

VLAKNIA

VLAKNIA TEXTIL

Ročník 10.
2003

ISSN 1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMBASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts

VÚCH



CHEMITEK



FAKULTA TEXTILNÍ / LIBERUS



VÚCHV



Tekniky chemické a poloprůmyslové techniky



Trenčianska univerzita
Fakulta priemyselnej chémie



Výskumný ústav
Gumárenský
MATADOR



Spoločnosť priemyselnej chémie
SPPS

CONTENTS

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 155 Michlík, P., Folvarčíková, K., Jambrich, M.
The new PP generation in fibers materials area
- 160 Hricová, M., Marcinčin, A., Karabcová, N., Lučivjanský J.
Unevenness of spun dyed PP fibres related to rheological properties of pigment concentrates
- 163 Ujhelyiová, A., Bolhová, E.
Crystallisation behaviour of polypropylene in blend PP/PET fibres

TEXTILE TECHNOLOGIES

- 168 Stepanovic, J., Stamenkovic, J., Stojanovic, N.
The influence of size on warp characteristics

RESEARCH

- 172 Mlynarčíková, Z., Borsig, E.
Nanocomposites of polypropylene. Part 2. Nanocomposites
- 176 Krištofič, M., Karabcová, N.
Chemical and physical modification of layered silicates and their influence on the polymer system
- 180 Hricová, M., Marcinčin, A.
Influence of pigments on the structure and properties of synthetic fibres. I. Pigments and their concentrates, dispersion in polymers
- 189 Jurenková, M., Marcinčin, A.
Fibre-forming polymer nanocomposites. I. Structure of polymer nanocomposites
- 194 Jambrich, M., Murárová, A.
Aspects of the development of fibers and fibre's materials

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 197 Abstracts of Student master thesis defended at Department of Textile and Clothing, FIT TnU Alexander Dubček in Púchov after 5 year's graduate study in 2002/2003

202 NEWS FROM MAGAZINES

OBSAH

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 155 Michlík, P., Folvarčíková, K., Jambrich, M.
Aplikácia novej generácie PP v oblasti vláknitých materiálov
- 160 Hricová, M., Marcinčin, A., Karabcová, N., Lučivjanský J.
Nerovnomernosť PP vlákien farbených v hmote v závislosti na reologických vlastnostiach pigmentových koncentrátov
- 163 Ujhelyiová, A., Bolhová, E.
Kryštalizácia polypropylénu v zmesných PP/PET vláknach

TEXTILNÉ TECHNOLÓGIE

- 168 Stepanovic, J., Stamenkovic, J., Stojanovic, N.
Vplyv šlichty na charakteristiku osnovy

VÝSKUM

- 172 Mlynarčíková, Z., Borsig, E.
Polypropylénové nanokompozity. Časť 2. Nanokompozity
- 176 Krištofič, M., Karabcová, N.
Chemická a fyzikálna modifikácia vrstevnatých silikátov a ich vplyv na vlastnosti polymérneho systému
- 180 Hricová, M., Marcinčin, A.
Vplyv pigmentov na štruktúru a vlastnosti syntetických vlákien. I. pigmenty a ich koncentrované disperzie v polyméroch
- 189 Jurenková, M., Marcinčin, A.
Vláknové polymérne nanokompozity. I. Štruktúra polymérnych nanokompozítov
- 194 Jambrich, M., Murárová, A.
Aspekty rozvoja vlákien a vláknových materiálov
- Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK
- 197 Súhrny diplomových prác obhájených na Katedre textilu a odevníctva, FPT TnU Alexandra Dubčeka so sídlom v Púchove v rámci inžinierského štúdia v školskom roku 2002/2003

202 ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

Vážení spolupracovníci,



dovoľujem si Vás takto osloviť, aj keď sa väčšinou nepoznáme a sme z rôznych krajín a mnohých pracovísk. Dôvod je dosť významný – už 10 rokov nás spája snaha vytvárať časopis *Vlákna a textil*. Nechcem bilancovať jeho úroveň či kvalitu, ale viem, že vždy sa dá zvyšovať. V prvom rade by som chcel, v mene všetkých bývalých i súčasných tvorcov časopisu podakovať najmä:

- všetkým autorom, ktorí poslali či posielali príspevky a tak sa aktívne pričinili o naplnenie obsahu 10 ročníkov,
- kolektívom redakčných rád, šéfredaktorom, výkonným redaktorom a ich zástupcom a všetkým, ktorí nezištnie pripravovali a tlačili každé číslo

a distribuovali ho, či inak prispeli k úspešnej histórii časopisu,

- všetkým sponzorom, ktorí prispeli akoukoľvek čiastkou či inou pomocou pri našej, zatiaľ úspešnej, snahe udržať jediný náš časopis s vláknarskou a textilnou problematikou.

Zámerne nemenujem nikoho. Každý, kto sa na tejto práci podieľal bude mať pri čítaní týchto riadkov dobrý pocit, každý kto by ich mená chcel poznať nájde ich v každom čísle.

Za prvých 10 rokov (a dúfam, že budú i ďalšie a úspešnejšie roky) časopis publikoval 215 vedecích a odborných článkov autorov a spoluautorov z 12 krajín strednej, južnej a východnej Európy, ale aj Nemecka, Belgicka, Anglicka, Švajčiarska, USA (209 v anglickom jazyku a 6 v nemčine), 20 rešeršných odborných článkov, spolu 44 informácií o nových metódach a zameraní celých pracovísk (12 v angličtine a 30 v slovenskom či českom jazyku), mnoho informácií o uskutočnených vedeckých konferenciách, krátke správy zo zahraničných odborných časopisov, normy i reklamy.

Chcem Vás povzbudiť a požiadať Vás, aby ste nám posielali príspevky, najlepšie v takej forme, ako je to uvedené v inštrukciách pre autorov. Súčasne Vás chcem vyzvať, aby ste nám adresovali i svoje kritické pripomienky, postrehy a nápady a tak nám pomohli zvýšiť úroveň časopisu. Vopred d'akujem všetkým za sponzorské príspevky.

Všetkým našim čitateľom i spolupracovníkom prajem v novom roku 2004 veľa úspechov v osobnom živote a výskumných i iných oblastiach, aktivity ktorých môžu vyústiť do kvalitných príspevkov v našom spoločnom časopise.

Michal Krištofič
výkonný redaktor

THE NEW PP GENERATION IN FIBERS MATERIALS AREA

Michlík P.*, Folvarčíková K.**, Jambrich M.**

*Research Institute for Man-Made Fibres, Svit,

**Faculty of Industrial Technologies TnU A. Dubcek, Puchov

The goal of the article is present the preparation of polypropylene staple fibres from polymers classically produced by Ziegler-Natta catalysis and a new type of catalytic system – metallocene catalysis. The report presents correlation of properties polypropylene staple fibres made from metallocene (m-iPP) and Ziegler-Natta polymer (ZN-iPP), conditions of fibres preparation and their structural parameters and basic mechanical properties.

INTRODUCTION

In 2001 production of PP fibres reached a number of 5,815 mil. ton. This value accounts 20% of synthetic fibres production and the PP fibres ranks behind PET fibres to second position. Fast development and consumption of PP fibres being the youngest type from mass-produced synthetic fibres, is conditioned by sufficient source of basic raw material – polypropylene polymer. Assortment composition of PP polymers is so wide that it enables the preparation of fibre materials. The fiber materials are applied in all spheres of textiles for personal and social needs, but they have the dominant position in technical materials representing more than 30% of chemical fibres application [1,3,4,5,11, 12,13].

New type of catalytic system – metallocene catalysis brings out new impulses for enlargement of PP fibres assortment and enhanced utility properties preparation. Polypropylene prepared by ZN catalytic system presents some advantages and shortcomings which could actually be improved using metallocene catalysis [1,3].

The metallocene catalysis in comparison with Ziegler-Natta polymerization process is accomplished only by "single site" with a stable propagation and termination speed with creation only required isotactic part and approximately equal long overmolecular chains [1,2,6,7, 8,10].

