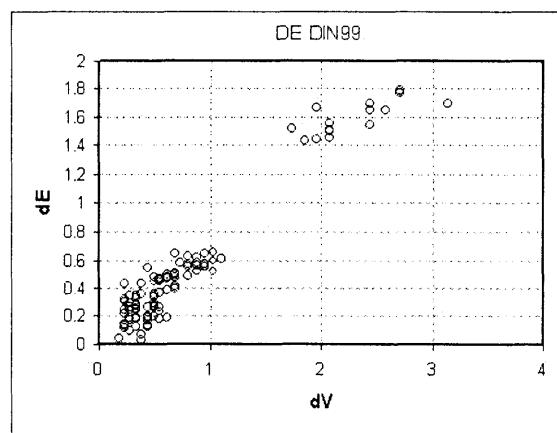


Fig. 3 CIELAB DE/DV comparison

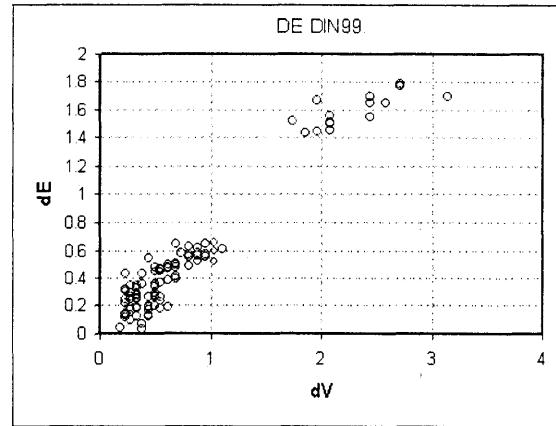


Fig. 4 DIN99 DE/DV comparison

RESULTS

Testing of six different colour-difference equations – CIELAB, DIN99, CIE1994, MV-1(:c), CIE2000 and CMC(:c) on LCAM datasets give a better results for equations with hue dependency of Sh scaling factor. The DE values from colour-difference formulas were calculated using $L^*a^*b^*$ values for batch and standard published by Luo and Rigg¹¹, Berns¹² and Vik. All equations mentioned above was entered to Microsoft Excel. It is possible change all entering parameters. These calculated DE was compared with DV values.

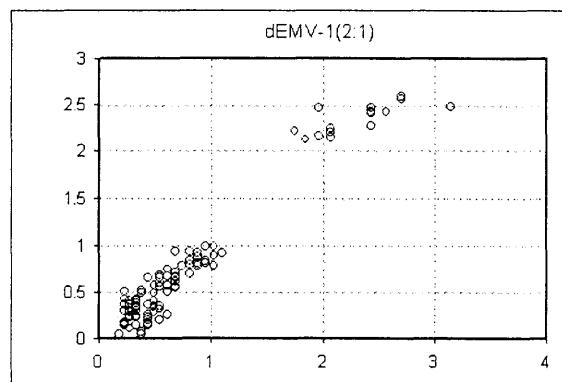


Fig. 5 MV-1(2:1) DE/DV comparison

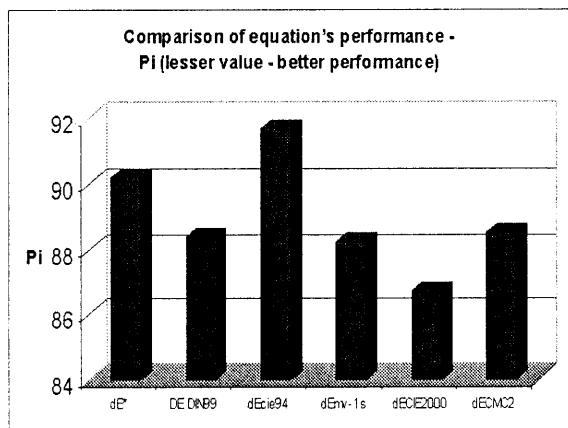


Fig. 6 Comparison of equation's performance

On the fig. 6 is shown, that best results give CIE2000 equation. DIN99, MV-1 and CMC (2:1) gives approximately same results. It comes to this, that for best results we need combination of both views on CIELAB colour space nonuniformity (hue dependency correction and colour axis transformation). Et hoc genus omne is included in CIE2000 colour difference formula.

Conclusion

In summary, the last few years have, in opinion, seen significant improvements in the prediction of the magnitude of perceived colour-differences, by the use of several CIELAB-based formulas. Of course, much more research needs to be done within this topic, by analysing of specific parametric factors, such as those

affecting the optimal weighting function for lightness differences, etc. Discrepancy against equations with and without hue-angle correction is relatively low, therefore next developing of a new colour – difference formula must be directed on this point of colour science. Ideally, the model form should have some physiological basis.

REFERENCES

- [1] Clark, F.J.J., McDonald,R., Rigg, B.: J. Soc. D. Col. 100 (1984), 128–132
- [2] Luo, R.M., Rigg, B. : J. Soc. D. Col. 103 (1987), 86–94
- [3] McDonald, R. : J. Soc. D. Col. 96 (1980), 486–497
- [4] Berns, R.S., Alman, D.H., Reniff,L., Snyder,G.D., Balonon-Rosen, M.R. : Color Res. Appl. 16 (1991), 297–316
- [5] Vik, M.: MV-1 Colour – Difference Formula, AIC Color 97 Kyoto, 8th Congress AIC 25.–30.5. 1997, Japan
- [6] Kim, D. H., Nobbs, J. : New Weighting Functions for the Weighted CIELAB Colour Difference Formulae, AIC Color 97 Kyoto, 8th Congress AIC 25. 5.–30.5. 1997, Kyoto, Japan
- [7] Vik, M., Viková, M.: The Conundrum of Supra-Threshold Hue Differences in Hue Dependencies Colour-Difference Formulas?, The 5th Asian Textile Conference, Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, September 30-October 2, 1999, s. 1272–1274
- [8] Vik, M., Viková, M., Vlach, P.: Threshold and Supra-threshold Color-Difference Perception of Textiles, 2.–4. 8. 2002, The 31st Textile Research Symposium at Mt. Fuji (2002), Japan
- [9] Rohner, E., Rich, D.C. : An Approximately Uniform Object Color Metric for Industrial Color Tolerances, AIC Interim Meeting on Colorimetry, 3. – 6. 1995 Berlin, Germany
- [10] Witt, K.: New Color Difference Formulas DIN99 and CIELAB2000, Innovation in Measuring Color and Whiteness, TITV, May 2001 Greiz, Germany
- [11] Luo M.R. and Rigg B.: Col. Res. Appl. Vol. 11 (1986), 26–41
- [12] Berns, R.S., Alman, D.H., Reniff,L., Snyder,G.D., Balonon-Rosen, M.R. : Color Res. Appl. 16 (1991), 297–316

Received: May 2003

HODNOTENIE FAREBNEJ DIFERENCIE TEXTÍLIE NA LCAM TEXTÍLIE NA LCAM

Translation of abstract:

COLOUR DIFFERENCE FORMULA EVALUATION ON LCAM TEXTILE DATA

Farebné odchýlky dôležité pre výrobcov i zákazníkov sú popísané optickými (zrakovými) údajmi, alebo stále viac a viac nameranými hodnotami. Tento príspevok popisuje faktory, ktoré musia byť uvažované pri popise týchto odchýliek.

Cieľom vzťahov pre farebné odchýlky je presne a objektívne definovať farebnú odchýlku tak, aby súhlasila s priemerným zrakovým hodnotením. Variačný koeficient CIELAB vzťahu je približne 30%. Znamená to, že farebné odchýlky stanovené priemerným pozorovateľom ako 1" E jednotky budú vypočítané približne z 0.4–1.6 jednotiek s 95% hraničnou zhodou. Nové vzťahy – CMC (2:1), BFD alebo CIE2000 sú v lepšej zhode s priemerným pozorovateľom ako CIELAB vzťah. Všetky sú približne rovnako dobré a variačný koeficient je približne 20%, alebo asi tak dobré ako hodnotenie jedného pozorovateľa. Ich výhoda je v tom, že nastavujú pre svetlo šedé pozadie. V tomto príspievku založenom na psychofyzikálnej metóde párového pozorovania experiment pre testovanie viditeľnej farebnej odchýlky vo vzťahu ku koloristickej stupnici analyzuje vzťah medzi farebným rozlíšením vnímania farebnej odchýlky a jej použitia v textilnom priemysle. Prednostne sú diskutované farebné odchýlky aktuálnych rovníc DIN 99, CIE 2000 MV-1.

POLYPROPYLÉNOVÉ KOMPOZITY Časť 1.

Mlynarčíková Z., Borsig E.,

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: zita_mlynarcikova@hotmail.com

Príprava polymérových kompozitných materiálov patrí medzi zaujímavé a veľmi účinné metódy, ktorými sa dajú modifikovať rôzne fyzikálne a najmä úžitkové vlastnosti polymérov. Hoci táto metóda modifikácie patrí k najstarším, nové prístupy a zlepšenia, najmä vo vzťahu interakcií polymér–plnivo, umožňujú prípravu polymérových systémov resp. materiálov s náročnými vlastnosťami.

Medzi polymérové kompozity zahrňujeme všetky polymérové systémy, v ktorých prímes rôzneho pôvodu (organického alebo anorganického), v rôznej forme (časticového, rôzneho tvaru alebo vláknitého) sú dispergované v polyméri. Tým je vyjadrená aj základná charakteristika polymérových kompozítov, že sú to disperzné systémy, ktoré obyčajne pozostávajú najmenej z dvoch fáz pričom kontinuálnu fázu tvorí polymér a dispergovanú fázu aditívum–plnivo.

Ako plnivá sa používajú látky rôzneho pôvodu a preto ich delíme na organické (často polyméry, prírodné alebo syntetické) a anorganické plnivá. Tieto sa pridávajú do polyméru vo forme malých častic rôzneho tvaru. Pri hrubom delení ich môžeme rozdeliť podľa tvaru na častice charakteristické pre práškové látky a vláknité plnivá. Práškové častice sú obyčajne nepravidelného tvaru, získavame ich zvyčajne mletím rôznych druhov anorganického alebo organického materiálu. Častice vláknitého tvaru sa môžu získať izoláciou z rôznych druhov prírodného materiálu (napr. z dreva) alebo sa získavajú technicky (napr. sklenené vlákna).

Polymérové kompozity s polypropylénovou matricou sa stávajú v období poslednej dekády predmetom zvýšeného záujmu a to najmä z troch dôvodov: polypropylén (PP) je ekonomicky výhodný, má relatívne dobré základné mechanické vlastnosti a je ekologicky priateľný nielen z hľadiska jeho výroby ale aj z hľadiska recyklácie. Doterajšie výsledky získané pri príprave PP kompozitov ukázali, že sa dajú dosiahnuť zlepšenia pevnosti v ťahu, zvýšiť tuhost, modul elasticity, tvrdosť ale aj zvýšiť elasticitu taveniny. Na druhej strane plnivo znížuje predĺženie pri namáhaní v ťahu, rázovú pevnosť a index tavenia [1, 2].

V tomto stručnom prehľade zhrňujeme vybrané výsledky dosiahnuté pri príprave a charakterizovaní PP kompozitov, zverejnené najmä v poslednej dekáde.

Údaje sme rozdelili podľa typu plniva na PP kompozity plnené organickým a zvlášť anorganickým plnivom.

1 Polypropylénové kompozity plnené anorganickým plnívom

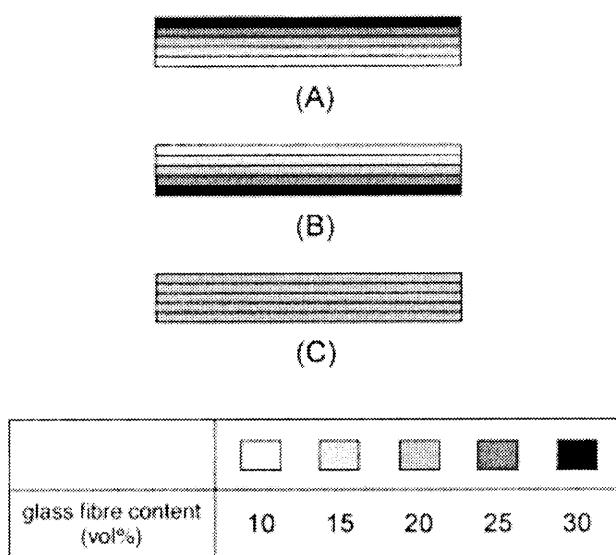
Tento druh kompozitov môžeme ešte rozdeliť podľa tvaru plniva na PP kompozity s vláknitým a časticovým anorganickým plnivom.

1.1 Polypropylénové kompozity plnené vláknitým anorganickým plnívom

Na prípravu kompozitu s PP matricou sa môžu použiť ako plnivo krátke keramické vlákna (30hm%), ktoré spevňujú vzniknutý kompozit. Spevňujúci účinok keramických vláken je značne ovplyvnený predchádzajúcim spôsobom spracovania a homogenizáciou kompozitu. Lomová pevnosť PP kompozitných vláken sa dá zvýšiť účinkom benzoylperoxidu [3].

Pri výrobe laminátových trubiek sa objavila nová technológia. Na Technickej univerzite v Darmstadte bol vyvinutý nový spôsob výroby kompozitných rúr s termoplastickou matricou. Princíp je vtom, že termoplastická rúra sa ovinie vystuženými vláknami pod vhodným uhlom, potom sa celok vloží do špeciálnej odstredivky, kde sa termoplastické jadro roztaví a odstredivou silou sa vpraví tavenina do navinutej kostry. Výsledný výrobok môže obsahovať 50–60% sklenených vláken. Ten-to postup sa overil s PP a s PA, pričom okrem skleneňových vláken sa použili aj uhlíkové vlákna. Táto technológia je v príprave na využitie v priemyselnom meradle [4].

Vzorky PP kompozitu obsahujúce matované skleneňové vlákna ako plnivo, boli pripravené naskladaním vrstiev kompozitu s rôznym obsahom skleneňového vlákna v polypropylénovej matrici (10, 15, 20, 25, 30%) a následným zlisovaním. Týmto spôsobom sa pripravili vzorky kompozitu, u ktorých v prvom prípade vrchná vrstva mala najvyšší obsah vláken (30%), v druhom prípade vrchná vrstva obsahovala najmenej vláken (10%) a tretia vzorka kompozitu sa pripravila s rovnakou distribúciou vlákna v celom objeme vzorky (20%), obr. 1.

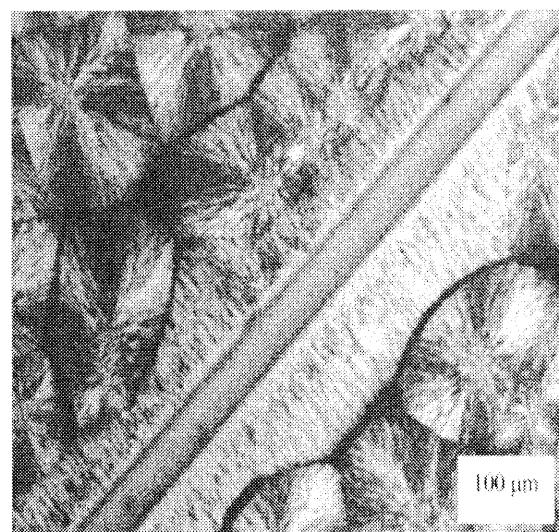


Obr. 1 Schématické znázornenie vzoriek pripravených z vrstiev kompozitu PP/rôzny obsah sklenených vláken: (A) vzorka kompozitu s maximálnym obsahom vláken vo vrchnej vrstve; (B) vzorka kompozitu s minimálnym obsahom vláken vo vrchnej vrstve; (C) vzorka izotropného kompozitu. Prevzaté so súhlasom vydavateľstva Elsevier [5]

Skúškami ohybnosti a rázovej pevnosti sa zistoval efekt distribúcie vláken v kompozitoch pri rôznom zaťažení, čo priamo súvisí s mechanickými vlastnosťami kompozítov. U vzorky kompozitu s vysokým obsahom sklenených vláken vo vrchnej vrstve sa pri meraní pevnosti v ohybe a rázovej pevnosti zistili vyššie hodnoty v porovnaní so vzorkou izotropného kompozitu aj so vzorkou s nízkym obsahom sklenených vláken vo vrchnej vrstve [5].