New PP polymers generation prepared by metallocene catalysis have special properties in comparison with polymers prepared by classical Ziegler-Natta catalysis [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10]:

- They have narrower molecular weight distribution $M_w/M_n \approx 2.5$, but a theoretically value $M_w/M_n \approx 2$ is possible. The ZN-iPP molecular weight distribution ranks among $M_w/M_n \approx 4-8$ and a lower value (min. $M_w/M_n \approx 3$) could be reached by controlled chemical degradation [3].
- They have lower melt elasticity of polymers demonstrated by different polymers behaviour during spinning process [3].
- They have a very low content of atactic share (under 0.5%) and isotactic index is high (over 99%). The

inner adhesion of macromolecular chains increases with the increasing isotacticity level what positively influences the mechanical properties of resulting fibre.

- Further important difference between m-iPP and ZN-iPP polymers is lower melt temperature in range 146 to 150 °C.
- Another important property to mention is smaller share of volatile low-molecular fractions of m-iPP.

The above stated properties of m-iPP enable to apply higher spinning speed at the lower PP melt speed in a wider scale of shear values. The result of monoaxial deformation processes during spinning and drawing is a higher drawing factor and so a higher fibers orientation and tenacity. From the new generation of m-iPP polymers it is possible to prepare fibres with lower fineness at higher tenacity, lower elongation to break and higher module of elasticity. Preparation of copolymers with a strictly controlled structure by metallocene catalysis can be applied in the following: dyeing and printing, regulation of softening temperature, decreasing of inflammability by installing of special monomers into the PP chains and other modifications of PP polymers and fibres [1,3,6,7,8].

EXPERIMENTAL

The experiment goal was prepare high tenacious PP staple (PPs) fibres with different melting temperatures, analysis and comparison basic mechanical and structural parameters of PPs in relation to conditions of process monoaxial deformation and type of used PP polymer.

The preparation of PP fibres was realized continually at defined equal technological process conditions during fibre creation and monoaxial deformation of both PP polymers. The process of monoaxial deformation was performed in two levels by defined total draw ratio and a constant draw ratio in second drawing zone at end-speed of drawing 120 m/min. The fixation of drawn textured tow was realized at a temperature 130 °C and tow cutting to a length 60 mm by continual process.

Table 1 Some properties of metallocene (m-iPP) and Ziegler-Natta (ZN-iPP) polypropylene polymers and fibers.

Type polymers	MFR [g/10 min]	IP	ID	Mw/Mn	T _m PPs [°C]	Tcr PPs [°C]
ZN-iPP	29,62	1,40	1,69	≈ 4,5	167	118
m-iPP	29,01	1,27	1,53	≈ 2,5	150	104

The mechanical properties of PP fibres depend on molecular, overmolecular and morphological structure. In relation to changes of draw ratios of the process of monoaxial deformation we could observe changes of basic structural parameters and mechanical properties

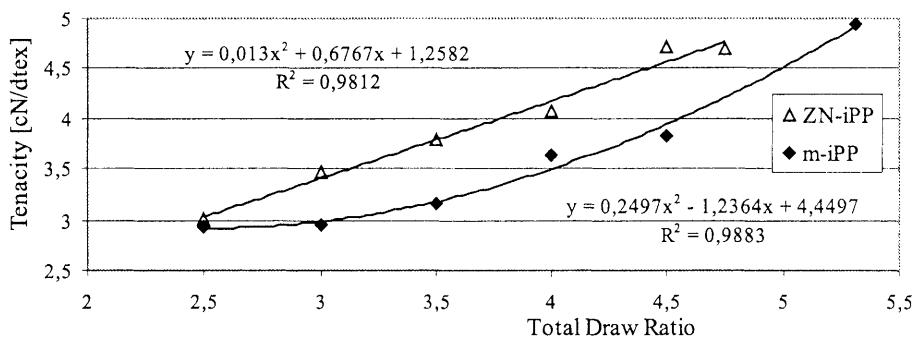


Fig. 1 Dependence of PPs tenacity on the TDR and PP type.

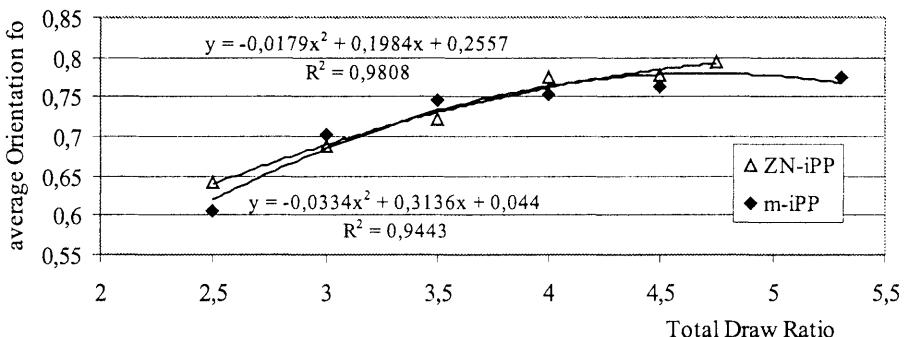


Fig. 2 Dependence of PPs elongation on the TDR and PP type.

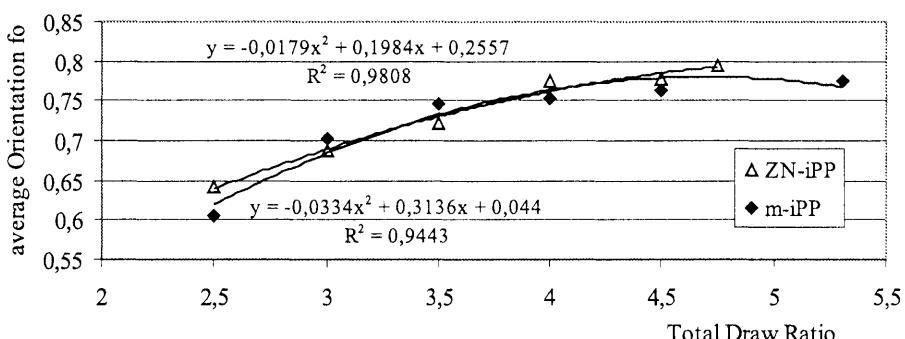


Fig. 3 Dependence of PPs average orientation on TDR and Type PP.

Two types of PP polymers were used for preparation of evaluated fibres. The first (ZN-iPP) was made by classical Ziegler-Natta catalysis. The metallocene catalysis, a new type of catalytic system, was used to produce the second one (m-iPP). The polymers characteristics are given in Table 1.

The molecular weights distribution is the important difference between ZN-iPP and m-iPP polymers with similar molecular weights. Lower melt elasticity of m-iPP polymer was demonstrated higher stability by process of fibre creation during spinning.

which mutually correspond, but they are more or less different in relation to the type of used PP polymer.

The PPs fibres tenacity from ZN-iPP shown in Fig. 1, grows as increased TDR. High tenacious PPs value was already reached at a value of TDR = 1:4.5. The functionality of PPs fibres tenacity on TDR of fibres made from m-iPP and ZN-iPP polymer is different. More significant tenacity increasing is presented in the area of the highest TDR and there the fibres tenacity from m-iPP exceeded PPs fibres tenacities from ZN-iPP.

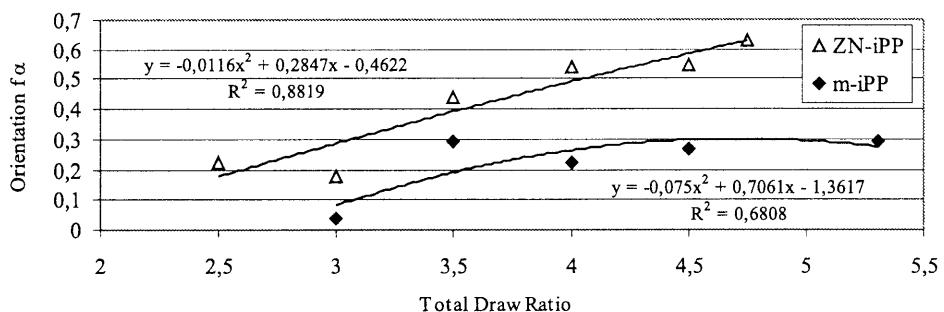


Fig. 4 Dependence of PPs average surface-layers orientation on TDR and PP Type.

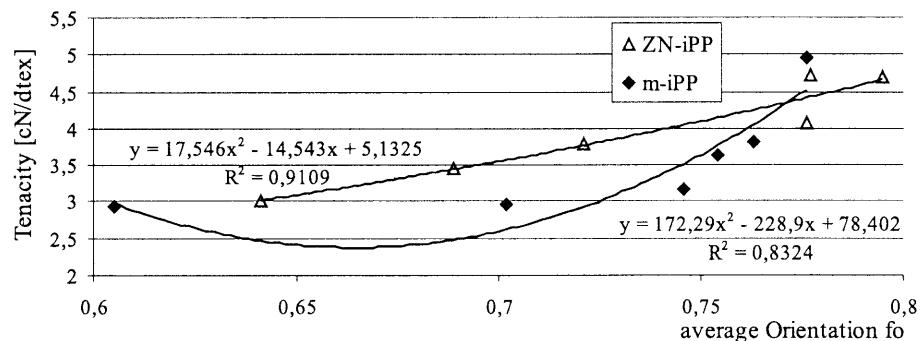


Fig. 5 Dependences of PPs fibers tenacity on the average orientation and PP Type.

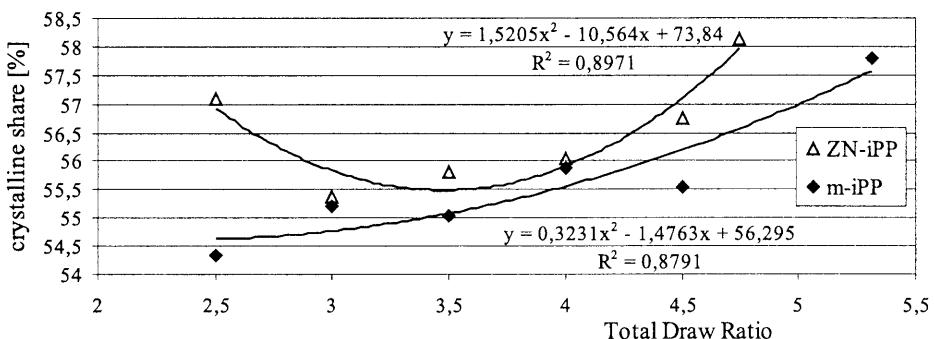


Fig. 6 Dependences of PPs crystalline share on TDR and PP polymer.

Very significant result is higher maximal TDR of m-iPP fibres which present high stability of process monoaxial deformation and another optimization of drawing possibility and reaching high PPs tenacities.

The elongation of PPs fibers made from used polymers decreased with increase of TDR. The PPs elongation from ZN-iPP polymer is lower throughout evaluating TDR scale in comparison to PPs fibres elongation from m-iPP polymer which reporting better drawing ability of m-iPP fibers (Fig. 2).

Fig. 3 shows that with the increasing of TDR equally grows the average orientation of PPs fibres which characterize the average orientation of macromolecules chains in fibre axis direction. The values of both PP polymer types are approximately the same and their high values present high average systems orientation.

As increased TDR we could observe a growing tendency of average surface layers orientation of PPs

macromolecules in fibre axis direction the both types of evaluated polymers. The PPs from ZN-iPP polymer reported higher values in comparison with values of PPs from m-iPP polymer (Fig. 4).

Fig. 5 shows that the PPs fibres prepared from ZN-iPP polymer reported a proportional tenacity increase in dependence on average orientation increase. More significant grow of PPs fibres tenacity from m-iPP polymer was observed by higher average orientation values of the system.

Fig. 6 shows that the assessed values of crystalline share depend on the TDR points to reorganization of crystalline structure of PPs from ZN-iPP polymer as the TDR increased. Crystalline share of PPs from m-iPP polymer is proportionately increased without of disturbing original crystalline structure as TDR increased. At maximal TDR the fibres reach approximately the same crystalline share like the fibres from ZN-iPP polymer.

CONCLUSION

Results of basic mechanical and structural parameters of PPs fibers point to the fact that fibres prepared from a classical ZN-iPP polymer and new metallocene PP polymer differ more or less in some parameters. We can say that the m-iPP polymer enables the preparation of a new type PPs fibres with properties which cannot be achieved with PPs fibres made from classical ZN-iPP polymer type.

Very important difference was observed in assessed values of melt temperature of PPs from ZN-iPP and m-iPP polymers. The melt temperature of PPs from m-iPP polymer is approximately 17 °C lower in comparison with the PPs fibres from ZN-iPP polymer. The above mentioned fact and lower average surface-layers orientation of PP fibers from m-iPP create the real conditions for their more improved application in the sphere of thermoplastically bonded non-woven materials with high tenacity especially for technical non-woven textiles.

The new generation of m-iPP creates a real space for applied research of new types of fibres with higher utility properties for textile and especially chemical application sector. The metallocene types of PP polymers serve the real basis for qualitative progress in the PP fibres assortment.

List of Abbreviations and symbols

a-PP	= atactic polypropylene
fo	= average orientation
f _α	= average surface-layers orientation of fibers
ID	= Degradability Index
IP	= Pseudoplasticity Index
i-PP	= isotactic polypropylene
MFR	= Melt Flow Rate [g/10 min]
m-iPP	= metallocene isotactic polypropylene
Mn	= Molecular weight number [g/10 min]
Mw	= Molecular weight [g/10 min]
Mw/Mn	= Molecular weight distribution (MWD)
PET	= Polyethylene terephthalate
PPs	= polypropylene staple
s-PP	= syndiotactic polypropylene

T _{cr}	= Crystallization temperature
T _g	= Glass temperature [°C]
TDR	= Total Draw Ratio
T _m	= Melting temperature [°C]
ZN-iPP	= Ziegler-Natta isotactic polypropylene

REFERENCES

- [1] Jambrich M.: „Rozvoj metallocenových polymérov a ich využitie na prípravu vlákien a vláknitých materiálov“. In.: Prednáška na rekvalifikačnom štúdiu inž. pracovníkov firmy Chemosvit Fibrochem, a.s. Svit a firmy Pegas, a.s. Znojmo, November 1998.
- [2] Havránek M., Šindelář P.: „Polyetylén budúcnosti – metallocenové katalyzátory“. In.: Prednáška na 7. konferencii APROCHEM 98, 19-21.X.1998 Milavy, Zborník, str. 317-324.
- [3] Jambrich M., Ďurčová O., Jambrich P., Michlík P., Murárová A., Révus M.: „Aplikácia metallocenových PP polymérov na prípravu vlákien“. In.: Prednáška na 39. medzinárodnej konferencii o rope, 20.-23. september 1999, Bratislava CO.
- [4] Jambrich M., Jambrich P., Lučivianský J., Murárová A., Papajová V., Révus M.: „The Development of Polypropylene Fibres in Slovakia“, 40th International Petroleum Conference Bratislava, sept. 17th-19th 2001.
- [5] Marcinčin, A., Brejka, O., Budzák, D.; Hricová, M.: Vývoj polypropylénových vlákien farbitelných výtahovacím postupom a potlačou, Vlákna a textil 8 (1)/2001, str. 36-41
- [6] „FiberVisions: new mPP microfibers“, Technical textiles, Vol. 45, May 2002, pp. 43
- [7] Bond E. B., Spruiell J. E.: „Melt spinning of metallocene catalyzed polypropylenes. I., II., on-line measurements and their interpretation“, Journal of applied polymer science, Vol. 82., October 2001, pp. 3223-3247.
- [8] Herben P., Lonardo A., Basell Polyolefins, Louvain-La-Neuve/ Belgium: „Adding value to the PP textile industry: the Metocene way“, Chemical fibers international, Vol. 52, October 2002, pp.318-319.
- [9] Gauthier W. J., Mülhaupt R., In.: Polypropylene – An A to Z Reference; Edited by Karger-Kocsis, J., Kluwer Academic: Dordrecht, 1999; pp.178-185, 454-471.
- [10] Özdemir D., Stricker F., Winter A.: „Metallocene PP product lines for extrusion,“ Man-Made Fiber Year Book, August 2000, pp.16.
- [11] Murárová A., Jambrich M., Vyskočil I.: „Vlastnosti integrovaných textílií s PP vláknami“, Vlákna a textil 4 (1)/1997, str. 24.
- [12] „Textile fiber world production 2001“, Chemical fibers international, Vol.52, September 2002, pp. 211.
- [13] Fiber organon, Washington/USA, Vol. 73, No. 6, June 2002

Received: November 2003

Aplikácia novej generácie PP v oblasti vláknitých materiálov.