FACTOR, je komerčný typ polypropylénového dlhovláknitého sklokompozitu s obsahom 10 až 60% sklenených vláken o dĺžke 10–25 mm. Dlhé vlákna zvyšujú tuhosť a pevnosť kompozitu do tej miery, že môže nahradiať napríklad krátkovláknité polyamidové kompozity, pritom výhodou PP oproti PA je, že PP nie je treba pred spracovaním predsušovať a kompozit po spracovaní kondicionovať. Kompozit sa spracováva všetkými tavnými technológiami. Tuhost' a pevnosť tohto kompozitu umožňuje nahradiať aj komplikované hliníkové odliatky. Využíva sa aj na motorové kryty a batožinové časti áut, prístrojové dosky, kryty elektrických nástrojov, nábytkové dielce a pod. [6].

Pokrok sa tiež očakáva od náhrady sklenených vláken vláknami polymérovými, pričom hlavnými prínosmi by malo byť zníženie hmotnosti výrobku, bezproblémová recyklácia a tiež obmedzenie korozivity zariadenia pri spracovávaní, s čím tiež súvisí i zníženie nákladov na spracovateľské zariadenie. Nutným predpokladom pre stužovanie termoplastov polymérovými vláknami je zachovanie pôvodnej pevnosti vláken počas výroby. Tým sa značne prekonajú pevnostné vlastnosti matricových polymérov. Z hľadiska materiálových,



Obr. 2 Morfológia modelu jednoduchého vláknitého i-PP kompozitu po trojdňovej izotermickej kryštalizácii pri 145 °C. Prevzaté so súhlasom vydavateľstva Elsevier [8]

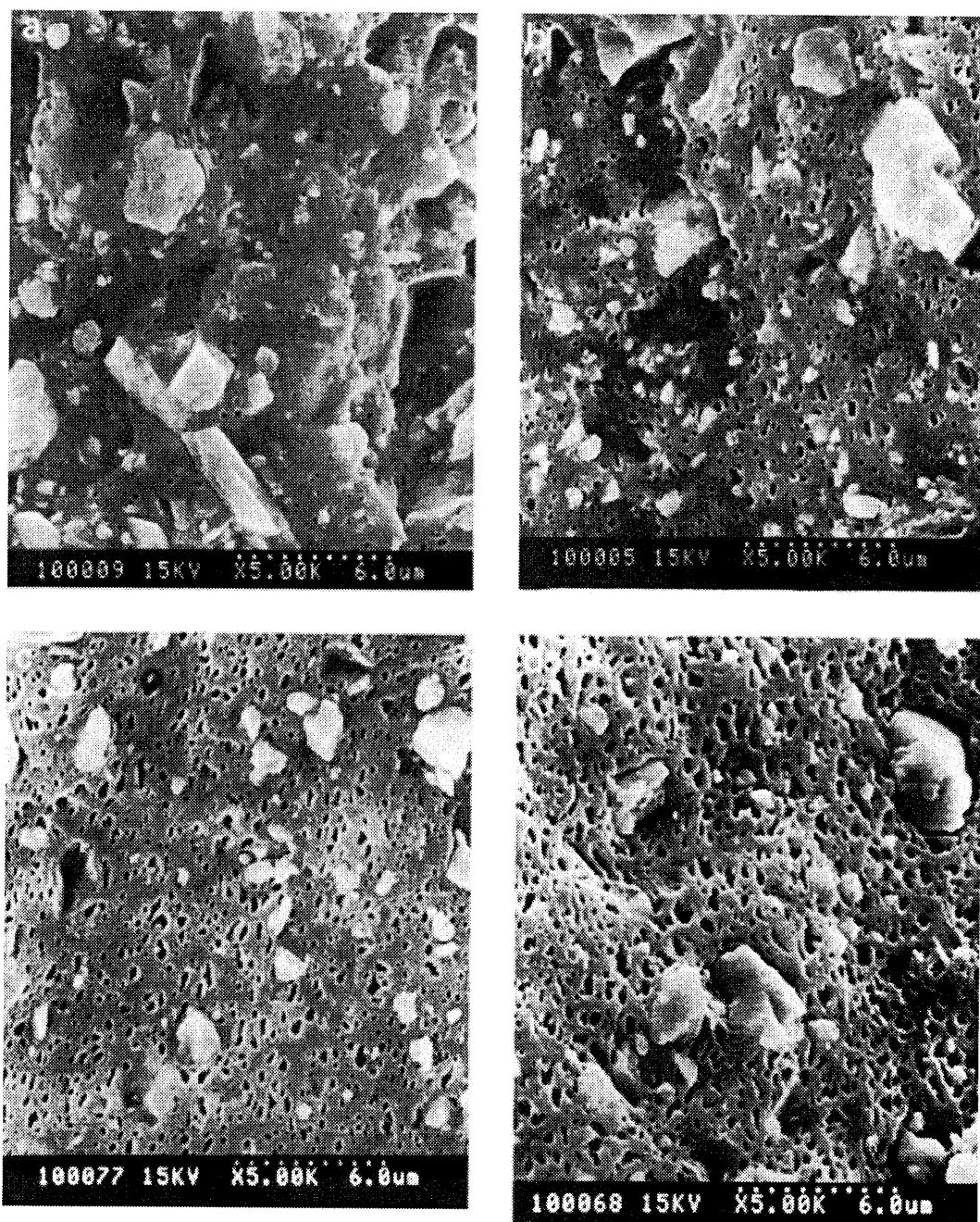
ekonomických, i spracovateľských aspektov sú najvhodnejšie polyetylény, PP a kopolyméry EVA pre takéto stužovanie ako matricové polyméry [7].

Medzi takéto kompozity môžeme zaradiť kompozity pozostávajúce z PP matrice a z PP vysokomodulových vláken (okolo 12 GPa) získané zvláknovaním z taveniny s pevnosťou 730 MPa. Z nich sa pripravil jednoduchý vláknitý kompozit vzájomným prestúpením vysokomodulových vláken i-PP polymérovou taveninou v tenkom filme, pričom matrica pozostávala z rovnakého druhu polypropylénu. Obr. 2 nám ukazuje morfológiu modelu jednoduchého vláknitého i-PP kompozitu, ktorý izotermicky kryštalizoval tri dni, pri teplote 145 °C. Vo vzorke môžeme vidieť tri rôzne oblasti: i-PP vlákno čiastočne prestúpené v transkryštalickej vrstve, ktorá obsahuje lamelárne kryštálne rastúce kolmo k osi vlákna, a ktorá je obklopená matricou i-PP obsahujúcej sférolitickej štruktúru. Na veľkosť sférolitov v matrici a na šírku transkryštalickej vrstvy vplýva teplota. Kryštalizácia i-PP matrice pri mierom podchladení viditeľne forme sférolitickej štruktúry v i-PP matrici.

Prestúpenie vysokomodulového polymérového vlákna termoplastickou matricou zvyšuje mechanické vlastnosti tohto kompozitu. Špecifický modul a pevnosť vysoko dĺžených vláken i-PP, ktoré sú prestúpené v matrici i-PP, môžu veľmi dobre konkurovať so štandardnými druhmi sklenených vláken vypíňajúce polypropylén, a okrem toho sú výhodné aj z hľadiska environmentálneho [8].

1.2 Polypropylénové kompozity plnené časticovým plnívom

Najčastejšie sa na prípravu časticových PP kompozítov používajú plnivá CaCO_3 a mastenec, ktoré je



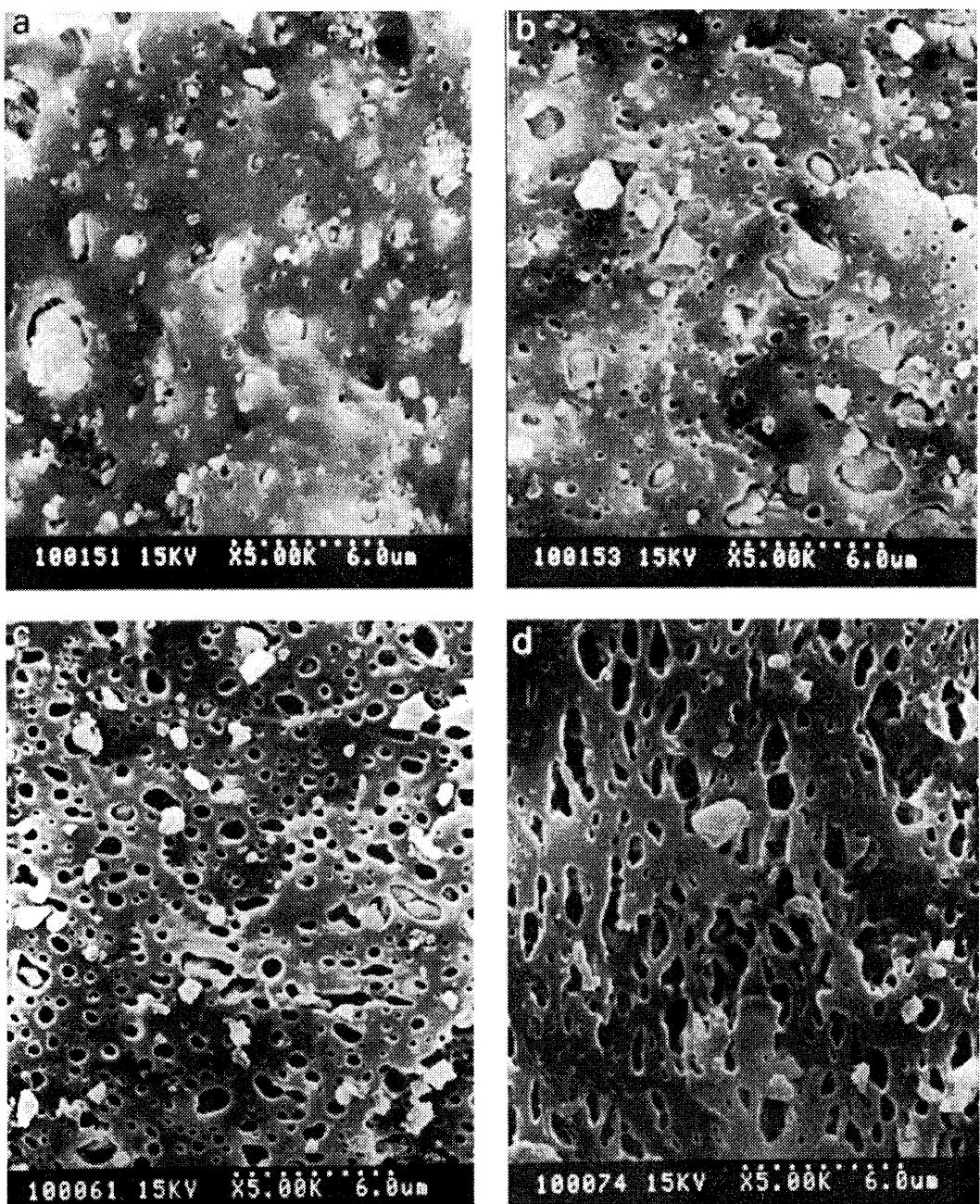
Obr. 3 Kryogénne lomové a leptané povrchy trojzložkových PP/EOR/CaCO₃ kompozitov; a – 60/10/30; b – 60/20/20; c – 60/30/10 (RC₁ kompozit); d – 60/30/10 (RC₂ kompozit). Prevzaté so súhlasom vydavateľstva Elsevier [12]

možné dopovať v množstve až okolo 70 hm% [9]. CaCO₃ má väčšinou častice s izotropnou štruktúrou a s malým nukleačným efektom, zatiaľ čo mastenec má vrstevnatú (doštičkovitú) štruktúru a vytvára kryštalačné zárodky pri kryštalizácii PP [10].

Hodnotením krútiaceho momentu PP s obsahom mastenca (PP/A) a s obsahom CaCO₃ (PP/B) sa charakterizovala viskózna povaha taveniny. Zistilo sa, že nízky obsah plniva spôsobuje zníženie torzných hodnôt vo vzťahu k PP, čo môže súvisieť s faktom, že nízky obsah plniva spôsobuje dobrú disperzáciu v PP matrici, čo sa prejaví v lepšej medzifázovej interakcii

medzi PP a plnivom. Vysoký obsah plniva (15 hm%) naopak zvyšuje torzné hodnoty kompozitov vo vzťahu k samotnému PP. Tento výsledok sa dá vysvetliť náchynnosťou plniva k tvorbe aglomerátov, čo potom vedie k nízkej medzifázovej interakcii medzi PP a plnivom. Pri zmesiach PP/A a PP/B sa pozorovali veľmi blízke hodnoty krútiaceho momentu analyzovaných vzoriek keď sa porovnávali vzorky s rôznym obsahom alebo rôznej velkosťou častic plniva (3,0–6,0 μm) [11].