Translation of Abstract
The new PP generation in fibers materials area

Článok sa venuje príprave a analýze polypropylénových strižových vlákien z polymérov vyrobených klasicky používanými Zigler-Nattovými katalyzátormi a novým typom katalytického systému, t. j. metalocenovou katalýzou. Sú tu uvedené korelácie vlastností polypropylénových strižových vlákien pripravených z metalocenového (m-iPP) a Zigler-Nattového (ZN-iPP) polyméru, podmienky prípravy vlákien, ich štruktúrne parametre a základné fyzikálno-mechanické vlastnosti.

Ďalší rozvoj Ziegler-Nattových (ZN) katalyzátorov je v posledných rokoch v tieni metalocenových katalyzátorov, ktoré umožňujú prípravu PP polymérov, ktorých vlastnosti dávajú predpoklad ďalšiemu rozvoju PP vlákien s novými vlastnosťami. Metalocenové (m-iPP) polyméry majú úzku distribúciu molekulových hmotností ($M_w/M_n \approx 2,5$), veľmi nízky ataktický podiel (pod 0,5%), malý podiel prchavých nízkomolekulových frakcií, majú zvyčajne nižšiu teplotu tavenia (146–150 °C) a vyznačujú sa nižšou elasticitou taveniny. Tieto vlastnosti m-iPP by mali umožniť prípravu PP vlákien s vyššími pevnosťami, prípravu jemných vlákien a vlákien s nižšou zrážavosťou v porovnaní s vláknami pripravenými z ZN-iPP. Metalocenové katalyzátory umožňujú prípravu vhodných kopolymérov a polymérov na báze cylických alkénov, u ktorých sú vysoké T_g a T_t znášajúce vysoké tepelné zaťaženia.

Ako dokumentujú prezentované výsledky hodnotenia základných fyzikálno-mechanických a štruktúrnych parametrov PPs vlákien, vlákna pripravené z klasicky produkovaného ZN-iPP polyméru sa v niektorých parametoch čiastočne, v iných výrazne odlišujú od PPs vlákien z metalocenového polyméru, takže m-iPP polymér umožňuje prípravu prakticky nového typu PP vlákien s charakteristikami, ktoré nemožno dosiahnuť u PPs vlákien z klasického ZN-iPP typu polyméru.

Významný rozdiel bol konštatovaný i v stanovených hodnotách teploty tavenia PPs z ZN-iPP a m-iPP polymérov. PPs z m-iPP polyméru majú teplotu tavenia o 17 °C nižšiu v porovnaní s PPs vláknami z ZN-iPP polyméru. Uvedená skutočnosť, ako i nižšia hodnota orientácie v povrchu vlákna u PPs vlákien z m-iPP polyméru, vytvárajú reálny predpoklad pre ich výraznejšie uplatnenie napríklad v oblasti termoplasticky pojených netkaných materiálov s vysokou pevnosťou najmä pre technické netkané textílie.

Nova generácia m-iPP vytvára reálny priestor pre aplikovaný výskum nových typov vlákien s vyššími úžitkovými vlastnosťami pre textilný a najmä technický aplikačný sektor. Metalocenové typy PP polymérov sú reálnym základom pre kvalitatívny pokrok v sortimentoch PP vlákien.

UNEVENNESS OF SPUN DYED PP FIBRES RELATED TO RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PIGMENT CONCENTRATES

Hricová M., Marcinčin A., Karabcová N., Lučivjanský J.*

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

*Chemosvit – Fibrochem a.s. Svit, Slovak Republic

In this contribution the geometrical and structural unevenness of spun dyed polypropylene (PP) fibres related to rheological properties of pigment concentrates were studied. The geometrical unevenness of the drawn and undrawn PP fibres was evaluated by the variance of the fibre diameter. The structural unevenness of the undrawn, drawn and thermofixed PP fibres was evaluated on the basis of variance of the physical-mechanical properties of the fibres. The difference between geometrical and structural unevenness of undrawn and drawn spun dyed PP fibres are discussed.

In addition the workability of PP colour concentrates was evaluated by the determination of rheological parameters such as viscosity and power law index. The dependence between unevenness of the PP fibres and the rheological behaviour of the PP colour concentrates is discussed.

Key words: polypropylene, spin dyeing, rheology, mechanical properties, geometrical and structural unevenness

INTRODUCTION

Coloured polypropylene fibres are obtained mostly by the spin-dyeing technique in which pigments are added to the polymer melt during extrusion. Pigments are not added into basic polymer directly but in the form of concentrate dispersions (concentrates), as a rule. Coloured polymer melt and final spun dyed fibre represent non-steady system which properties are influenced by many factors. Dispensability of pigments in polymer medium and miscibility of colour concentrates with basic polymer primarily influence the processing of concentrates and properties of spun dyed fibres [1].

Miscibility (homogenisation) of concentrates and polymer is nearly related to their processing properties and depends mainly on rheological characteristics (viscosity, non-Newtonian behaviour) of both concentrate and polymer. Miscibility of concentrate and polymer influences distribution and evenness of pigments in the fibres [2, 3] as well as structural and geometrical unevenness of spun dyed fibres. Unevenness of pigmented fibres can be indicated in absolute values of tenacity and elongation, and in coefficient of variance of these quantities [4].

Indirect proportional dependences of tenacity and elongation of fibres (undrawn) on their geometrical unevenness defined by variance of fibres diameter was found out.

In this paper the verification of the dependences between rheological properties and unevenness of PP pigmented fibres by pigment mixtures was evaluated and discussed.

EXPERIMENTAL

Materials

Polypropylene Tatren TI 924 (PP TI 924), Slovnaft Co. SK, $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$, MFI = 30 g/10 min

Concentrates and in mass pigmented fibres, commercial product of Chemosvit – Fibrochem a.s. SK, are presented in Table 1.

Table 1 List of PP concentrates and PP fibres used

PP concentrates	No.	PP fibres	
		Fineness [cN/dtex]	Unit fineness [cN/dtex]
C.I.P. White 7 c = 20 %	1a	84/25x2	1,68
	1b	167/32x2	2,61
C.I.P. Yellow 180 c = 25 %	2	110/33x2	1,67
C.I.P. White 7 C.I.P. Black 7 C.I.P. Blue 15:3 c = 15 %	3	56/33	1,69
C.I.P. White 7 C.I.P. Black 7 C.I.P. Blue 15:3 c = 15 %	4	72/25x2	1,44
C.I.P. Black 7 c = 20 %	5	110/33x2	1,67
C.I.P. Black 7 c = 20%	6	72/25x2	1,44
C.I.P. Blue 15:3 c = 20%	7	110/33x2	1,67

Table 2 Results of rheological of colour concentrates and mechanical and geometrical measurements of fibres. η [Pa.s] – viscosity of colour concentrates, λ – agglomeration coefficient, T [cN.dtex $^{-1}$] – tenacity of spun dyed fibres, CV_D [%] – coefficient of variance of tenacity, E [%] – elongation of spun dyed fibres, CV_E [%] – coefficient of variance of elongation, x [μm] – diameter of spun dyed fibres, CV_D [%] – coefficient of variance of fibres diameter