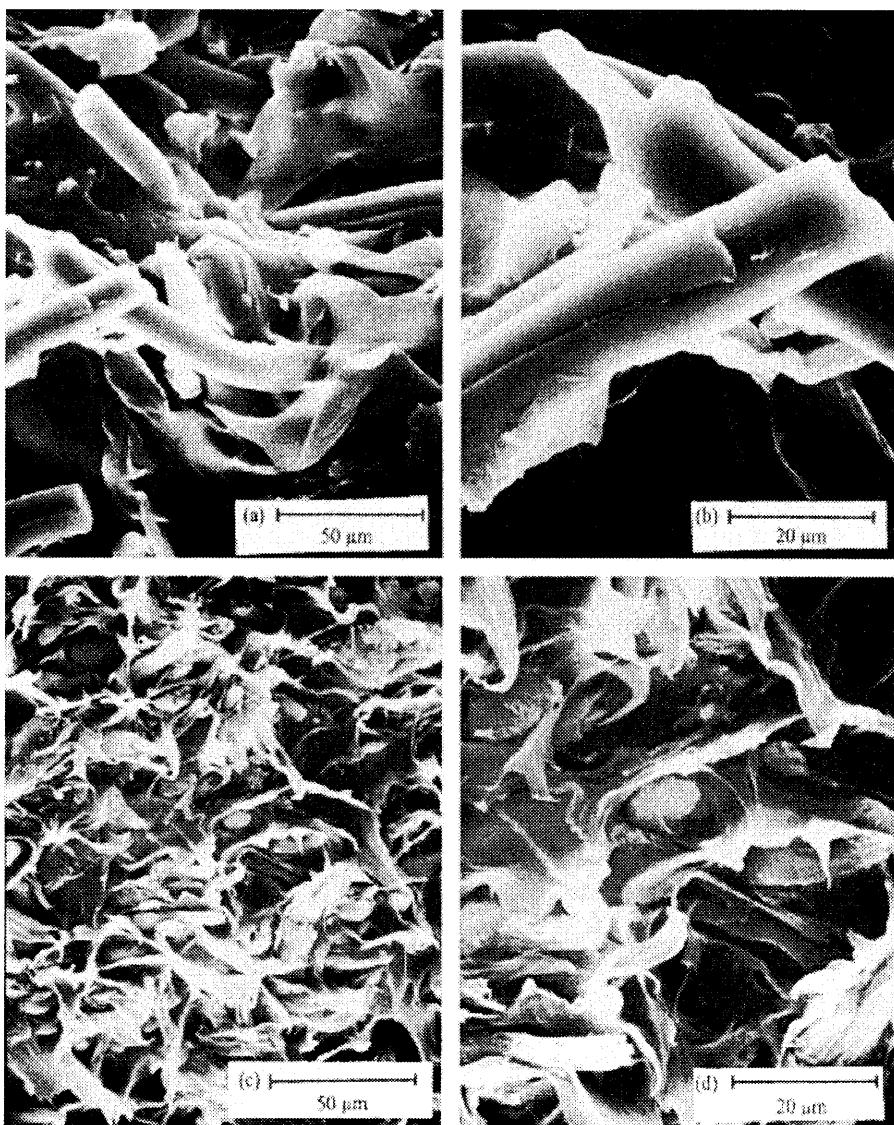
Predmetom záujmu sa stali aj trojzložkové polymérové kompozity, obsahujúce mäkký elastomér a tuhé plnivo, s cieľom dosiahnuť optimálne vyváženie rázo-



Obr. 4 Kryogenné lomové a leptané povrchy trojzložkových PP/EVA/CaCO₃ kompozitov; a – 60/10/30; b – 60/20/20; c – 60/30/10 (VC1 kompozit); a d – 60/30/10 (VC₂ kompozit). Prevzaté so súhlasom vydavateľstva Elsevier [12]

vej pevnosti a tuhosti. V trojzložkových systémoch sa doteraz použili ako plnivá mastenec (MgSiO₄.H₂O), CaCO₃ a kaolín. Najbežnejšie používanými elastomérmi sú kopolymér etylén-propylén (EPR) a terpolymér etylén-propylén dién (EPDM). Mechanické vlastnosti takýchto kompozitov sú ovplyvňované nielen ich zložením a charakteristikou zložiek, ale aj fázovou morfológiou a spôsobom dispergácie aditívnych komponentov. V trojzložkových kompozitoch sa formujú dva typy fázovej štruktúry: *oddelená disperzia*, kde elastomér a častice plniva sú dispergované oddelene v polymérovej matrice; alebo *enkapsulácia*, kde elastomér zapuzdrováva častice plniva [12].

Enkapsulácia je termodynamicky výhodnejší proces, pričom konečná štruktúra kompozitu je určená adhéziou medzi fázami a stabilitou enkapsulovaných jednotiek proti šmykovým silám v tavenine počas procesu tavenia. Takáto fázová štruktúra trojzložkových kompozitov je ovplyvňovaná reológiou tavenia v systéme, technikou zmiešavania, povrchovými charakteristikami a vzájomnou zmäčavosťou plniva a polymérových zložiek. V kompozite PP/EPDM/CaCO₃ povrchové opracovanie plniva CaCO₃ spôsobilo oddelenie disperzných fáz plniva a elastoméru (enkapsulácia nenastala), zatiaľ čo pri použití neopracovaného CaCO₃ sa dosiahla enkapsulácia. Zlepšenie adhézie medzi polymérom a časticami



Obr. 5 Snímacia elektrónová mikrografia lomového povrchu kompozitov: a, b – PP-30%CeVS; c, d – PP-30% CeVM (v oboch prípadoch 7 hm% PP-MA). Prevzaté so súhlasom vydavateľstva Elsevier [21].

mi plniva sa dá uskutočniť funkcionálizáciou polymérových fáz. V systéme PP/EPR/plnivo sa ukázalo, že včlenenie PP funkcionálizovaného maleín-anhydridom spôsobilo oddelenie elastoméru od plniva, ale použitie maleinovaného EPR a nefunkcionálizovaného PP dalo už enkapsulačnú štruktúru plniva.

Na formovanie fázovej štruktúry PP kompozitov má tiež veľký vplyv aj polarita elastoméru. V takýchto troj-zložkových kompozitoch rozdiel vo formovaní fázovej mikroštruktúry závisí od toho, aký typ elastoméru sa použije či EOR alebo EVA.

Primiešanie etylén–oktenového nepolárneho kopolymeru (EOR) do kompozitu spôsobilo oddelenie disperzie, elastoméru a častíc plniva t.j., že EOR a plnivo boli dispergované samostatne. Použitím polárneho elastoméru etylén–vinylacetátu (EVA) kompozit preukázal enkapsulačnú štruktúru plniva, čo sa pripísalo vysokej afinitete EVA k CaCO_3 . Prítomnosť plniva v elastomérnej

fáze PP/EVA/ CaCO_3 systému, v ktorej sa spozorovalo zníženie nukleačnej účinnosti plniva na PP bola potvrdená aj DSC analýzou [12].

Obr. 3 ukazuje mikroštruktúru PP/EOR/ CaCO_3 kompozitov, kde EOR a CaCO_3 časticie sú v PP matrici rozdispergovane oddelene. Zvýšením obsahu EOR v kompozite a znížením obsahu plniva sa nezmenila štruktúra, ale zvýšila sa hustota dispergovaných kvapôčiek EOR v PP matrici (obr. 3a, 3b). Zmenou poradia miešania PP, EOR a CaCO_3 sa nepodarilo získať enkapsulačnú štruktúru. V systéme, kde EOR sa najskôr zmiešal s CaCO_3 (RC2 kompozit) sa tiež spozorovala v matrici PP oddelená disperzia EOR a CaCO_3 (obr. 3d). Na tomto obrázku však vidieť, že niektoré časticie plniva v kompozite sú čiastočne zmáčkané EOR. EOR kvapôčky v tomto kompozite sú väčšie v porovnaní s kompozitom, kde plnivo sa najskôr zmiešalo s PP (RC1 kompozit, obr. 3c).

Opačnú morfológiu môžeme vidieť na obr. 4 pri PP/EVA/CaCO₃ kompozite, kde je jasne vidieť zapuzdrenie častíc plniva polárny elastomérom EVA. Zdanivo prázdný priestor okolo častíc plniva na obr. 4 znázorňuje elastomér. Zistilo sa, že polárny elastomér EVA pri 10% obsahu je väčšinou celý v medzifázovej oblasti (obr. 4a) a nepozorovali sa izolované kvapôčky EVA. Ani pri týchto kompozitoch štruktúra nezávisí od poradia zmiešania jednotlivých zložiek. Konečná štruktúra pripomína enkapsulovaný kompozit bez ohľadu na to, či plnivo bolo najskôr zmiešané s PP (VC1 kompozit, obr. 4c) alebo s EVA (VC2 kompozit, obr. 4d).

Z toho vyplýva, že fázová štruktúra trojzložkových kompozitov sa nemôže zmeniť z oddelenej disperzie na plnú enkapsuláciu zmenou poradia v ktorom sa jednotlivé zložky miešajú. Miešanie plniva s elastomérom pred zmiešaním s PP však zvyšuje náklonnosť elastomérnych častíc prilhút k povrchu plniva [12].

2 Polypropylénové kompozity plnené organickým plnívom

Diskusia o recyklačných možnostiach a ekologickej využitelnosti sklom stužených plastov, najmä vo forme vlákien, viedli k návrhom ich nahradenia prírodnými vláknami. Prírodné vlákna majú niekoľko výhod v porovnaní so sklenenými vláknami: nízku cenu, hmotnosť a ľahkú dostupnosť. Pri tejto príležitosti treba podotknúť, že väčšina doteraz používaných organických plnív sa zakladá na vláknitých prírodných materiáloch.

Porovnávali sa mechanické vlastnosti prírodných vlákien kenafo a ľanu, a tiež sa sledovali mechanické vlastnosti z nich pripravených kompozitov [13]. Ako matrica sa použil polypropylén. Priemerná jemnosť vlákien bola približne rovnaká, pre ľan (5.20 ± 2.35 tex) a pre kenafo (5.11 ± 1.98 tex), a tak sa oba typy mohli navzájom porovnať. Zistilo sa, že samotné kenafové vlákna prejavujú v priemere nižšiu pevnosť v ľahu ako ľanové vlákna, ale zároveň sa ukázalo, že kompozit kenafo/PP má vyššiu pevnosť v ľahu ako kompozit ľan/PP.

O celulózové vlákna sa v poslednom období stúpa záujem, pretože umožňujú získať kompozity s lepšími mechanickými vlastnosťami v porovnaní s nevláknitými plnívmi [14–16]. Vlastnosti vlákien vyplňujúce kompozit závisia od faktorov, ako je adhézia medzi vláknom a matricou, objemové zastúpenie vlákien, hrúbka vlákien, orientácia vlákien, ale tiež od prenosu napäťia cez medzifázu [17–19].

Vlákno sisal je lignocelulózový materiál extrahovaný z rastliny Agave Sisalana, ktorá rastie v južnej časti Indie. V tabuľke 1 sa uvádzajú niektoré jeho vlastnosti [20].

Kompozity s polypropylénovou matricou obsahujúce sisalové vlákna sa pripravili metódou miešania v roztoku a metódou miešania v tavenine, pričom sa sledoval vplyv procesu prípravy na mechanické vlastnosti kompozitov.

Tabuľka 1 Vlastnosti sisalových vlákien

Priemer vlákna [μm]	Obsah lignínu [%]	Obsah celulózy [%]	Pevnosť v ľahu [MPa]	Elongácia max.
100–300	4–5	85–88	400–700	5–14

Sledovaním torzného momentu počas miešania sa zistilo, že torzny moment stúpa úmerne s obsahom sisalových vlákien v PP matrici v rozmedzí od 5 do 30%, čo spôsobuje rast viskozity zmesi so zvyšujúcim sa obsahom vlákna. Dôležitý je aj vplyv teploty, ktorý sa sleduje pri 50 otáčkach za minútu, a čase miešania 10 minút. Pevnosť v ľahu kompozitov narastala s teplotou do 170 °C a potom začala klesať. Pokles pevnosti v ľahu nad touto teplotou je spôsobený termickou degradáciou vlákien, avšak pri nízkej teplote, pod 170 °C, vysoké šmykové napätie a viskozita počas miešania, zapríčinujú defekty vo vláknach a spôsobujú nižšie pevnosti kompozitu.

Náhodne orientované kompozity PP/sisal pripravené miešaním v roztoku majú maximálne zníženie pevnosti do 10% obsahu vlákna. Nízky obsah sisalových vlákien v polypropylénovej matrici a taktiež aj zbytky rozpúšťadla môžu mať za následok vytvorenie dutiniek v matrici, ktoré spôsobujú zníženie pevnosti v ľahu. Tiež pri takomto nízkom obsahu vlákien nedochádza k dostatočnej adhézii matrice k vláknam pôsobením slabých šmykových síl. So zvyšujúcim sa obsahom vlákna pevnosť v ľahu rastie [20].

Zvýšenie pevnosti v ľahu u kompozitov pripravených z taveniny oproti kompozitom pripravených z roztoru môže byť spôsobená lepšou disperziou vlákna v matrici pri príprave kompozitov. Je však tiež zrejmé, že v prípade kompozitov získaných miešaním v tavenine, hlavný podiel tvoria vlákna s dĺžkou do 2mm. V kompozitoch plnených krátkym vláknom existuje kritická dĺžka vlákna, ktorá je potrebná pre vlákno k rozvinutiu plných napäťových podmienok v matrici. Keďže vlákno kratšie ako kritická dĺžka, vlákno nemá dostatočnú väzbu s matricou a kompozit sa poruší už pri nízkom zatažení. V prípade kompozitov pripravených z roztoru sa pevnosť v ľahu zvyšuje so zvyšujúcou sa dĺžkou vlákna. Optimálna dĺžka je do 10 mm, dlhšie vlákna už spôsobujú problémy pri extrúzii (vytlačovaní) kompozitu.

Kompozity obsahujúce pozdĺžne orientované vlákna vykazujú lepšie mechanické vlastnosti ako priečne a náhodne orientované kompozity. Porovnaním kompozitov pripravených miešaním v tavenine a kompozitov pripravených v roztoru, lepšie vlastnosti preukázali kompozity miešané v tavenine, čo môžeme vidieť aj z tabuľky 2, v ktorej sa uvádzajú základné mechanické vlastnosti.

Porovnávali sa aj ľažné vlastnosti kompozitov plnených sisalovými vláknami ale s rôznou matricou. Ako matrica sa použil polypropylén, nízkohustotný polyetylén a polystyrén. Kompozity sa pripravili miešaním

Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti náhodne orientovaných PP kompozitov, pripravených miešaním v tavenine a v roztoku.

Obsah vlákna ^a [%]	Miešanie v roztoku		Obsah vlákna ^a [%]	Miešanie v tavenine		Elongácia [%]
	Pevnosť v ľahu [MPa]	Pevnosť v ľahu [%]		Pevnosť v ľahu [MPa]	Elongácia [%]	
0	35	15,0	0	35	10,33	
10	29 (36) ^b	8 (7,82)	5	28,7	8,22	
20	31,14 (39,1)	7,34 (7,11)	10	35,6	9,11	
30	33,84 (44,4)	9,5 (8,33)	20	36,5	8,33	
			30	37	8,33	
			40	38,7	8,56	

^aDĺžka vlákna 6 mm, 50 ot/min, teplota 170°C. ^bHodnoty korešpondujú s pozdĺžne orientovanými kompozitmi.

Tabuľka 3 Porovnanie mechanických vlastností pozdĺžne a náhodne orientovaných kompozitov pripravených miešaním PP, PS resp. LDPE s vláknom sisal (dĺžka vlákna je 6 mm) v tavenine.

Obsah vlákna [hm%]	Pevnosť v ľahu [MPa]		Elongácia max [%]	
	L	R	L	R
0	PP	35	35	15
	PS	34,9	34,9	9
	PE	9,2	9,2	200
10	PP	36	29	7,82
	PS	21,3	18,16	9
	PE	15,61	10,8	27
20	PP	39,1	31,14	7,11
	PS	43,2	25,98	8
	PE	21,66	12,5	10
30	PP	44,4	33,84	8,33
	PS	45,06	20,42	7
	PE	31,12	14,7	7

L = pozdĺžne orientované; R = náhodne orientované kompozity

v roztoku a ako plnivo sa použili vlákna o dĺžke 6 mm. Z tabuľky 3 je zrejmé, že PP/sisal aj sisal/LDPE kompozity majú vyššie hodnoty pevnosti v ľahu so zvyšujúcim sa percentuálnym obsahom vlákna (od 0 – 30%), zatiaľ čo hodnoty u sisal/ polystyrénového kompozitu sa menia nepravidelne [20].

Termické, morfológické a dynamicko-mechanické vlastnosti celulózových kompozitov sa pozorovali v práci [21], pričom tu sa použili dva typy celulózových vláken (CeV): celulózová priadza z nasekaných vláken a následne spradených (CeVS), a drevné celulózové mikrovlákna (CeVM). Ako kompatibilizátor sa použil maleinovaný polypropylén PP-MA (7 hm%).

Viskoelastickej chovanie PP podstatne ovplyvňuje prítomnosť CeV priadze. Zvýšenie modulu a zníženie hodnôt vlhkosti sa pozorovalo so zvýšeným obsahom vlákna, ktoré má stužujúci efekt a zabezpečuje medzi-fázovú adhéziu medzi vláknom a matricou. Tieto vlastnosti sa ovplyvnili viac s CeVS ako CeVM plnívom.

Morfológické pozorovania potvrdili zlepšenie medzi-fázovej adhézie medzi vláknom a matricou ako vidieť na SEM-snímku s lomovým povrchom (obr. 5) kompozitov PP+30% CeVS (obr. 5a, 5b) a PP+30% plníva drevnej celulózy (obr. 5c, 5d). Tieto snímky preukazujú dobrú disperzáciu plníva v matrici, efektivitu zmáčania

vláken matricou a silnú medzi-fázovú adhéziu medzi komponentmi. V prítomnosti PP-MA sa nespozorovala žiadna aglomerácia častíc. V PP/CeVS kompozite sú celé vlákna pokryté vrstvami matrice čo prispieva k dobrej ľažnosti vláken. Aj u vzoriek PP/CeVM môžeme vidieť matricu prilnutú k povrchu plníva. Tieto pozorovania predpokladajú, že kompatibilizátor PP-MA je kovalentnou väzbou spojený s PP matricou a CeVS [21].

Drevo vstupuje tiež do plastových kompozitov. Kompozit, obsahujúci väčšie množstvo drevného prachu (plnívo) ma drevný vzhľad. Plast v ňom pôsobí ako pojivo. Kompozit je potom možné spracovať rovnakými postupmi ako samotné drevo, môže byť rezaný, vŕtaný, a upravovaný rovnakými postupmi aj nástrojmi ako drevo. Tiež ho môžeme farbiť, brúsiť a lakovať na dosiahnutie rovnakých efektov ako u prírodného dreva. Súčasné použitie týchto kompozitov je okrem okených a drevených rámov aj použitie na dlážky a ploty. Väčšina produktov bola vyrobenná tzv. systémom „Strandex“, vhodným pre kompozity s obsahom drevnej zložky do 70%, zahŕňa predsušenie drevnej zložky pre zníženie obsahu vlhkosti pod 2%. Potom sa drevný prášok zmieša s práškovým PP a spolu sa pridávajú do dvojzávitkového vytlačného zariadenia. Týmto postupom sa v súčasnosti vyrábajú tieto kompozity asi na 100 vytlačovacích systémoch [22].

V práci [23] sa skúmal vplyv plníva na reologické vlastnosti kompozitných materiálov PP/Mg(OH)₂ a PP/drevná múčka s vyšším obsahom plníva. Zistilo sa, že reologické vlastnosti veľmi závisia od tvaru častíc plníva, od distribúcie veľkosti a tiež od povrchovej úpravy plníva. Vysoký obsah Mg(OH)₂ je požadovaný v PP (>60 hm %), ak výsledný kompozit má byť použitý ako retardant horenia. Zistilo sa, že je veľmi ľažké zmesovať vysoký obsah plníva Mg(OH)₂ s PP, najmä ak má plnívo prevládajúcu unimodálnu distribúciu veľkosti častíc. Spracovateľnosť Mg(OH)₂/PP kompozitu bola zlepšená použitím plníva, ktoré pozostávalo zo sférických častíc s binodálou distribúciou veľkosti.

PP kompozit plnený drevnou múčkou vykazuje typický pseudoplastický tok, ktorý spolu s viskozitou taveniny veľmi závisí od obsahu plníva a interakcií medzi drevným vláknom-vláknom; a drevným vláknom-polymerom. Ako u Mg(OH)₂/PP kompozitu aj pri použití

drevného plniva, kde častice tiež prejavili binodálnu distribúciu veľkosti častic, je možné znížiť viskozitu tavenia a zvýšiť spracovateľnosť kompozitov.

Reologické chovanie kompozitov s reaktivitou na fázovom rozhraní sa môže zlepšiť, ak polymérnu matriču zmiešame s komponentom, ktorý je schopný podrobiť sa izotropným zmenám. Môže to byť napr. kvalifikovanokryštalický polymér. Zlepšenie procesu tavenia je možné aj znížením teploty pod hornú hranicu teploty pre drevovláknitý kompozit ($T = 220^\circ\text{C}$) [23].

LITERATÚRA

- [1] L. E. Nielsen.: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York (1974)
- [2] J. Jancar, J. Kueera, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 707 (1990)
- [3] T. Czigány, Z. A. Mohd Ishak, *Vlákna a Textil*, 8, 2, 141–144 (2001)
- [4] In: *Plasty a kaučuk*, 38, 9, 277 (2001)
- [5] N. J. Lee, J. Jang, *Composites Science and Technology*, 60, 209–217 (2000)
- [6] In: *Plasty a kaučuk*, 38, 11, 347 (2001)
- [7] In: *Plasty a kaučuk* 36, 3, (1999)
- [8] J. Loos, T. Schimanski, J. Hofman, T. Peijs, P. J. Lemstra, *Polymer*, 42, 3827–3834 (2001)
- [9] K. Veselý, *Zborník prednášok zo seminára*, Pobočka ČSVTS pri n. p. Slovnaft, Bratislava, 44 (1984)
- [10] M. Fujiyama, T. Wakino, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2749 (1991)
- [11] A. L. N Silva., M. C. G. Rocha, M. A. R. Moraes, C. A. R. Valente, F. M. B. Coutinho, *Polymer Testing*, 21, 57–60 (2002)
- [12] K. Premphet, P. Horanont, *Polymer*, 41, (26), 9283–9290 (2000)
- [13] P. Kikens, K. Van de Velde, *Technical Textiles*, 43, 272–273 (2000)
- [14] C. Pavithran, P. S. Mukherjee, M. Brahmakumar, A. D. Damodaran, *J. Mater. Sci. Lett.*, 6, 882 (1987)
- [15] N. M. White, M. P. Ansell, *J. Mater. Sci.*, 18, 1549 (1983)
- [16] D. S. Varma, V. Varma, I. K. Varm, *Text. Res. J.*, 54, 827 (1984)
- [17] M. Miwa, A. Nakayama, T. Ohsawa, A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 2957 (1979)
- [18] H. T. Hahn, K. L. Jerina, P. Burrett, in: Aleuas GM, editor. *Advances in thermoplastic matrix components materials*. ASTM, STP, 1044. Philadelphia (PA): ASTM, 183 (1987)
- [19] R. B. Esymour, *Astr. Plast Rrubber*, 30, 10 (1979)
- [20] P. V. Joseph, J. Kuruvilla, T. Sabu, *Composites Science and Technology*, 59, 1625–1640 (1999)
- [21] A. Amash, P. Zugenmaier, *Polymer*, 41, 1589–1596 (2000)
- [22] In: *Plasty a kaučuk*, 38, 3, 84 (2001)
- [23] M. Sain, V. Khunova, J. Hurst, J. Balatinecz, *Plasty a kaučuk*, 35, 7, 199 (1998)

MORFOLOGICKÁ ŠTRUKTÚRA A MECHANICKOFYZIKÁLNE VLASTNOSTI NANOKOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV

Ujhelyiová, A., Bolhová, E.

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Department of Fibres and Textile Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
E-mail: ujhel@chtf.stuba.sk

1. ÚVOD

Príprava a následná aplikácia nových typov polymérnych materiálov založených na báze polymérov plnených časticami, ktorých aspoň jeden rozmer je v nanometričkej oblasti, predpokladá i poznanie štruktúry a vlastností týchto materiálov. Nanokompozity tvorené z polyméru a nanočasticí plniva sú nové materiály, ktorých vlastnosti sú derivované unikátnou fázovou morfológiou a zlepšenými medzifázovými vlastnosťami dispergovanej fázy a matrice. Z hľadiska morfológie a mikroštruktúry nanorozmerov nanokompozitov je možné plnené nanokompozity rozdeliť do dvoch skupín interkalované a exfoliované. Interkalované nanokompozity vznikajú, keď do štruktúry plniva je zabudovaných málo polymérnych reťazcov, výsledkom čoho je zväčšenie medzivrstvovej vzdialenosťi. Exfoliované nanokompozity sa tvoria, keď silikátové vrstvy sú individuálne rozdispergovane v polymérnej matrici, v ktorej priemerná vzdialenosť medzi oddelenými vrstvami závisí od množstva plniva. Štruktúra reálnych polymérnych nanokompozitov plnených anorganickými plnivami sa nachádza zvyčajne medzi týmito dvoma ideálnymi mikroštruktúrami [1].

Na hodnotenie morfologickej štruktúry nanokompozitov sa využívajú klasické metódy ako RTG (WAXD, SAXS), optické (polarizačný mikroskop – POM, skenovací elektrónový mikroskop – SEM, transmisný elektrónový mikroskop – TEM, SALS H_v), termické (DSC, DTA, DMSC) a pod.

1.1. Hodnotenie morfologickej štruktúry nanokompozitných materiálov pomocou mikroskopických metód

Optické metódy patria k najjednoduchším metódam hodnotenia morfologickej štruktúry polymérov, vlákien a teraz i nanokompozitov za účelom zhodnotenia rovnomernosti a homogenity dispergácie častíc plniva v polyméri [2, 3]. Keďže sa jedná o dispergáciu častíc s veľmi malými rozmermi, klasické optické metódy sa len vo veľmi malej miere používajú na hodnotenie štruktúry nanokompozitov.

Metódy SEM, TEM a SALS umožňujú kvantitatívne i kvalitatívne hodnotenie štruktúry nanokompozitov – dispergáciu častíc, tvar morfologickej útvarov ako aj ich veľkosť [1–8].

Metóda SEM bola použitá na sledovanie transkryštalinity polypropylénu v závislosti od typu modifikátora (krátke modifikované i nemodifikované polyetylén tereftalátové a polyamidové vlákna) a teploty kryštalizácie [3]. Prídavok modifikovaných polyetylén tereftalátových vláken do polypropylénu znížuje teplotu kryštalizácie polypropylénu viac ako prídavok nemodifikovaných polyetylén tereftalátových vláken v porovnaní s kryštalizáciou čistého polypropylénu. Modifikované krátke polyetylén tereftalátové vlákna ako aditívum v polypropyléne zlepšujú adhéziu k polypropylénu, znížujú schopnosť kryštalizácie polypropylénu a zvyšujú mechanickofyzikálne vlastnosti v porovnaní s nemodifikovanými krátkymi polyetylén tereftalátovými vláknami. Modifikované ako aj nemodifikované polyamidové krátke vlákna majú na kryštalizáciu polypropylénu rovnaký vplyv.

Metóda TEM použitá pri hodnotení štruktúry nanokompozitov na báze rôznych polymérov polypropylénu [1, 3, 4, 7, 8], polyamidov [9–11], polyeterimidu [5] i polyamido-imidu [2] – plnených rôznymi plnivami s časticami blízkymi nanorozmerom poukazuje na tvorbu vrstevnatnej štruktúry nanokompozitov s exfoliovaným alebo interkalovaným polymérom. Vzdialenosť vrstiev vzniknutej kryštalografickej vrstevnatnej štruktúry nanokompozitu závisia od typu, rozmerov a obsahu použitého anorganického alebo organicky modifikovaného anorganického plniva phillipsilikátu a od typu polyméru. So zvýšeným obsahom (2; 4; 7,5 %) montmorillonitu v polypropyléne očkovanom maleínanhydridom klesá dĺžka (193 → 127 nm) a zväčšuje sa hrúbka (5,2 → 10,2 nm) nanočasticí v nanokompozite [7]. Očkované polárne skupiny maleínanhydridu v PP-MAH reťazcoch podmieňujú interakcie s časticami plniva difúziou polypropylénových reťazcov do priesitorov vrstevnatnej štruktúry phillipsilikátového plniva, čím sa zväčšuje vzdialenosť medzi vrstvami štruktúry phillipsilikátu.

Nanokompozity s prídavkom komerčného maleínanhydridu (MAH) vytvárajú usporiadanejšiu štruktúru a vytvárajú exfoliované vrstevnaté štruktúry v porovnaní s nanokompozitmi pripravenými s laboratórne modifikovaným dietyl maleatom (DEM). Je možné predpokladať, že nanokompozity s prídavkom MAH tvoria zmiešaný systém exfoliovaného a interkalovaného stavu štruktúry s dezorientáciou vrstiev okolo 200 nm

a malými agregátmi častíc plniva. Nanokompozity s DEM sú menej usporiadane, ale s uzavretejšou štruktúrou interkalovaných vrstiev plniva [4].

Z meraní pomocou POM a Hv-SALS je možné konštatovať, že polypropylén modifikovaný PP-MAH kryštalizuje vo forme sferolitov, ktoré sú zložené zo skladaných lamiel zväčšujúcich sa hlavne v tangenciálnom smere s relatívne vysokým stupňom usporiadania. Po pridani organosilikátového plniva k polypropylénu sa tvorí systém zo skladaných lamiel o menšej dĺžke, s nižšou hustotou a s nízkym stupňom usporiadania. Pokles hustoty skladaných lamiel môže byť spôsobený znížením schopnosti kryštalizácie polypropylénu. Zníženie schopnosti kryštalizácie polypropylénu sa vysvetluje separáciou reťazcov polypropylénu časticami plniva [7]. Takýto spôsob kryštalizácie polypropylénu môže viesť až k tvorbe α -modifikácie.

1.1.1. Hodnotenie morfologickej štruktúry nanokompozitných materiálov RTG metódami

Na sledovanie morfologickej štruktúry polymérov, vláken a v súčasnej dobe aj nanokompozitov sú najviac používané RTG metódy. RTG metódy so širokouhlovým i malouhlovým rozptylom umožňujú hodnotiť typ kryštalickej modifikácie, veľkosť základnej bunky, kryštalický podiel polymérnych materiálov a pod. Preto sú RTG metódy jednými zo základných metód pre získanie dostatočne exaktných predstáv o štruktúre nových polymérnych nanokompozitov plnených aditívmi o veľmi malých rozmeroch [1, 2, 4–6, 8–11].

Hodnotenie morfológie exfoliovaných nanokompozitov pripravovaných z vodnej suspenzie poukázali na tvorbu agregátov, ktoré vznikajú z dvoch a viacerých častíc spôsobom koagulácie a flokulácie. Koagulácia spôsobuje orientáciu agregátov plocha-plocha (face-face) a flokulácia uprednostňuje tvorbu orientácie častíc vo forme hrana-plocha (edge-face) a hrana-hrana (edge-edge). Spôsob aggregácie vede k heterogénnym zmenám distribúcie phillosilikátových častíc a spôsobuje množstvo interakcií medzi nimi [12–16]. Výsledky merania pomocou optického mikroskopu a TEM polyamido-imidových fólií potvrdili výskyt aglomerátov rôznych veľkostí. Priemerná veľkosť aglomerátov sa zvyšuje so zvyšovaním koncentrácie phillosilikátových častíc v kompozite.