	No	1a	1b	2	3	4	5	6	7
Concentrates	η [Pa.s]	30,49		54,36	91,72	91,54	60,23	65,74	97,64
	λ	0,06		0,25	0,46	0,51	0,43	0,41	0,54
Undrawn fibres	T [cN.dtex $^{-1}$]	1,56	1,39	1,66	1,94	1,73	1,75	1,5	1,68
	CV_T [%]	3,05	3,12	2,74	3,21	1,57	3,41	3,20	2,83
	E [%]	319	394	335	255	306	300	375	315
	CV_E [%]	3,71	5,19	4,75	6,54	3,02	5,11	5,57	4,21
	X [μm]		39,60	30,49	17,37	27,15	28,60	29,36	28,07
	CV_D [%]		6,82	4,65	7,24	3,81	4,74	5,42	6,13
Drawn fibres	T [cN.dtex $^{-1}$]	4,67	3,95	4,25	3,54	3,99	3,76	3,90	3,42
	CV_T [%]	1,80	1,24	1,72	3,05	2,27	1,36	2,00	1,82
	E [%]	43	56	59	80	54	51	59	75
	CV_E [%]	13,84	9,58	6,84	8,21	12,39	15,49	12,5	8,22
	X [μm]	21,48	26,42	20,80	15,29	19,17	20,64	18,94	20,94
	CV_D [%]	4,74	4,05	4,25	4,54	6,57	3,36	3,63	9,71
Thermofixed fibres	T [cN.dtex $^{-1}$]	4,89	4,07	4,41	3,52	4,05	3,97	4,05	3,51
	CV_T [%]	1,49	1,19	0,9	2,92	2,15	1,45	1,12	1,58
	E [%]	41	53	53	59	48	42	43	55
	CV_E [%]	7,18	11,21	8,51	9,67	6,38	7,88	9,17	11,7

Methods

The Rheoviscorometer Göttfert for evaluation of the melt viscosity of polymers and colour concentrates by conditions $T = 260^\circ\text{C}$ and $d_{\text{hole}} = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ m}$ was used.

Mechanical properties of fibres were investigated using Instron 1112 equipment. The method of tensile testing for determination of tenacity and elongation of the spun dyed fibres was used.

Geometrical unevenness of spun dyed fibres was determined by microscopic measurements

RESULTS AND DISCUSSION

The rheological properties of PP colour concentrates are characterised by the difference in Non-Newtonian behaviour and by the difference in melt viscosity, as well as by the difference in mutual interaction of pigment

particles and other components of concentrates (Fig. 1, 2, Table 2).

PP pigment concentrates can be divided according to viscosity into three groups without regard to their total concentration of pigments. Colour concentrates containing the C.I. Pigment Blue 15:3 only (20%) and its mixture with white and black pigments at total concentration 15% account the highest value of viscosity, above 90 Pa.s. The viscosity of C.I. Pigment Black 7 concentrates (conc. 20%) achieve medium values about 60–65 Pa.s and finally the concentrates of organic C.I. Pigment Yellow 180 (conc. 25%) and inorganic C.I. Pigment White 7 (conc. 20%) belong to third group with the lowest melt viscosity about 30–50 Pa.s.

Distribution of pigment concentrates in dependence on viscosity does not correspond with non-Newtonian behaviour of concentrates where the highest deviation from Newtonian flow exhibit the black pigment concen-

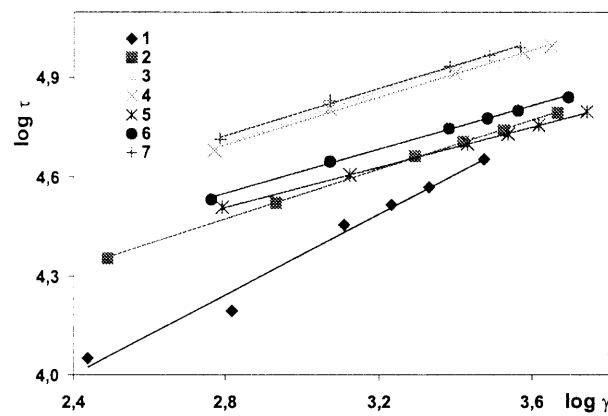


Fig. 1 Dependence of $\log \tau = f(\log \gamma)$ for concentrates 1–7

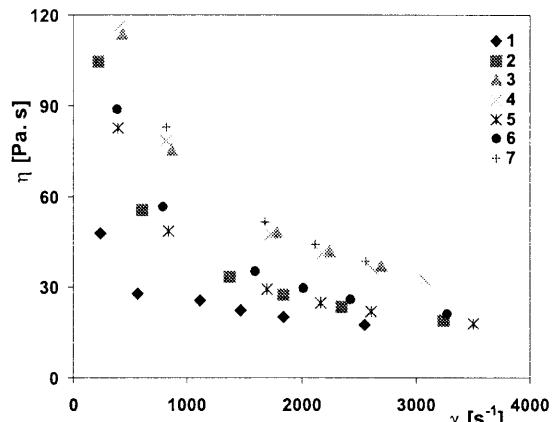


Fig. 2 Dependence of $\eta = f(\gamma)$ for concentrates 1–7

rates ($n = 0,35$). Power low index n for all remaining concentrate has values within 0,43–0,49. Viscosity of concentrates are in a good proportionality to empirical agglomeration coefficient λ (Table 2). It can be concluded that viscosity of pigment concentrates is significant influenced besides the concentration of pigment also by the attractive interactions among solid particles of pigments.

Tenacity of polypropylene spun dyed fibres (Table 2) accounts exponential decay with increase of the viscosity of colour concentrates in range until value 23%. In similar range increase the elongation of PP spun dyed fibres. It can be assumed that it is a result of decrease of fibre structural homogeneity due to less miscibility of concentrates with basic polymer.

Dependence of coefficient of variance of tenacity and elongation of fibres on viscosity of concentrates and agglomeration coefficient (λ) reveal, that the smallest unevenness was occurred in range of medium values of viscosity and agglomeration coefficient. The minimum of coefficients of variance (diameter, tenacity) on concentrate viscosity represents the optimal rheological behaviour of concentrates from the point of view of blending efficiency concentrate – polymer.

The geometrical unevenness is minimal by medium values of agglomeration coefficient and viscosity of colour concentrates equal to viscosity of coloured polymer.

CONCLUSION

- Rheological properties of colour concentrates influence the processing of coloured polymer in both spinning and drawing processes
- The maximum of structural and geometrical evenness of pigmented fibres was obtained at low viscosity of concentrates
- Interaction of components in spun dyed fibres significantly influences their unevenness in drawing and thermofixation

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

REFERENCES

- [1] A. Marcinčin: Progress in Polymer Sci. 5, Vol. 27, June 2002, p. 853–913
- [2] K. Van de Velde, V. Van Wassenhove, P. Kiekens: Polymer Testing 21, 2002, p. 675–689
- [3] A. Diačíková: Chemické vlákna 37, 1987, p. 110–117.
- [4] A. Marcinčin et al: Rheological properties of PES pigment concentrates, 2nd CEC Bratislava 2001, p. 290–295

Received: December 2003

Nerovnomernosť PP vlákien farbených v hmote v závislosti od reologických vlastností pigmentových koncentrátov

Translation of Abstract

Unevenness of spun dyed PP fibres related to rheological properties of pigment concentrates

V tejto práci bola študovaná geometrická a štruktúrna nerovnomernosť polypropylénových vlákien farbených v hmote v závislosti od reologických vlastností pigmentových koncentrátov. Geometrická nerovnomernosť dlžených a nedlžených PP vlákien bola stanovená na základe rozptylu priemeru vlákna. Štruktúrna nerovnomernosť nedlžených, dlžených a termofixovaných PP vlákien bola stanovená na základe rozptylu mechanicko-fyzikálnych vlastností PP vlákien.