Montmorillonit (MMT) tvorí kryštalickú vrstevnatú modifikáciu so vzdialenosťou vrstiev 10 Å. Organicky upravený MMT kryštalizuje vo vrstvách s rozdielnou vzdialenosťou vrstiev 12 Å pri 7,1° a 25 Å pri 3,5° na difrakčnom zázname. Prítomnosť pík na difrakčnom zázname určuje charakter morfologickej štruktúry nanokompozitov. Ak absentujú píky na difrakčnom zázname, jedná sa o vznik nanokompozitu s exfoliovanou štruktúrou a ak sa píky na difrakčnom zázname nachádzajú, vzniká nanokompozit s interkalovanou štruktúrou. Vzorka s obsahom 1,0 % phillosilikátových častíc tvorí disperziu s exfoliovanou štruktúrou, pretože neob-

sahuje na difrakčnom zázname žiadny pík. Vzorky s obsahom 1,5–2,5 % phillosilikátových častíc obsahujú výrazné píky na difrakčných záznamoch a tým potvrdzujú vznik dipserzie s interkalovanou štruktúrou. Čo je treba zdôrazniť, je zvýšenie vzdialenosťi medzi vrstvami nanokompozitov o rôznom obsahu MMT oproti čistému MMT. Pri 3 % koncentrácií phillosilikátových častíc v systéme nedochádza ani k exfoliacii ani k interkalácii. Predpokladá sa tvorba nemiešateľného makrosystému. V disperziach s exfoliovanou štruktúrou (pri veľmi nízkej koncentrácií phillosilikátových častíc) medzi polymérom a časticami MMT nie sú van der Waalsove sily, čo je výsledkom úplnej deštrukcie vrstevnej štruktúry MMT. V disperziach s interkalovanou štruktúrou van der Waalsove sily dominujú medzi časticami polyméru a plniva a zachováva sa aj pôvodná kryštalická štruktúra MMT. Kritickou hranicou pre tvorbu interkalovanej štruktúry je 1,5–2,0% koncentrácia phillosilikátových častíc v polyméri [2].

Röntgenografické hodnotenie nanokompozitov s komerčným (maleínanhidridom MAH) i laboratórne modifikovaným (dietyl maleatom DEM) plnivom potvrdilo vznik vrstevnej štruktúry takýchto nanokompozitov. Rozdielne sú len vzdialenosťi vrstevnej štruktúry nanokompozitov s MAH a DEM plnivom. Anorganické i organický modifikované plnivá používané pri príprave nanokompozitov kryštalizujú v rovnakých vrstevnatých kryštalografických štruktúrach, ale s rozdielnymi vzdialosťami vrstiev. Po pridani týchto plní do polypropylénu a pridaním ešte ďalšej zložky kompatibilizátora sa tieto rozdiely ešte viac prejavia. Vzdialenosť medzi vrstvami anorganického plniva v nanokompozite sa zväčší interkaláciou plniva do polypropylénu. Zväčšenie vzdialenosťi vrstiev ako aj väčšia nerovnomernosť vrstevnej štruktúry nanokompozitu sa prejavila pri použití laboratórne pripraveného kompatibilizátora PP-g-DEM. Zreteľnejšie píky na röntgenografickej difrakcii boli získané pre nanokompozity plnené komerčným typom anorganického plniva I30.TC s prídavkom PPgMAH ako aj s prídavkom PPgDEM [4].

Podobná štruktúra vzniká aj pri sledovaní polypropylénu očkovaného maleín anhydridom a plneného montmorillonitom [1]. Bola potvrdená vrstevnatá mikroštruktúra nanokompozitov plnených montmorillonitom. Porovnaním štruktúry plniva a nanokompozitu je možné konštatovať, že vrstevnatá štruktúra plniva je zachovaná v dispergovanej forme plniva v matrici, ale sa zväčsili vzdialenosťi medzi vrstvami vplyvom interkalovaného očkovaného polypropylénu maleínahydridom. Dispergovaný stav plniva bol potvrdený aj hodnotením TEM. Častice plniva tvoria vrstevnatú štruktúru rozdispergovanú v matrici polypropylénu, čo zodpovedá interkalovanej štruktúre [1].

Analýzy malouhlovej a širokouhlovej difrakcie ukázali, že polyamid 6 kryštalizuje v α -modifikácii ako najstabilnejšej modifikácií. Kryštalografická γ -modifikácia polyamidu 6 sa vyskytuje len veľmi zriedkavo pri veľmi

špecifických podmienkach chladenia. Je veľmi nestála a prechádza na stabilnú α -modifikáciu. To isté platí aj pre kryštalizáciu kopolymérov a zmesí kopolymérov s amorfím polymérom. Pri hodnotení kryštalografických charakteristik kopolymérov PA6/PA6,6 v porovnaní s PA6 je možné skonštatovať, že stupeň kryštalinity kopolymérov je veľmi nízky a k pomalému zvýšeniu kryštalizácie dochádza len v počiatočných fázach kryštalizácie. V počiatočných fázach kryštalizácie kopolymeru dochádza aj k poklesu veličín charakterizujúcich lamelárnu štruktúru kopolymérov v porovnaní s veličinami charakterizujúcimi lamelárnu štruktúru homopolyméru PA6. V protiklade s tým je chovanie sa amorfnej časti kopolymérov, ktorá nevykazuje veľké rozdiely v porovnaní s homopolymérom [9].

1.1.2. Hodnotenie kryštalizácie nanokompozitných materiálov

Chovanie sa polymérov pri izotermickej a neizotermickej kryštalizácii sa najčastejšie sleduje pomocou termických metód DSC, DTA, DMSC. Izotermická kryštalizácia je z hľadiska merania a matematického hodnotenia jednoduchšia, ale nedáva nám dostatočný popis procesu kryštalizácie polymérov. Neizotermický spôsob merania a matematického hodnotenia je zložitejší, ale dáva lepší popis daného procesu prípravy polymérov, vláken a v súčasnej dobe aj nanokompozitov.

Spôsob a hodnotenie izotermickej kryštalizácie bol sledovaný pre čistý polyamid 6 (PA6) ako homopolymér s rôznou molekulovou hmotnosťou a pre systémy kopolymérov polyamid 6/polyamid 6,6 (PA6/PA6,6) v pomerre 90/10 a 85/15 a pre zmesi kopolyamidov (PA6/PA6,6 85/15) s amorfím polymérom (PA6am) (70/30) [9].

Z teórie je známe, že na kinetiku kryštalizácie homopolymérov vplyva veľa parametrov, ako sú molekulová hmotnosť, množstvo a typ koncových skupín ako aj história prípravy a podmienky spracovania polyméru. Všetky charakteristiky kryštalickej štruktúry závisia aj od rýchlosťi chladenia, čo súvisí s nukleáciou a rastom kryštalítov.

Pri porovnaní kinetiky kryštalizácie homopolyméru a kopolymérov (PA6 a PA6/PA6,6) je možné konštatovať, že kopolyméry pri nižšej teplote kryštalizujú rýchlejšie ako homopolyméry, čo súvisí s rýchlejšou kryštalizáciou segmentov PA6,6 ako PA6 pri danej teplote. Ich prítomnosťou sa zvýši i nukleácia a rýchlosť kryštalizácie PA6 segmentov v kopolyméroch v porovnaní so segmentami PA6 v homopolyméri. Kryštality, ktoré vznikajú pri kryštalizácii kopolymérov, sú neusporiadanejšie ako kryštality vznikajúce v homopolyméroch. V kopolyméroch PA6/PA6,6 sa netvoria eutektické kryštality, ale kryštality PA6,6 sú vyučované z lamelárnej kryštalickej oblasti PA6 a kryštalizujú rovnomerne rozdispergovane v amorfnej oblasti PA6.

Miešateľnosť aromatických a alifatických polyamidov bola zohľadnená pri štúdiu zmesí kopolymérov PA6/PA6,6 s amorfím nekryštalickým polyamidom. Vplyv

amorfného polyamidu (PA6am) na kinetiku kryštalizácie zmesi nemá jednoznačný charakter. Pri nižších teplotách kryštalizácie prípadok amorfného polyamidu znižuje rýchlosť kryštalizácie, ktorá je porovnatelná s rýchlosťou kryštalizácie kopolymérov. Pri vyšších teplotách kryštalizácie amorfny polyamid zrýchluje kryštalizačný proces týchto zmesí ako aj ich stupeň kryštalinity. Kryštalačný proces zmesí je možné popísat Turbull-Fischerovým vzťahom:

$$\ln G = \ln G_0 - (\Delta E^*/kT_c) - (\Delta F^*/kT_c) \quad (1)$$

kde G je rýchlosť rastu sférolitov, G_0 je preexponenciálny faktor, k je Boltzmanova konštantá, T_c je teplota kryštalizácie, ΔE^* je voľná energia aktivácie prechodu segmentov reťazcov z taveniny do kryštalickej fázy, ΔF^* je voľná energia tvorby nukleí kritickej veľkosti. Pri vyšších teplotách izotermickej kryštalizácie, keď sa T_c blíži k T_m , určujúcim faktorom rýchlosťi kryštalizácie je člen rovnice $(-\Delta F^*/kT_c)$, ktorý zodpovedá za rýchlosť tvorby nukleačných centier. Nekryštalizujúci amorfny polyamid vyučuje častice kryštalizujúceho polyamidu, ktoré podporujú nukleáciu. Dochádza ku konformačnému preskupovaniu kryštalizujúcich segmentov na lokálnej úrovni a tým aj k zvýšeniu rýchlosťi tvorby kryštalítov. Pri nižších teplotách izotermickej kryštalizácie, keď T_c je veľmi vzdialená od T_m , určujúcim faktorom kryštalačného chovania je faktor $(-\Delta E^*/kT_c)$ z rovnice (1) zodpovedajúci za rýchlosť kryštalizácie. Amorfny polyamid, ktorého T_g je okolo 120 °C, bráni difúzii reťazcov PA6, čiže ich kryštalizáciu a tým predĺžuje čas kryštalizácie, čím znižuje rýchlosť kryštalizácie. Predĺženie času kryštalizácie je možné potvrdiť aj zväčšením hrúbky lamiel a dlhou períodou kryštalizácie. Amorfna časť kryštalických polyamidov PA6/PA6,6 v zmesi sa prídavkom amorfného polyamidu nemení. Amorfny polyamid je vtláčaný do lamelárnych oblastí amorfnej časti zmesi tvorenej reťazcami PA6/PA6,6 a tvorí s nimi jednotnú amorfnu oblasť zmesi. Prídavkom amorfného polyamidu klesne teplota kryštalizácie týchto zmesí, zväčší sa aj ich lamelárna kryštalická vrstva a klesá aj kryštalinita zmesi.

Výsledky práce je možné zhrnúť do niekolkých bodov:

- podmienky prípravy ovplyvňujú rýchlosť kryštalizácie homopolymérov (PA6), kopolymérov (PA6/PA6,6) a zmesi homopoléru/kopolyméru/amorfného (PA6/PA6,6/PA6am) polyméru
- laktam ako monomér pôsobí v homopolyméri ako plastifikátor, bráni rastu kryštalítov a znižuje kinetiku kryštalizácie
- kinetika kryštalizácie je viac spomaľovaná v komonoméroch ako v zmesiach homopoléru/kopolyméru/amorfného polyméru [9].

Štúdium neizotermickej kryštalizácie, aj keď sa jedná o oveľa zložitejší proces hodnotenia, dáva podstatne viac informácií o kryštalizácii čistých polymérov ako aj polymérnych zmesí. Polypropylén je typický semi-kryštalický polymér, ktorého stavebné jednotky nano-

kompozitu s anorganickým plnivom sa pohybujú v rozmeroch od nm do μm . Hrúbka phillošilikátových vrstiev odpovedá nm, rozmery sferolitov polypropylénu je možné charakterizovať v μm . Termické vlastnosti nanokompozitov, t. j. kryštalačný proces matice závisia od mikroštruktúry MMT a jeho vplyvu na kryštalačiu matrice [1].

Pomocou DSC sa sledoval vplyv plniva na termické vlastnosti nanokompozitu – na rýchlosť chladenia, teplotu kryštalačie a pod. Boli vyhodnotené teploty kryštalačie pri rôznej rýchlosťi chladenia pre čistý PP-g-MAH a nanokompozit. Z nameraných výsledkov vyplýva, že teploty kryštalačie klesajú so zvyšovaním rýchlosťi chladenia pre čistý PP-g-MAH i nanokompozit. Pri porovnaní PP-g-MAH a nanokompozitu je zrejmé, že teploty kryštalačie oboch materiálov pri rovnakých rýchlosťach chladenia sú rozdielne a nanokompozit kryštalačuje pri vyšších teplotách.

Na ďalšie vyhodnotenie procesu neizotermickej kryštalačie boli použité vzťahy:

1. Avramiho rovnica
2. Kissingerova rovnica
3. Dobrevovej metóda

Vyhodnotením kinetických parametrov n , K kryštalačie pomocou závislosti $\log[-\ln 1-X(t)] = n \cdot \log t + \log K$ pre čistý PP-g-MAH a nanokompozit bolo zistené, že Avramiho exponent n nadobúda hodnoty blízke hodnote 2,5 pre oba materiály. Na základe hodnotenia procesu neizotermickej kryštalačie pomocou Avramiho rovnice je možné konštatovať, že rýchlosť chladenia a častice plniva nemajú vplyv na kinetické parametre kryštalačie.

Na lepšie zhodnotenie ako aj na porovnanie procesu kryštalačie čistého PP-g-MAH a nanokompozitu bola použitá aj Kissingerova teória určenia aktivačnej energie prechodu makromolekulových segmentov k povrchu rastu kryštalitov ΔE , pomocou vzťahu:

$$D[\ln(\Phi/T^2 p)]/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (2)$$

Aktivačná energia pre PP-g-MAH je 162,0 kJ/mol a pre nanokompozit je 193,2 kJ/mol. Častice plniva zvyšujú viskozitu taveniny a zabraňujú aj pohybu polymérnych reťazcov a preto na vytvorenie kryštalickej štruktúry nanokompozitu je potrebné väčšie množstvo energie. I napriek zvýšenej hodnote aktivačnej energie pri kryštalačii nanokompozitu prítomnosť častic plniva zvyšuje rýchlosť kryštalačie, čo potvrdili výsledky merania DSC.

Na vyhodnotenie nukleačnej aktivity plniva bola použitá aj metóda Dobrevovej pomocou vzťahu:

$$\log \Phi \approx \text{konšt} - B_s/2,3\Delta T_p^2 \quad (3)$$

Veličina B sa vypočíta zo vzťahu

$$B = \omega \sigma^3 V_m^2 / 3k \cdot T_m \cdot \Delta S_m \cdot n \quad (4)$$

kde V_m je molárny objem kryštalickej fázy, ΔS_m je entropia tavenia, k je Boltzmanova konštanta, σ je speci-

fická povrchová energia, ω je geometrický faktor. Aktivačná schopnosť častic plniva v nanokompozite je definovaná ako pomer prác potrebných pri tvorbe trojzerných kryštalitov polyméru s a bez plniva. Ak je častica extrémne aktívna pri nukleačii, potom ϵ sa rovná nule. Pre absolútne inertné časticie sa ϵ rovná jednej. Ak práca je rovná súčinu $n \cdot T_m \cdot B$, pričom n je Avramiho konštanta, ktorú je možné určiť z DSC meraním a je približne konštantná pre polypropylén očkovaný MAH i pre polypropylén plnený MMT, potom aktivačná schopnosť častic plniva je možné určiť z pomeru smernic závislosti $\log \phi = f(1/T^2)$ s plnivom a bez plniva.

Po matematickom zhodnotení nameraných výsledkov je možné konštatovať, že pomer smernic vyššie uvedenej závislosti resp. aktivačná schopnosť častic plniva je rovná 0,84, čo charakterizuje plnivo ako nukleačné činidlo. Phillosilikátové vrstvičky plniva sú aktívnymi zložkami heterogénej nukleačie. Voľná energia počiatočnej nukleačie klesá vplyvom prítomnosti aktívnych zložiek plniva. Aktívnymi zložkami nukleačie môžu byť aj maleinanhydridové skupiny na polypropylénovom reťazci, ktorých aktivačná schopnosť je vždy podstatne nižšia ako aktivačná schopnosť častic plniva [1].

Na základe prítomnosti píkov na termogramoch získaných pri prvom ohrevu z DSC meraní bol konštatovaný únik prchavých zložiek tak z čistého MMT ako aj z čistého PAI a zmesí. Na termogramoch získaných z druhého ohrevu sa už píky nenachádzajú. Predpokladala sa aj prítomnosť dvoch zlomov na termogramoch z druhého ohrevu pre vzorky s plnivom MMT, čo by malo zodpovedať dvom teplotám T_g pre plnené polyméry [18–19]. Dva zlomy na termogramoch pre vzorky plnené MMT neboli namerané. To môže byť spôsobené rovnakými relaxačnými časmi pre polymér i plnivo (veľmi málo pravdepodobné) alebo malou citlivosťou DSC metódy k týmto zmenám.

Určenie tvorby disperzie s exfoliovanou alebo interkalovanou štruktúrou pomocou meraní DSC alebo TGA je možné na základe hodnotenia špecifického tepla. Pri tvorbe disperzie s exfoliovanou štruktúrou sú zmeny špecifického tepla veľmi malé oproti čistému PAI. Oveľa väčšie sú zmeny špecifického tepla pri vzorkách s koncentráciou vyššou ako 1,5 % MMT, čiže u vzoriek s tvorbou interkalovanej štruktúry. Vzorky s koncentráciou 1,5 a 2,0 % MMT, u ktorých sa tvorí interkalovaná štruktúra, majú aj nižšiu schopnosť degradácie. To je spôsobené zvýšením interakcií medzi polymérmi reťazcami a skupinami MMT. Pri disperziách s exfoliovanou štruktúrou interakcie medzi polymérom a MMT sú malé alebo žiadne a tým aj schopnosť degradácie týchto materiálov je vyššia [2].

1.2 Mechanickofyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov

Konečné vlastnosti nanokompozitu závisia od typu anorganického plniva, od distribúcie jeho nanorozme-

rov, od homogenity distribúcie nanočastíc v polyméri a od termodynamických interakcií medzi časticami nanoplniva a polyméru resp. kompatibilizátora.

Mechanické vlastnosti – tvrdosť – polymérov plnených MMT sú podstatne vyššie ako čistého PAI. Najvyššie hodnoty boli dosiahnuté pri koncentrácií 1 % MMT. Najvyššia tvrdosť pri 1% koncentrácií MMT môže byť spôsobená tým, že malé množstvo MMT v matrici je najlepšie rozdispergovane a umožní najlepšie prepletenie reťazcov polyméru s plnivom a tým PAI vytvrdne. Po zvýšení koncentrácie MMT nad 1 % nastáva mierny pokles tvrdosti daného systému, ale nie drastický. Polymérnym reťazcom PAI, ktoré sú penetrované do štruktúry MMT, je zabránené stvrdniť do tejnej miery ako pri 1% MMT [2].

Porovnaním Youngových modulov nanokompozitov s prídavkom PPgMAH a PPgDEM je možné konštataovať, že nižšie hodnoty sa dosiahli pri použití kompatibilizátora DEM. Kompatibilizátor DEM má otvorenejšiu štruktúru ako MAH a dipólový moment DEM môže poklesnúť až na nulu, čím umožní zmenu konformácie reťazcov PAI. Zmena konformácie reťazcov spôsobí aj zníženie Youngových modulov. MAH má niekolkonásobne členitejšiu a tuhšiu molekulu s permanentným dipólovým momentom, čo umožňuje polárnejšie interakcie s polárnymi philosilikátovými časticami v porovnaní s DEM kompatibilizátorom. MAH môže tvoriť aj imidové väzby s oktadecylamínovými kationmi častic plniva. MAH ako komerčný výrobok má vyššiu čistotu a zároveň vyššiu homogenitu častíc. Nižšia čistota i homogenita laboratórne pripraveného DEM umožňuje tvorbu agregátov flokulovanie jednotlivých častíc plniva do väčších celkov. Agregáty iniciujú trhliny matrice a tým spôsobujú zníženie mechanickofyzikálnych vlastností polypropylénu s prídavkom kompatibilizátora PPgDEM. Pevnosť polypropylénu závisí od typu očkovanej kompatibilizátora a jeho obsahu ako aj od typu a obsahu anorganického plniva. Vzorky s obsahom PPgMAH majú vyššiu pevnosť ako vzorky s PPgDEM. Pevnosť nanokompozitov s použitím oboch kompatibilizátorov klesá so zvyšovaním koncentrácie anorganického plniva. Rázová pevnosť so zvyšovaním obsahu očkovanej polypropylénu klesá. Väčšia variabilita zmien mechanickofyzikálnych vlastností sa prejavila pri použití polárnejšieho očkovanej kompatibilizátora PPgMAH [4].

Zlepšenie elastických vlastností bolo sledované u nanokompozitu pripraveného z polypropylénu a SiO₂-g-PS ako plniva očkovanej polystyrénom [17].

V prvej fáze bolo pripravené očkované plnivo SiO₂ polystyrénom pomocou polymerizácie monomeru styrénu. V ďalšej fáze bolo zmixované očkované plnivo s polypropylénom v jednozávitovkovom extrúderi pri 200 °C. Vzorky boli podrobene mechanickým pevnostným skúškam, kde sa získali napäťovo-deformačné krivky, ktoré boli využité na stanovenie energie spotrebovanej pri danej skúške.

Interakcie medzi zložkami kompozitu plnivo-polymer-kompatibilizátor určujú účinnosť napäťových prechodov pri pevnostných skúškach ako aj rozsah deformácie matrice. V konečnej fáze určujú vlastne mechanickofyzikálne vlastnosti kompozitu. Z toho dôvodu je potrebné aj sledovanie vplyvu obsahu jednotlivých zložiek kompozitu na mechanickofyzikálne vlastnosti.

K zníženiu pevnosti a tažnosti môže dôjsť vplyvom zoslabenia medzifázovej adhézie medzi zložkami kompozitu. Pevnosť kompozitov plnených očkovaným PP-g-SiO₂ sa zvýšila rapídne už pri jeho nízkej koncentrácií a ďalšie zvýšenie koncentrácie plniva už nespôsobilo výrazné zvýšenie pevnosti. Ak väzba medzi plnivom a matricou je dostatočne pevná, pevnosť kompozitu σ_{yc} môže byť až 1,33-násobkom pevnosti pôvodného polyméru σ_{ym} :

$$\sigma_{yd}/\sigma_{ym} = 1 + 0,33 \cdot F(c) \cdot V_f^2 \quad (0 < F(c) \cdot V_f^2 \leq 1) \quad (5)$$

$$\sigma_{yd}/\sigma_{ym} = 1,33[1 < F(c) \cdot V_f^2] \quad (6)$$

kde V_f je objemový zlomok častíc plniva a $F(c)$ je podiel celkovej plochy k ploche častíc zapojených do interakcií s polymérom. V prípade, ak koncentrácia napäťia okolo častíc plniva presiahne hodnotu $F(c)$, šmyková poddajnosť častíc sa rovná šmykovej poddajnosti matrice. Dochádza k dissipácii energie pri deformácii kompozitu vplyvom dispergovaných častíc plniva. Najideálnejšia deformácia kompozitu s dissipačným procesom napäťia nastáva pri obsahu 0,65 % plniva v kompozite, kedy dochádza k „perfektnej“ adhézii polypropylénu s očkovaným plnivom SiO₂-g-PS. I napriek potvrdeniu teoretických predpokladov, pevnosť daného materiálu sa zvýšila len na úroveň 1,15-násobku pevnosti pôvodného polyméru. Nedosiahnutie teoretickej hodnoty pevnosti bolo vysvetlené malou tažnosťou matrice polyméru.

Ked sa predpokladá, že $F(c)$ charakterizuje podiel zvýšenia častíc plniva zapojených do interakcií pri deformácii systému, potom častice plniva vo všeobecnosti majú charakter výstuže v nanokompozite. Vyššie hodnoty $F(c)$ fakticky indikujú pevnnejšie medzifázové interakcie. To tiež nepriamo potvrzuje väčšiu odolnosť kompozitu voči deformácii za tepla, čiže znižuje zráženosť nanokompozitov vplyvom nanočastíc [17].

Publikovaný príspevok vznikol za finančnej podpory projektov APVT 20-010102 a VEGA A26 FCHPT STU.

Literatúra

- [1] J. Li., et al.: Polymer testing 22, 217–223 (2003)
- [2] A. Ranade, N. A. DSYMBOL 162 „Symbol“ 12051Souza, B. Gnade, Polymer 43, 3759–3766 (2002)
- [3] M.A.Lopez-Manchado, M. Arroyo, Polymer 40, 487–495 1999
- [4] D. Garcia-Lopez, et all., European Polymer Journal, 2003, in press

- [5] J.-Ch. Huang, Z. Zhu, J. Yin, X. Qian, Y.-Y. Sun, *Polymer* 42, 873–877 (2001)
- [6] X. Liu, Q. Wu, *Polymer* 42, 10013–10019 (2001)
- [7] P. H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, *Polymer* 42, 9633–9640 (2001)
- [8] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Waller, K. Friedrich, *Polymer* 42, 167–183 (2001)
- [9] N. S. Murthy, et all., *Polymer* 43, 4905–4913 (2002)
- [10] X. Liu, Q. Wu, *European Polymer Journal* 38, 1383–1389 (2002)
- [11] X. Liu, Q. Wu, L. A. Berglund, *Polymer* 43, 4967–4972 (2002)
- [12] Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, *J. Mater. Sci. Lett.* 12, 889 (1993)
- [13] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8(5), 1185 (1993)
- [14] Y. Kurokawa, H. Yasuda, M. Kashiwagi, A. Oyo, *J. Mater. Sci. Lett.* 16, 1670 (1997)
- [15] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.* 31, 2493 (1993)
- [16] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8(5), 1179 (1993)
- [17] Min Zhi Rong, et all., *Polymer* 42, 3301–3304 (2001)
- [18] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8(5), 1174 (1993)
- [19] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci.* 31, 983 (1993)

SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC

Katedry vlákien a textilu FCHPT STU vBratislave

v šk. r. 2002/2003

Bc. Michaela Girmanová

Vplyv makromorfologickej štruktúry textílií na ich biofyzikálne vlastnosti.

Cieľom diplomovej práce je posúdiť vplyv makromorfologickej štruktúry dvojzložkových a trojzložkových zmesných textílií na ich biofyzikálne vlastnosti.

Textílie s prevažujúcim podielom PP vlákien a doplnujúcim podielom prírodných vlákien sú určené do odevu. Z tohto dôvodu sa hodnotia vlastnosti, ktoré sú s biofyzikálnymi a komfortnými vlastnosťami textílií pri nosení, ako sú prieplustnosť vodnej par, prieplustnosť vzduchu, prieplustnosť tepla za sucha a vlhka, stlačiteľnosť a trenie. Vzhľadom na rôznu makromorfologickú štruktúru danú zložením textílie z rôznych vlákien sú biofyzikálne vlastnosti rozdielne. Komplexným hodnotením sa zistilo, že zloženie textílie z troch zložiek je vhodné; podiel lycry v textílii pri komplexnom hodnotení je menej vhodný z hľadiska fiziologie a komfortu pri nosení.

The influence of macromorphological structure of textiles on their biophysical properties.

The goal of the work is to evaluate the influence of macromorphological structure of blended textiles of two and three components to their biophysical properties.

The textiles with prevailing PP fibre portion and a portion of natural fibres are designed for clothes. That is the reason why we measured the properties that correspond with biophysical and comfort properties of textiles while wearing such as water vapor permeability, air permeability, heat permeability in wet and dry conditions, compressiveness and friction coefficient.

Regarding the different macromorphological structure given by the composition of different fibres the biophysical properties differ.

The complex evaluation has shown that the composition of textile of three components is convenient; the lycra portion is less convenient from physiological and comfort point of view while wearing.

Bc. Janka Kukulčová

Kinetika farbenia modifikovaných polypropylénových vlákien

Diplomová práca bola zameraná na hodnotenie kinetiky farbenia modifikovaných polypropylénových vlákien disperznými farbivami Terasil Rosa 2GLA a Terasil Blau 3RL vytahovacím postupom.

Kinetika farbenia bola hodnotená na základe sledovania úbytku farbiva z kúpeľa v závislosti od času farbenia pri piatich teplotách pre každú z troch vzoriek

modifikovaných polypropylénových vlákien. Získané experimentálne závislosti pre hodnotenie kinetiky farbenia boli spracované matematicky pomocou niekolkých modelov. Z výsledkov matematického spracovania je možné konštatovať, že najvodorejším modelom pre popis kinetiky farbenia modifikovaných polypropylénových vlákien disperznými farbivami je model Pattersonov resp. Vickerstaffov. Podľa určených najvhodnejších modelov boli d'alej vypočítané difúzne koeficienty a aktivačná energia farbenia modifikovaných polypropylénových vlákien disperznými farbivami vytahovacím postupom.

Zo získaných výsledkov diplomovej práce vyplýva, že najlepšie podmienky pre farbenie modifikovaných polypropylénových vlákien disperznými farbivami vytahovacím postupom sú vyššie teploty (okolo 100 °C) a dlhšie časy farbenia (viac ako 30 min).

Kinetics of dyeing of the modified polypropylene fibres

Diploma work was focused to the evaluation of kinetics of modified polypropylene fibres by exhaustion method with disperse dyes Terasil Rosa GLA and Terasil Blau 3RL.

Kinetics of dyeing was evaluated by determination of dyestuff loss in the dyeing bath as a dependence of dyeing time at 5 levels of temperature and 3 samples of modified polypropylene fibres. Obtained experimental dependences were processed mathematically using several models. Results prove that for description of dyeing kinetics the best model is that of Patterson and Vickerstaff respectively. From these models diffusion coefficients and energy of dyeing activation were calculated.

From obtained results it follows that the higher temperatures (about 100 °C) and longer time of dyeing (more than 30 min) are the best conditions for exhaustion dyeing of modified polypropylene fibres with disperse dyes.

Bc. Zuzana Martíšková

Koncentrované disperzie pre pigmentáciu polyesterových vlákien

Diplomová práca bola zameraná na hodnotenie spracovateľnosti čiernych koncentrátov na báze PET a PBT v rôznom pomere pri farbení PET vlákien v hmote a na vplyv technológie farbenia v hmote na niektoré základné vlastnosti vlákien. Spracovateľnosť koncentrátov sa hodnotila na základe ich reologických vlastností a miešateľnosti so základným polymérom pri príprave vlákien. Miešateľnosť sa posudzovala na základe rovnomennosti štruktúry a geometrie pripravených vlákien. Boli využité merania mechanických vlastností vlákien

(pevnosť a ľažnosť), mikroskopické merania (priemer vláken) a ich štatistické zhodnotenie.

Concentrated dispersions for pigmentation of polyester fibres

Diploma work was focused to the evaluation of black concentrates processability using PET and PBT in different relationships during mass pigmenting of PET fibres. Influence of dyeing technology on basic fibre properties was examined as well. Processability of concentrates was evaluated by rheological behavior and miscibility with basic polymer during preparation of fibres. Miscibility was determined by evenness of structure and geometry of prepared fibres. Mechanical properties (tensile strength and elongation at break), microscopic measurements (diameter of fibres) and their statistical evaluations were evaluated as well.