Okrem spracovateľnosti PP farebných koncentrátov sa hodnotili aj reologické parametre ako viskozita a index toku. Hľadala sa závislosť medzi nerovnomernosťou PP vlákien a reologickým chovaním pigmentových PP koncentrátov.

Kľúčové slová: polypropylén, farbenie v hmote, mechanické vlastnosti, geometrická a štruktúrna nerovnomernosť

CRYSTALLISATION BEHAVIOUR OF POLYPROPYLENE IN BLEND PP/PET FIBRES

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: anna.ujhelyiova@stuba.sk, eva.bolhova@stuba.sk

PET and compatibilizers (Hostalub FA and EVAc) in PP fibres influence the melting and crystallization, the creation of the morphological structure as well as the content of the crystalline phase of PP matrix in blend PP/PET fibres. The thermal properties (melting and crystallization temperatures and melting and crystallization enthalpies) of blend PP/PET fibres were evaluated by DSC method. Some parameters (Avrami exponent n , crystallization kinetic constant K and free energy of crystal creation σ_e) of the blend PP/PET fibres at the crystallization were evaluated as well. The compatibilizers (Hostalub FA and EVAc) have different influence on the crystallization of PP in blend PP/PET fibres. Hostalub FA behaves as nucleating agent and increases the crystallization of PP. Compatibilizer EVAc decreases the crystallization of PP in the blend PP/PET fibres. For the crystallization of PP the heterogeneous nucleation with a tridimensional spherulitic growth of crystallites is characterized and the additives (Hostalub FA, EVAc and PET) emphasize this heterogeneous nucleation of crystallites at the crystallization of PP in blend PP/PET fibres.

INTRODUCTION

The preparation of blend PP/PET fibres with variable properties is a new way of their production [1–7]. The blend PP/PET fibres were prepared for improvement of the dyeability of PP fibres by the exhaust process [1, 2]. Polyester dispersed in PP matrix of the blend PP/PET fibres, influences the supermolecular structure of blend fibres, the PP-PET interphase, crystalline and amorphous portions and the dyeability of blend fibres as well [3–5]. PP and PET in the blend PP/PET fibres behave as individual and immiscible components [8–9]. The technological miscibility of the PP and PET components

could be increased by compatibilizers. The compatibilizers assure homogenous dispersion of the minor component and sufficient mechanical properties of blend PP/PET fibres. The reactive or non-reactive compatibilizers for PP and PES blends can be used for improvement of the mutual interaction at the interphase. The reactive graft copolymer – polypropylene-maleic anhydride (PP-g-MAN), was used with the small efficiency. Much better results in the processing of PP/PET fibres were provided by reactive compatibilizers on the basis of 2-(alkoxyphenyl)oxazoline [3]. Reactive compatibilizers decrease an interphase stress between components and regulate the molecular weight and flow properties of dispersed PET phase and increase the color strength of dyed fibres [4–5].

In the present work simultaneous influence of PET and one of two compatibilizers on the thermal properties and crystallization of PP in blend PP/PET fibres by differential scanning calorimetry (DSC) is presented.

EXPERIMENTAL

Materials

Following polymers were used for preparation of the blend polypropylene/polyethylene terephthalate (PP/PET) fibers:

- Polypropylene Tatren TG-920 (PP), Slovnaft, a. s., Bratislava, MFI = 11g/10 min (230 °C/2,16 kg).
- Polyethylene terephthalate PET LFK (PET), Slovensky Hodvab, a.s., Senica, IV = 0,5 l.g⁻¹.
- Hostalub FA and EVAc copolymer were used as the interphase agents – compatibilizers.

Table 1 Composition of concentrates and blend PP/PET fibres

Samples	Components	Concentrates (wt. %)	Fibres (wt. %)
1	PP	–	100
2	PP	–	92
	PET	80	6,4
	EVAc	20	1,6
3	PP	95	99,6
	Hostalub FA 1	5	0,4
4	PP	–	92
	PET	80	6,4
	EVAc	19	1,52
	Hostalub FA1	1	0,08
5	PP	8,5	92,68
	PET	90	7,2
	Hostalub FA 1	1,5	0,12
6	PP	10	92,8
	PET	80	6,4
	EVAc	9	0,72
	Hostalub FA 1	1	0,08

The blend PP/PET fibres were prepared in two steps – preparation of PP/PET concentrates and preparation of PP/PET blend fibres. Composition of individual components in PP/PET concentrates and blend PP/PET fibres is given in Table 1.

Thermal analysis

Thermal properties of blend PP/PET fibres and crystallization kinetics of PP and PP/PET blend fibres were studied by DSC 7 PERKIN ELMER. In the measurements, the nitrogen atmosphere was applied.

Isothermal measurements of blend fibres were realized by the following way: samples of about 4 mg were heated by the rate 10 °C/min up to 280 °C and then held for 5 min to eliminate any previous thermal history. Then they were rapidly cooled to 135 °C by the rate 75 °C/min. The isothermal crystallization behaviour of PP/PET fibres was observed at this temperature.

Nonisothermal measurements of blend fibres were performed by the following way: 1.heating – cooling – 2.heating. The samples were melted and cooled in the range of temperatures 70–280 °C, with constant heating and cooling rate 5, 10, 15, 20 a 30 °C/min.

The melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures were obtained from the maximum of endotherm or minimum of exotherm peaks. Melting (ΔH_m) and crystallization (ΔH_c) enthalpies were determined from the surface of endotherm or exoterm at nonisothermal conditions measurements. The crystallization degree $X_c = 100 \cdot (\Delta H_m / \Delta H_m^0)$, when ΔH_m is experimental enthalpy of PP in the PP/PET fibres and ΔH_m^0 is the enthalpy of the 100 % crystalline polypropylene (209 J/g).

The isothermal crystallization kinetics of samples was evaluated by the Avrami equation. Kinetic parameters n – Avrami exponent and K – rate constant of the crystallization have been calculated from the equation:

$$X_c = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad (1)$$

The kinetics and thermodynamics of the crystallization have been analysed on the basis of the secondary nucleation Hoffman and Lauritzen theory [10] expressed by the next equation:

$$\frac{1}{n} \cdot \log K_n + \frac{\Delta F}{2,3 \cdot R \cdot T_c} = A_0 - \frac{4 \cdot b_0 \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot T_m}{2,3 \cdot k_B \cdot \Delta H_m \cdot T_c \cdot \Delta T} \quad (2)$$

where $\Delta T = T_m^0 - T_c$ is undercooling, T_m^0 – equilibrium melting temperatures obtained by extrapolation from the melting temperature and crystallization temperature of Hoffman-Weeks plots [10], ΔH_m is enthalpy of fusion, b_0 is the distance between two adjacent fold planes, k_B is the Boltzmann constant, σ and σ_e are the free energies per unit area of the surfaces of the lamella parallel and perpendicular to the axis of high-molecular chain, ΔF is the activation energy of transport process at the liquid-solid interphase and can be calculated from the Wi-

liams-Landel-Ferry equation given by the next expression:

$$\Delta F = F_{WLF} = (C_1 \cdot T_c) / (C_2 + T_c - T_g) \quad (3)$$

where C_1 and C_2 are constants with values $C_1 = 4,12$ kcal/mol (17,24 kJ/mol) and $C_2 = 51,6$ K, T_g is glass temperature. The free energy σ_e is obtained from equation (2) and using the following values given by the literature: $b_0 = 5,24$ Å, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-38}$ J/K, $\Delta H_m = 209 \cdot 10^3$ J/kg, $\sigma = 11$ mJ/m² [10].

RESULT AND DISCUSSION

Evaluation of the thermal properties of blend PP/PET fibres shows that additives (PET, Hostalub FA, EVAo) influence the crystallization process of PP in the blend PP/PET fibres (Table 2–3).