Bc. Andrej Rusnák

Polymérne zmesi na báze polyesterov ako aditíva pre modifikáciu vláken

Cieľom diplomovej práce bolo zhodnotenie vplyvu vybraných vlastností polymérových zložiek PET a PBT na nadmolekulovú štruktúru a niektoré základné vlastnosti zmesných PET/PBT vláken. Skúmala sa tiež možnosť použitia zmesi PET/PBT ako polymérneho aditíva pre modifikáciu polypropylénových vláken. V práci sa študovali reologické a termické vlastnosti polymérnych zmesí PET/PBT a zmesných PET/PBT vláken. Boli zhodnoteňné základné mechanicko-fyzikálne vlastnosti zmesných vláken a našli sa závislosti medzi kompatibilitou zložiek a rovnomernosťou štruktúry zmesných vláken.

Polymer blends on the base of polyesters as additives for modification of fibres

The diploma work was aimed at the evaluation of influence of some properties of polymer components PET and PBT on the supermolecular structure and basic properties of blend PET/PBT fibres as well. The possibility of application of PET/PBT blends as polymeric additive for modification of polypropylene fibres was investigated. Further the rheological and thermal properties of PET/PBT blends and fibres were studied. Basic mechanical-physical properties of blend fibres were evaluated and dependances between compatibility and evenness of blended fibre structure were found.

Bc. Radovan Radovčič

Chemická a fyzikálna modifikácia polyamidu 6 pre vláka s vyššími úžitkovými vlastnosťami

Hlavným cieľom diplomovej práce bola príprava kopolyamidov z ϵ -kaprolaktámu, kyseliny adipovej a dietyléntriamínu dvojakým spôsobom :

- zo samostatných zložiek
- z ϵ -kaprolaktámu a nylonovej soli druhých dvoch zložiek a porovnanie vlastností týchto dvoch typov kopolyamidov

Druhá časť práce bola venovaná príprave zmesných PA 6 vláken modifikovaných s 10, 20, 30, a 50% hm. kopolyamidov a stanoveniu vlastností zmesných vláken.

Chemical and physical modification of PA 6 for fibres with better end-use properties

The main aim of diploma work was to prepare copolyamides from ϵ -caprolactam, adipic acid and diethylenetriamine by two ways:

- from independent components
- from ϵ -caprolactam and nylon salt of two others components and to compare properties of these two types of copolyamides.

The second part of this work was devoted to the preparation of blended Pa 6 fibres modified with 10, 20, 30 and 50 wt.% of copolyamides and to the investigation of blend fibres properties.

Bc. Jana Čarná

Vplyv kompatibilizátora na vlastnosti nanokompozitných vláken

Práca bola venovaná príprave nových typov vláken založených na báze komerčných typov vláknovorných polymérov s využitím anorganických plnív. Vlákna pozostávali z matice izotaktického polypropylénu, ktorá obsahovala rôzne koncentrácie plniva Nanofil a kompatibilizátora – polypropylénu očkovaného maleínanhydridom (iPP-g-MA). Od pripravených nanokompozitných vláken sa očakávala zmena mechanicko-fyzikálnych a úžitkových vlastností. Sledovali sa mechanické vlastnosti (pevnosť a ľažnosť), sorpcia vody a toluénu v nanokompozitných vláknach a ich elektrostatický potenciál.

Výsledky hodnotení vlastností potvrdili významný vplyv častic a kompatibilizátora na štruktúru, morfológiu, mechanické, sorpcné a iné vlastnosti polypropylénových vláken. Taktiež sa potvrdili dobré kompatibilizačné účinky iPP-g-MA.

Influence of compatibilizer on properties of nanocomposite fibres

The aim of the thesis was preparation of new types fibres based on the commercial types of fibre-forming polymers using inorganic particles. The fibres consist of matrix from isotactic polypropylene which contains different concentrations of filler Nanofil and compatibilizer isotactic polypropylene grafted maleic-anhydrid (iPP-g-MA). From prepared nanocomposite fibres a change of mechanical-physical properties and end-use properties were expected. The mechanical properties (tensile strength and elongation), sorption of water and toluene in prepared nanocomposite fibres and their electrostatic potential were studied.

The evaluation of measured properties confirm remarkable influence of both the particles and compatibilizer on structure, morphology, mechanical and end-use properties of polypropylene fibres. Also a good compatibilisation effect of iPP-g-MA was confirmed.

3th CENTRAL EUROPEAN CONFERENCE

3rd Central European Conference o vláknotvorných polyméroch, chemických vláknach a špeciálnych textiliách sa uskutočnila v dňoch 10.–12. septembra 2003 v prímorskom stredisku v Portoroži v Slovinsku. Hlavným organizátorom konferencie bola Univerzita v Maribore.

Hlavné tématické okruhy na konferencii boli:

- Textilné vlákna
- Nové materiály
- Technické textílie
- Modifikácie vláken
- Povrchy vláken
- Inteligentné textílie
- Recyklácie
- Úpravy materiálov
- Textilná „zelená chémia“
- Skúšanie.

Prednášky boli zaradené podľa tématického zamerania do šiestich sekcií vrátane posterov.

Plenárne prednášky na konferencii mali tému:

- Modern finishing processes for surface modification
- Iontex: A cellulosic fibre for filtration and ion exchange
- Flex fatigue of PET/PEN fibers
- Some recent results of dynamic analysis of unwinding from conical packages
- Processing of polypropylene and polyester pigment concentrates for spun dyed fibres
- Characterization of polymer surface modification
- Modification of wool by pulse corona discharge and enzymes

Na konferencii bolo registrovaných vyše 80 účastníkov. Okrem domácich tu boli účastníci z Poľska, Rakúska, SRN, Francúzska, Portugalska, Grécka, Chorvátska, Maďarska, USA, Japonska, Česka a Slovenska. Celkom odznelo 30 prednášok na vysokej odbornej úrovni a s bohatou diskusiou.

Zo Slovenska boli na konferencii prítomní zástupcovia z STU-FCHPT Bratislava, VUTCH-Chemtex s.r.o. Žilina a VÚCHV a.s. Svit. Na konferencii prezentovali účastníci zo Slovenska tieto prednášky:

1. *Processing of polypropylene and polyester pigment concentrates for spun dyed*
(Prof. Ing. Anton Marcinčin, PhD.)
2. *Physiological properties of textiles*
(Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.)
3. *Copolyamides as additives for modification of polypropylene and polyamide fibres*
(Doc. Ing. Michal Krištofič, PhD.)

Okrem prednášok boli účastníci zo Slovenska aktívni v posterovej sekcií.

Ku konferencii bol vydaný Book of Abstracts v knižnej forme a Proceedings na CD-roome.

Ďalšia, v poradí 4th CEC bude v roku 2005 na TU v Liberci.

Informáciu o konferencii podáva:

Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.
STU-FCHPT Bratislava
Radlinského 9
812 37 Bratislava
anna.murarova@stuba.sk

ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

Perspektívy vývoja vlákien, priadzí a materiálov na technické účely

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 3, s. 24–29

Technické trendy sú určované požiadavkami trhov, rastúcim ekologickým správaním, požadovanými úžitkovými vlastnosťami výrobkov a požiadavkami po osobnej bezpečnosti a komforte. V úvode autor popisuje 5 alternatívnych zdrojov vlákien na pokrytie požiadaviek trhu. Podrobnejšie sa zaobrá problematikou vlákien na biopolymérnej báze a novými technológiami pradenia. Dalej popisuje najnovšie trendy v oblasti vývoja viacfunkčných povrstvených alebo laminovačných materiálov a textilných materiálov pre zdravotníctvo.

Produktívnejšia technológia zvlákňovania pod tryskou

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 3, s. 68–69

V článku je predstavená najnovšia technológia zvlákňovania pod tryskou „Perfabond“ firmy Rieter-Perfojet, ktorá ponúka niekoľko inovatívnych konceptov, čím sa stáva zariadenie výkonnejším, efektívnejším a flexibilnejším. Textilné materiály vyrobené touto technológiou sú lepšie než klasické materiály, najmä čo sa týka mechanických vlastností. Taktiež sú neobyčajne mäkké a objemné. Predpokladané možnosti ich aplikácie: hygienický priemysel, zdravotníctvo, poľnohospodárstvo atď.

Rúnové textílie z mikrovlákien do automobilov

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 3, s. 71

Nemecká firma Freudenberg Vliestoffe KG predstavila novú generáciu textilií „Evolon“ určených do automobilov, ktoré sa vyrábajú z mikrovlákien zvlákňovaných priamo z polymérov. Sú jemnejšie než klasické mikrovlákkenné materiály. Podľa slov firmy sa textílie Evolon vyznačujú vysokou rovnomernosťou pri nízkej hmotnosti, textilným vzhľadom, vysokou pevnosťou v natrhnutí, veľmi dobrou absorpciou zvuku, dobrou spracovateľnosťou, rozsiahlymi možnosťami úpravy povrchu pomocou textilných zošľachťovacích procesov. Tieto textílie sa používajú v automobiloch na dekoráciu stropov, na výrobu poťahov na sedadlá, na obloženia batožinových priestorov, taktiež ako zvukovo-izolačné rúna atď.

Optimálne filtračné výkony s vláknami na báze melaminovej živice

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 3, s. 72

Predmetom článku je vlákno Basofil na báze melaminovej živice, ktoré sa najnovšie používa aj ako filtračné médium pri filtrácii horúceho vzduchu, pretože je odolné voči vysokým teplotám. Následkom výrobných podmienok je prierez vlákien nie okrúhly, ale skôr oválny a priemer sa pohybuje od 7–24 mikrometrov. Vďaka sploštenému prierezu vlákien je preto k dispozícii väčšia separačná plocha. Rozdielné jemnosti zlepšujú zasa rozdelenie pórov, čo pri rovnakom prietokovom objeme vedie k nižšiemu tlakovému rozdielu. Toto platí aj pre vlákenné zmesi, napr. z Basofilu a metaaramidov. Dokonca filtračný výkon týchto filtrov je ešte vyšší, pretože rozdielné triboelektrické vlastnosti jednotlivých zložiek zmesí pozitívne vplývajú na filtračiu. Výrobcom uvedených vlákien je nemecká firma BASF AG.

Systémy bondcoating pre fixačné vložky

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 4, s. 10–13

Nielen v technických aplikáciách, ale aj v odevoch sa používajú textilné rúnové materiály na dosiahnutie optimálnej trvácnosti. Na príklade výroby textilných výstužných vložiek sú v článku popísané a vysvetlené systémy bondcoating: bodové spájanie pastou a dvojbodové spájanie.

Laminácia a povrstvovanie technických textílií taveninou

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 4, s. 14–16

Aplikácia taveniny (EVA, CoPA, CoPET, PUR) v textilnom priemysle nahrázza systémy na báze vody alebo rozpúšťadiel a oproti klasickým povrstvovacím a kašírovacím procesom ponúka mnoho výhod:

- proces nezaťahuje životné prostredie (bez rozpúšťadiel);
- nie sú potrebné prídavné zariadenia na spaľovanie odpadového vzduchu;
- substráty nie sú vystavené tepelnému šoku;
- nie je potrebné sušenie alebo spekanie;
- nižšia spotreba energie;
- nie je potrebná špeciálna príprava povrstvovacej hmoty;
- veľký výber lepidiel;
- jednoduchá obsluha a vysoká spoľahlivosť výroby;
- veľký výber substrátorov;
- výber bodových alebo sieťových vzorov;
- lamináty s mäkkým ohmatom a záterom.

Technológia „Cavimelt“ alebo „Caviscreen“ spočíva v nanášaní taveniny na substrát prostredníctvom ryté-

ho valca (Meltprint) alebo filmovou potlačou (Screenprint).

Rúnové textílie z mikrovlákien s textilným charakterom

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 4, s. 37–40

Firma Freudenberg Nonwovens sa snaží vyrábať také materiály (100–300g/m²), ktoré sa vyznačujú textilnými vlastnosťami, ako je dekoratívnosť, schopnosť riasenia, spracovateľnosť, „wash wear“ a sú z bikomponentných mikrovlákien (0,15dtex –1 dtex). Komfort a UV-ochrana sú vlastnosti, ktoré čoraz viac požadujú spotrebiteľia. Tieto vlastnosti sú charakteristické pre materiály „Evolon“. Vhodnou úpravou sa dosiahne požadovaný vzhľad a ohmat. Uvedené sú výsledky skúšok uskutočnených vo výskumných ústavoch v Lyone (textilno-mechanické vlastnosti) a v Hohensteine (termo-fyziologické a dermo-senzorické vlastnosti).

Zariadenia na úpravu pneumatikového kordu a technických priadzí

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 4, s. 49

V období čoraz väčšieho ekologickejho tlaku vzhľadom na šetrenie prírodných zdrojov a ochranu životného prostredia sa aj švajčiarska firma Benninger AG využíva s týmito požiadavkami a doporučuje výrobcom pneumatikového kordu a technických priadzí využívať systémy (napr. „DUAL RAM“, „FHC“, „Cord Dry“, „Cord Tec“) a prístroje, ktoré umožňujú vylepšiť energetickú bilanciu, optimalizovať technologický proces, zvýšiť kvalitu hotových výrobkov atď. Prístroje sú jednoducho zabudovateľné do jestvujúcich zariadení.

Fireblocker do odevov pre požiarnikov a ochranných pracovných odevov

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 47, 2001, č. 4, s. 50

„Vilene“ fireblocker ponúka firma Freudenberg ako bariéru pred teplom vo forme voľnej alebo v prešívanej netkanej textílii s podšívkou alebo so značkovými membránami ako bariéru pred vlhkcom. Hlavnou zložkou vlákennej zmesi fireblocker „Vilene“ je vlákno „BASFil“ na báze melamínovej živice z firmy BASF. Hydraulicky ihlované rúnové textílie z tohto materiálu sú objemné a ľahké, vyznačujú sa dobrými tepelnno-izolačnými vlastnosťami, vynikajúcou rozmerovou stabilitou a textilným ohmatom. „Vilene“ fireblocker je vhodný do ochranných odevov pre požiarnikov (ochrana pred vlhkcom, teplom a tepelným stresom). Výrobky sú aj po opakovaných praniach a tepelných účinkoch nehorlavé, tepelnno-izolačné, priedušné a rozmerovo-stabilné. Skúšky netkaných textílii v nezávislých skúšobných ústavoch potvrdili hodnoty uvádzané v medzinárodných normách.

Obväzy na rany s hydrovláknami

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 1, s. 63

„Textus Multi“ – mäkký, sterilný, hydrofilný obväz na rany z rúna spod trysky je na kontaktnej strane s ranou povrstvený pôrovitým polyetylénovým filmom. Používa sa najmä pri liečbe mokvavých rán vo všetkých troch štadiánoch. Udržuje optimálny stupeň vlhkosti, prispieva k autolytickej liečbe, má baktericidne účinky, nie je okluzívny, dobre sa oddeluje od novovytvoreného tkaniva, pôsobí hydroaktívne, interaktívne a/alebo bioaktívne.