The melting temperatures of PP component in the blend PP/PET fibres obtained from the 1.heating reflect the supermolecular structure formed during the preparation of the blend PP/PET fibres and the measurement conditions (various heating rate) and correspond with the melting temperature of the PP fibres. Melting tem-

Table 2 Melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures of PP in the blend PP/PET fibres

Samples	Heating and cooling rate, °C/min				
	5	10	15	20	30
T_m , °C – 1 st heating					
1	164,6	157,0 164,0	155,5 163,4	155,6 162,9	163,7
2	164,1	160,0 163,9	157,8 162,4	162,2	161,7
3	164,6	163,9	162,9	156,2 163,9	161,7
4	164,2	163,1	162,6	157,6 162,2	161,2
5	164,5	163,3	163,3	162,2	161,4
6	164,2	163,1	163,6	161,9	161,7
T_c , °C – Cooling					
1	117,2	114,9	113,5	112,4	110,5
2	118,9	116,5	115,2	114,3	112,9
3	117,2	114,7	113,5	112,7	111,0
4	117,8	115,1	113,9	113,0	111,0
5	117,6	114,9	113,9	114,0	110,9
6	116,9	114,9	113,2	112,1	110,0
T_m , °C – 2 nd heating					
1	159,9 166,5	159,1	158,5	158,7	158,3
2	160,2 165,8	159,4	159,0	158,9	158,3
3	159,9 166,4	159,0	158,9	158,3	158,8
4	157,4 166,2	158,9 163,7	158,5	158,3	157,8
5	160,0 166,4	160,4 162,2	158,7	158,7	158,3
6	159,6 166,7	158,8 163,9	158,5 161,9	158,0	158,3

Table 3 Experimental (exp) and calculated (calc) melting (ΔH_m) and crystallization (ΔH_c) enthalpies of PP in the blend PP/PES fibres

Samples	Heating and cooling rate, °C/min									
	5		10		15		20		30	
ΔH_m , J/g – 1 st heating										
1	exp 90,1	calc 90,1	exp 90,7	calc 90,7	exp 86,8	calc 86,8	exp 85,6	calc 85,6	exp 91,1	calc 91,1
2	83,4	84,3	83,8	84,9	78,6	81,3	79,9	80,1	80,5	85,3
3	87,6	90,1	92,1	90,7	89,7	86,8	89,3	85,6	87,8	91,1
4	80,1	84,3	82,9	84,9	81,6	81,3	80,9	80,1	81,2	85,3
5	83,5	83,6	82,8	84,2	80,4	80,6	79,1	79,4	77,8	84,5
6	80,9	84,3	80,0	84,9	82,5	81,3	78,7	80,1	79,8	85,3
ΔH_c , J/g – Cooling										
1	exp 91,7	calc 91,7	exp 94,2	calc 94,2	exp 91,5	calc 91,5	exp 89,9	calc 89,9	exp 89,2	calc 89,2
2	91,2	84,8	85,9	86,7	80,6	84,2	83,9	81,7	82,9	82,1
3	95,4	91,3	92,6	93,8	92,9	91,1	88,9	89,5	88,2	88,8
4	88,9	84,4	96,2	86,7	85,2	84,2	85,1	82,7	84,9	82,1
5	88,4	84,9	85,6	87,3	85,2	84,8	84,2	83,3	79,9	82,7
6	87,9	85,1	85,9	87,4	84,3	84,9	81,8	83,4	84,1	82,8
ΔH_m , J/g – 2 nd heating										
1	exp 84,7	calc 84,7	exp 90,6	calc 90,6	exp 85,8	calc 85,8	exp 85,6	calc 85,6	exp 84,3	calc 84,3
2	79,8	79,3	76,8	84,8	76,9	80,3	79,7	80,1	75,1	78,9
3	87,6	84,7	89,1	90,6	87,9	85,8	82,2	85,6	81,7	84,3
4	79,7	79,3	81,5	84,8	82,0	80,3	77,4	80,1	80,7	78,9
5	77,5	78,6	84,4	84,1	82,7	79,6	75,2	79,4	73,9	78,2
6	77,8	79,3	80,8	84,8	82,3	80,3	78,1	80,1	76,9	78,9

peratures of PP component in the PP fibres and in the blend PP/PET decrease by increased heating rate (Table 2).

The melting enthalpy of PP in blend PP/PET fibres is lower than the melting enthalpy of nonmodified PP. This relates with lower content of PP in blend PP/PET fibres as well as with the effect of the additives (PET, Hostalub FA and EVAc). The calculated melting enthalpies of the PP components on the basic of the component amount in the blend polymer system are higher than the experimental values (table 3). The different influence of the compatibilizers on crystallization of blend PP/PET fibres was observed in the system PP/PET/EVAc and in PP/PET/Hostalub FA as well. The melting enthalpy of PP component in blend PP/PET fibres with Hostalub FA does not reach the calculated values of melting enthalpy of PP fibres. The difference between the experimental and calculated enthalpy is substantive lower as for sample containing EVAc copolymer. The same influence of Hostalub FA is characterized for the melting enthalpy of PP component at all measurement (5, 10, 15, 20 and 30 °C/min heating rates). Both, lower and higher concentrations of the EVAc copolymer induce a decrease of melting enthalpy of PP component in all samples of blend PP/PET fibres with the same amount of the PET and Hostalub FA at all heating rates. This decrease depends on the measurement conditions of the thermal properties (heating rate). The highest difference of the experimental and calculated melting enthalpies of PP matrix in blend PP/PET fibres is at the lowest (5 °C/min) and the highest (30 °C/min) heating rates

(Table 3). The nucleating effect of Hostalub FA decreases with increased concentration of EVAc copolymer, what is confirmed by the comparison of melting enthalpy of PP in the blend PP/PET fibres with one compatibilizer (EVAc or Hostalub FA) and with both compatibilizers in various ratios. The higher experimental melting enthalpies of the PP fibres with Hostalub FA in comparison with that of calculated ones confirm the nucleating effect of the additive (Table 3).

The various cooling rates of blend PP/PET fibres show their different behaviour during the crystallization. The thermal properties of observed fibres obtained at the 1st heating reflect the former supermolecular structure created during the fibre preparation. The thermal properties obtained at 2nd heating reflect the different crystallization rate (Tables 2 and 3). The lower cooling rate causes lower crystallization temperatures (the crystallization runs at lower temperature) of PP component in the blend fibres and the crystallization of PP component in blend PP/PET fibres is more perfect. The experimental melting enthalpies of PP component in blend fibres measured at the lowest crystallization rate (5 °C/min) are higher than the calculated ones. The blend fibres have the splitting of the PP component peak, what corresponds with two PP crystalline modifications. There is α - β -modification with melting temperatures in the range 154–159 °C and α -modification with melting temperatures in the range 162–166 °C [11, 12]. Increased cooling rate decreases experimental melting enthalpy of PP component and gives α - β -modification form (Table 3). The lower temperatures and longer

Table 4 Kinetics parameters of PP crystallization in the blend PP/PET fibres

Samples	<i>n</i>	$K \cdot 10^5$	$\sigma_e \cdot 10^3, \text{ J/m}^2$
1	3,1	2,16	231
3	3,8	2,29	192
5	3,4	2,19	193

crystallization time are needed to form of the stable α -modification. The influence of compatibilizers EVAc, Hostalub FA and their blend EVAc/Hostalub FA in blend PP/PET fibres on the PP crystallization at the 2nd heating is comparable with results obtained for the 1st heating.

The thermal parameters – Avrami exponent *n* and crystallization kinetic constant *K* (which characterize the quality of crystallization) were calculated for nonmodified PP fibres, PP fibres with Hostalub FA and PP fibres with Hostalub FA and PET (Table 4).

It is well known that Avrami exponent *n* depends on the nucleation process and the geometry of the growing crystals. If Avrami index *n* is about 3, then the heterogeneous nucleation with the tridimensional spherulitic growth in a spherical form is characterized for the polymer crystallization [13]. Small variations of the Avrami exponent *n* can be done by experimental and specific errors of the Avrami model [14], as well as by the existence of both primary and secondary crystallization in the material [15]. A primary crystallization is characterized by the prevalence of nuclei and a relatively faster growth of lamellar crystals, while a secondary crystallization process is the results of the crystallization of the component with more difficulty to crystallize and/or of the increment in the perfection of existing crystallites [13, 16]. If the value of *n* is about 2, than the polymer crystallization with the bidimensional crystal growth in the form of disk [13] is supposed. The crystallization kinetic constant *K* characterizes the rate of PP crystallization.