Multifunkčné vložky pre strešné materiály

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 1, s. 64

Výsledkom spoločného vývojového projektu obchodných oddelení sklenených vlákien a polyesteru a použitia najmodernejších výrobných technológií je „Combi-Mat“, v ktorom sú združené výhody polyesterového a skleneného rúna. Vysokopevné a roztažné polyesterové rúno ako aj rozmerovo-stabilné a špeciálne upravené sklenené rúno sa spoja technológiou vpichovania. U vzniknutého tvarovaného kompozitného materiálu nedochádza k zhoršeniu vlastností sklenených vlákien. Zlepší sa aj správanie pri horení. Z materiálu „Combi-Mat“ sa vyrábajú vysokokvalitné polymérne bitúmeno-vé strešné pásy. Ďalšie uplatnenie výrobku: zvuková izolácia, podlahové krytiny, atď.

Kompaktné zariadenie na polypropylén FDY

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 1, s. 65

O zariadenie „VarioFil“, ktoré koncom roka 2001 prezentovala nemecká firma Barmag je veľký záujem. Nový koncept stroja na výrobu vysokokvalitných nekonečných vlákien z PP a iných polymérov pokrýva rozsah titrov od 50 až po 1200 den pri maximálnom výkone stroja 216 kg/h. Zariadenie „VarioFil“ je vhodné na výrobu širokého sortimentu výrobkov v malých množstvach. Výrobca chemických vlákien môže veľmi rýchlo reagovať na požiadavky dynamicky sa rozvíjajúceho trhu. Zariadenie s minimálnou údržbou je nenáročné na obsluhu.

Vlákna na ochranný odev pre požiarnikov

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 2, s. 6–12

Doplyt po termicky stabilných, nehorlavých chemickej vláknach neustále stúpa. Predmetom štúdie sú vlákna na ochranné odevy pre požiarnikov: aramidové (PPTA), „Nomex“, „Kevlar“, polybenzimidazolové (PBI), polyvinylchloridové (PVC), polytetrafluoretylenové (PTFE), „Teflon“, polyamidimidové (PAI), „Kermel“. Podrobnejšie je popísané nové, modifikované vlákno PAN „Prylanit“.

Lepšie úžitkové vlastnosti ochranného odevu

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 2, s. 13–14

Pomocou procesu „InterSpun“ na zariadeniach „AquaTex“ sa dosiahnu lepšie textilné vlastnosti tkanín na ochranné odevy. Výhody zošľachtovania: znižená

spotreba fluórkarbónových a iných chemikálií, absolutná rovnomernosť tkaniny po celej šírke, znížená prie-
pusnosť vzduchu u tkanín zo striže, nastaviteľná (zvý-
šená alebo znížená) prieplustnosť vzduchu u tkanín z nekonečných vlákien, znížené náklady na priadzu po-
užitím lacnejších dopriadiacich spôsobov, zníženie ale-
bo eliminácia chemikálií škodlivých pre životné prostre-
die, ekologický proces, 100 % recyklovateľný.

Kompozitné tkaniny na ochranu človeka

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 2,
s. 16–22

Cieľom výskumného programu na Technickej univer-
zite v Texase je vývoj balistických ochranných podkla-
dových materiálov s využitím najmodernejších výrobný-
ch technológií, napr. rúnových textilií. V rámci
výskumnej činnosti sa snažia pomocou technológie vý-
roby netkaných textilií a tkania vyvinúť balisticky suport
na ochranné odevy na báze kože. Zámerom je výroba
kvalitných a ergonomicky tvarovaných ochranných
odevov z kompozitného materiálu koža/vlákno s balis-
tickým ochranným účinkom.

Obnoviteľné suroviny na technické textílie

VLISSSTOFFE/TECH.TEXTILIEN, 48, 2002, č. 2,
s. 35–36

V septembri 2001 sa konalo v Erfurte 3. sympózium
s odborným veľtrhom na tému „Materiály z obnoviteľ-
ných surovín“ (lanové, konopné a tropické rastlinné
vlákna). 50 vystavovateľov a 70 odborných prednášok
informovalo o aktuálnej situácii pri získavaní, úprave,
spracovavaní obnoviteľných surovín a aplikácii výrob-
kov z nich (napr. obloženie batožinového priestoru
a dverí z tvarovaných kompozitných materiálov auto-
mobilov; morská tráva – izolačné účely v stavebnictve;
bambusové vlákna – výstuž do plastických hmôt; spev-
ňovanie tenkých betónových konštrukcií konopnými
vláknami; náhrada sklených vlákien v termoplastoch
konopnými, atď.).

Laroche: Spracovanie vlákien a recyklácia odpadu

INDUSTRIAL FABRICS BULLETIN, 12, 2002, č. 3,
s. 38–39

Recyklácia textilných odpadov prináša mnohé eko-
nomické a ekologicke výhody. Staré textílie sú dôleži-
tou textilnou surovinou budúcnosti. Upravené odpady
vznikajúce pri výrobe priadzí, plošných útvarov a net-
kaných textilií je možné opäťovne použiť vo výrobnom
prosese.

Textílie do automobilov

INDUSTRIAL FABRICS BULLETIN, 12, 2002, č. 3,
s. 43–44

V dňoch 13.–14. marca 2002 sa konal v nemeckom
Mannheime medzinárodný kongres poriadaný spoloč-
nosťou VDI – Technológia plastických látok, na ktorom
sa zúčastnilo asi 1300 expertov z automobilového prie-

myslu. Popri hlavnej téme „Plastické látky v automobi-
loch“, bol veľký záujem o „Textílie v automobiloch“. Dis-
kutovalo sa o nových technológiách a trendoch u auto-
mobilových textilií, napr. o textiliach z mikrovlákien,
stálostiach vyfarbenia automobilových poťahoviek na
svetle, vnútornom priestore automobilov, atď.

Nehorlavé viskózové vlákna

INDUSTRIAL FABRICS BULLETIN, 12, 2002, č. 3,
s. 48–51

Výsledkom najnovších vývojov v oblasti nehorlavých
materiálov sú produkty zložené zo zmesi aramidových
vlákien a nehorlavej viskózy „Lensing FR“. Odev vyho-
tovený z tohto zmesového materiálu sa vyznačuje
oprati odevu zo 100 % aramidu nízkou hmotnosťou, vy-
nikajúcim komfortom, ochranou pred vysokými teplo-
tami, vyššou absorpčnou schopnosťou, dlhšou život-
nosťou, prirodzeným „chambery“ vzhľadom, lepšou
stálosťou vyfarbenia na svetle, vynikajúcou odolnosťou
proti žmolkovaniu, ľahkou údržbou, prirodzenými antis-
tatickými vlastnosťami. Odev je mäkký, hladký a príjem-
ný na pokožku.

Nové vysokovýkonné vlákno

INDUSTRIAL FABRICS BULLETIN, 12, 2002, č. 4,
s. 34–37

Holandská firma Magellan Systems International, ktorá
 bola založená v roku 1997, vyvinula nový typ che-
mického vlákna z polyméru na báze kyseliny 2,6-dihyd-
roxytereftalovej a 2,3,5,6-tetramínopyridínu. Nové
vlákno pod označením M5 má vyššiu pevnosť než pa-
raaramidové a uhlíkové vlákna a vyšší modul než vlák-
no PBO. V súčasnosti prebiehajú vývojové práce; už
teraz sa však počíta s kommerčnou výrobou tohto vlá-
kna. Predpokladané použitie vlákna M5: kompozitné
materiály, klínové remene, káble a iné technické pro-
dukty.

Hospodárna výroba filtračných tkanín

INDUSTRIAL FABRICS BULLETIN, 12, 2002, č. 4,
s. 38–39

Filtračné tkaniny, ktoré sa vyrábajú najmä z chemic-
kých vlákien, ale aj z kovových drôtikov alebo zlatín kov-
ov, nachádzajú široké uplatnenie v rôznych priemysel-
ných oblastiach (napr. kuchynské sitká, technické filtre,
medicínske filtre, priemyselné filtre, atď.). Mimoriadne
náročnou oblasťou je papierenský priemysel; tu sa
používajú špeciálne filtre z tkanín. Na ich výrobu sú pot-
rebné nielen špecifické know-how, ale aj vhodné upra-
vené tkacie stroje. Firma Sulzer Textil ponúka tkacie
stroje na výrobu takýchto filtračných tkanín v požado-
vaných šírkach.

Vyznamenanie pre „Nano-Sphere R“ od Schöller

TEXTIL VEREDLUNG, 37, 2002, č. 1/2, s. 33

Švajčiarska firma Schöller z Langenthalu prevzala
cenu „Design Preis Schweiz 2001“ za vývoj na báze

nanotechnológií. Táto cena sa udeľuje každé dva roky za mimoriadne dizajnerske riešenia v kategóriach: Industrial Design, Textile Design, Interaction Design, Service Design. Listy určitých rastlín alebo krídla hmyzu sú vždy čisté, pretože špina sa neudrží na ich štrukturovanom povrchu. Tento logický a ekologicky priateľný princíp aplikuje firma Schöller aj na povrchy textilných materiálov pomocou modernej nanotechnológie. Prvé textílie s úpravou „NanoSphere R“ sú už na trhu od začiatku 2001.

Vlákenné zmesi s elastanom: Odporúčania pre predúpravu a farbenie

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 3/4, s. 12–16

Fyzikálne vlastnosti elastanových vláken a textílií obsahujúcich elastan ovplyvňujú vo veľkej mieri všetky výrobné operácie počnúc predúpravou a končiac konečnou úpravou. V príspevku sú popísané najdôležitejšie vplyvové veličiny a uvedené pokyny pre výber produktov a úpravárenských postupov.

Nová polyesterová priadza do dekoračných, čalúnnických a automobilových textílií

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 3/4, s. 39

Na výstave Expofil bola po prvý raz predstavená nová polyesterová priadza „Dacron hexsa“ (so šestkanálovým prierezom), ktorú vyvinula firma DuPont Sabanci Polyester (VB). Z priadze sa vyrábajú dekoračné, čalúnnické a automobilové velúry. Laboratórne skúšky ukázali, že nová priadza má trikrát lepšiu pevnosť v ohybe než priadza s kruhovým prierezom. Materiál sa vyznačuje mäkkosťou, pružnosťou, splývavosťou, dlhšou životnosťou, odolnosťou proti oderu, stálosťou vyfarbenia na svetle a v praní.

Športové oblečenie splňujúce vysoké požiadavky s väčšou bezpečnosťou

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 3/4, s. 39–40

Už niekoľko rokov vyvíjajú švajčiarska firma Christian Eschler a japonská firma Descente oblečenie pre švajčiarskych reprezentačných športovcov, ktorí sa venujú alpským disciplínam. Výroba materiálu a vývoj aplikačnej metódy je v rukách firmy Eschler, tlač, strihanie a konfekcionovanie prevzala firma Descente. Bol vyvinutý nový špeciálny laminát a nová metóda lisovania so špecificky definovanými vypuklinami esovitého tvaru. Tento efekt nazýva firma Eschler špirálovitý efekt „Votex“. Funkčnosť slúbuje viac stability zníženou vibráciou, a tým dbá o väčšiu bezpečnosť v aplskom pretekárskom športe.

Ochrana pred UV žiareniom: Aký vplyv majú iné úpravy?

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 5/6, s. 5–9

Úprava proti účinkom UV žiarenia sa neaplikuje samostatne, ale väčšinou s inými úpravami, napr. zmäkčovacou, nekrčivou. Či a do akej miery dochádza

za k vzájomným interakciám, je predmetom tohto príspevku. Z výsledkov skúšok vyplýva, že úprava proti účinkom UV žiarenia je v prípade použitia UV adsorbérov vo všeobecnosti dobre znášanlivá s inými úpravárenskými efektmi.

Čistenie textilných odpadových vôd pomocou ultrafiltrácie

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 5/6, s. 10–14

Pri čistení odpadových vôd z textilného priemyslu najväčší problém spôsobuje ich odfarbovanie. V tejto oblasti existuje veľa možností pre aplikácie baromembránových technológií, napr. reverzná osmóza, nanofiltráčne a ultrafiltráčné procesy. V článku sú uvedené výsledky čistenia odpadových vôd obsahujúcich reaktívne chlórtriazínové farbivo pomocou ultrafiltrácie.

Nanofiltráčné zariadenie firmy CBW Chemie

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 5/6, s. 37

V nemeckej firme CBW Chemie bolo nainštalované moderné nanofiltráčné zariadenie nemeckej firmy Enviro-Chemie. Výrobca organických polotovarov, aditívnych látok a farbív môže na tomto zariadení vyrobiť ročne až 1000 t tekutých farbív. Pomocou membránového filtračného zariadenia sa dosiahnu vyššie výtažky (+ 8 %) a zníži zaťaženie odpadových vôd soľami o jednu treťinu.

Nové povrstvovacie technológie pre práčovne a ochranné odevy

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 7/8, s. 14–16

Povrstvené alebo iným spôsobom upravené pracovné a ochranné odevy chránia jeho nositeľa pred mechanickými, chemickými, tepelnými, elektrickými, magnetickými, toxickými a ultrafialovými vplyvmi a použitím technológií a surovín dostupných na trhu môžu reagovať na teplotu, zmenu pH, vlhkosť, UV a magnetické žiarenie, svetlo a elektricitu. Optimálne produkty na výrobu ochranných a pracovných odevov vyžadujú kompletne sledovať použitie vlákenné materiály, výrobu plošných útvarov a povrstvovanie.

Hydrofobizácia plazmom

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 9/10, s. 5–11

Na základe svojich dobrých mechanických vlastností, nízkej hmotnosti a jednoduchej spracovateľnosti nachádzajú polymérne materiály uplatnenie v mnohých oblastiach. Na dosiahnutie optimálnej funkčnosti je však mnohokrát potrebné modifikovať povrchové vlastnosti, ako napr. zmäcatelnosť, hydrofobnosť alebo chemickú funkčnosť a prispôsobiť ich účelu použitia tak, aby nedošlo k negatívному ovplyvneniu objemnosti.

Polyamidové vlákno s ochranným faktorom 60

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 9/10, s. 37–38

Nemecká firma BASF vyvinula polyamid, ktorý chráni pred účinkami UV žiarenia. Aditívna látka – oxid titani-

čítý sa pomocou špeciálnej technológie rozptýli (velkosť častíc 500 nanometrov) v polyamide tak, aby sa dosiahol vysoký ochranný faktor, a aby sa dali ešte vypriať z polyamidu jemné priadze. Produkt pod názvom „Ul-tramid BS516N“ ponúka firma v granulovanej forme.

Hydrofóbna úprava – oleofóbna úprava: Nové vývoje

TEXTILVEREDLUNG, 37, 2002, č. 11/12, s. 14–19

Cieľom špeciálnych chemických úprav je obalíť jednotlivé textilné vlákna hydrofóbnym alebo oleofóbnym

prostriedkom na báze polymérov zo silikónov alebo fluórovaných uhlíkovodíkov tak, aby textília boli aj nadalej priedušné. Hydrofóbne alebo oleofóbne úpravy sú veľmi dôležité aj pre oblasť netkaných textílií a technických textílií. Nemecká firma Bayer Chemicals uvádzá na európsky trh nový, slabo katiónový produkt na báze fluórikarbónovej živice „Baygard UFC“, ktorý sa používa na hydrofóbnu a oleofóbnu úpravu športového oblečenia, oblečenia do dažďa z chemických alebo prírodných vlákien.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

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

Manuscript

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

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

The first page of the manuscript has to contain:

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

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

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

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

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

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

Equations and schemes are stated right in the text.

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

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

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

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

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

Address of the Editor Office:

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