From the values of Avrami exponent *n* (*n* = 3,1–3,8) it can be concluded that during the PP crystallization of the PP fibres, fibres from PP with addition of Hostalub FA and in blend PP/PET fibres with addition of Hostalub FA the heterogeneous nucleation with a tridimensional spherulitic growth of PP crystallites is observed. The PP fibres with addition of Hostalub FA have the highest value of Avrami exponent (*n* = 3,8) as well as the highest crystallization kinetic constant *K* (*K* = 2,29). These confirm two values that Hostalub FA is a good nucleating agent for PP. In blend PP/PET/Hostalub FA the nucleating effect of Hostalub FA on the crystallization ability of PP component is suppressed (*n* = 3,4; *K* = 2,1). Decreased nucleating effect of Hostalub FA in this system could be caused by the decrease of the PP amount in this blend, by the dispersion of PET in PP matrix, by the creation of PP/PET interphase and dis-

persion of Hostalub FA in PP and PET components of this system (Table 4).

The secondary nucleation Lauritzen-Hoffman theory (6) was used for the calculation of the free energy (σ_e) per unit area of the surfaces of the lamellae perpendicular to the chain direction of PP macromolecules. The free energy was calculated for three samples i.e. nonmodified PP fibres (sample 1), PP fibres with Hostalub FA (sample 3) and blend PP/PET fibre with Hostalub FA (sample 5). Addition of Hostalub FA and blend of PET/Hostalub FA to the PP causes the decrease of free energy of crystal creation in comparison with this of nonmodified PP. It means that for creation of crystallites a lower energy is necessary and their creation is faster and more frequent in comparison with nonmodified PP (Table 4).

CONCLUSION

From presented thermal properties of the PP and blend PP/PET fibres with compatibilizers EVAc and Hostalub FA it can be observed that:

1. The heating and cooling rates influence on the thermal properties of observed PP/PET fibres
2. Hostalub FA and EVAc copolymer influence the crystallization of PP component in blend PP/PET fibres. Hostalub FA increases and EVAc copolymer decreases the PP crystallization ability in the blend PP/PET fibres.
3. Crystallization in PP fibres, in PP fibres with Hostalub FA and in the blend PP/PET/Hostalub FA is characterized by heterogeneous nucleation with a tridimensional spherulitic growth of crystallites. The Avrami exponent *n* is in the range 3,3–3,8.
4. The addition of Hostalub FA and PET to PP causes the decrease of free energy, which is needed for creation of crystals.

Acknowledgement: Support of the Grant agencies APVT (Grant No 20-010102) and VEGA (Grant No A26-FCHPT, STU) is appreciated.

REFERENCES

- [1] Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Marcinčinová, T.: Macromol. Symp., 176, 2001, 65–72
- [2] Marcinčin, A., Brejka, O., Murárová, A., Hodul, P., Brejková, A.: Vlákna a textil (Fibres and Textiles) 6(3), 1999, 119–124
- [3] Marcinčin, A.: Progr. Polym. Sci., 27, 2002, 853–913
- [4] Ujhelyiová, A., Marcinčin, A., Zemanová, E., Ondrejmiška, K., Marcinčinová, T.: Vlákna a textil (Fibres and Textiles), 3(4), 1996, 134–140
- [5] Seves, A., Testa, B., Markandali, B., Bergamasco, L., Munaretto, G., Beltrame, P., L.: Dyes and Pigments, 35(4), 1997, 367–373
- [6] Seves, A., DE Marco, T., Siciliano, A.: Dyes and Pigment, 28(4), 1995, 19–29

- [7] Ebrahimi, G., N., Hassan-Nejed, M.: *Iranian J. Pol. Sci.*, 13, 1, 2000
- [8] Zemanová, E., Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Ondrejmiška, K.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 3(2), 1996, p. 36–42
- [9] Marcinčin, A., Brejka, O., Ujhelyiová, A., Körmendyová, E., Staruch, R.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 10(1), 2003, 3–8
- [10] Arroyo M., Zitzumbo R., Avalos F.: *Polymer* 41, 2000, 6351–6359
- [11] Marcinčin A., Ujhelyiová A., Marcinčinová T.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 1, 1994, 81–88
- [12] Marcinčin A., Ujhelyiová A., Marcinčin K., Marcinčinová T.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 3 (3), 1996, 92–99
- [13] Mandelkern L.: *Crystallization of polymers*. New York: McGraw-Hill, 1964.
- [14] Avrami , M.J.: *Chem. Phys.* 4, 1941, 315
- [15] Martuscelli E., Pracella M., Crispino L.: *Polymer*, 24, 1983, 693
- [16] Sharples A.: *Introduction to polymer crystallization*, London: Arnold, 1966.

Received: December 2003

Kryštalizácia polypropylénu v zmesných PP/PET vláknach

Translation of Abstract
**Crystallisation behaviour of polypropylene
 in blend PP/PET fibres**

PET a kompatibilizátory (Hostalub FA a EVAc) v PP vlátkne spôsobujú zmenu v procese tavenia a kryštalizácie, tvorby morfologickej štruktúry ako aj obsahu kryštalickej fázy PP matrice pri príprave zmesných PP/PET vlákien v porovnaní s vláknami z čistého PP. Termické veličiny (teplota a entalpia tavenia, teplota a entalpia kryštalizácie) zmesných PP/PET vlákien, ktoré charakterizujú proces tavenia a kryštalizácie PP zložky systému, boli hodnotené pomocou DSC metódy. Zároveň boli hodnotené aj parametre (Avramiho index n , rýchlosťná konštantá K a volná energia tvorby kryštalitov σ_e) pro-

cesu kryštalizácie zmesných PP/PET vlákien. Sledované kompatibilizátory (Hostalub FA a EVAc) majú rozdielny vplyv na kryštalizáciu PP zložky v zmesných PP/PET vláknach. Hostalub FA sa chová ako nukleačné činidlo, ktoré zvyšuje kryštalizačnú schopnosť PP. Kompatibilizátor EVAc znížuje kryštalizačnú schopnosť PP. Pri kryštalizácii PP dochádza k heterogénnej nukleácií s rastom trojrozmerných kryštalitov. Aditíva (Hostalub FA, EVAc a PET) heterogénnu nukleáciu a trojrozmerný rast kryštalitov pri kryštalizácii PP zložky v sledovaných systémoch len zvýrazňujú.

THE INFLUENCE OF SIZE ON WARP CHARACTERISTICS

Stepanovic J., Stamenkovic J., Stojanovic N.

Faculty of Technology, Leskovac, Nis University

The characteristic of warps were analyzed before and after the process of sizing. At the same time mechanical characteristics were analyzed, too: interrupting force, interrupting stretching, beginning modul of yarn deformation and the force on the border of creeping. Besides that, the hairiness of yarns was being examined before and after the process of sizing. The link of coat of sizing mass and the characteristics of the cotton warps and the warps from the mixture of polyester and cotton fibres were shown by the using of the obtained results.

INTRODUCTION

The usage of modern technical-engineering solutions led to the increase of the production and the using of the looms. However, great speeds of threading a woof through a yawn require the yarn of high quality. In spite of that better quality of yarn is required, which is exposed to stronger deformation and friction during the process of weaving, on a loom.

Besides the great improvement that is achieved in development of weaving process there is still a problem of minimizing of interrupting of wires during the weaving, such a preventing of appearing incorrigible mistakes.

Decreasing of the number of mistakes for about 50 % in last 20 years contributed the increasing of the textile quality. It is mostly achieved [9] by important decreasing of the number of the stoppage of loom, as the consequences of the ininterrupting of wire, but also the damage of loom. It is established that, at weaving cotton textile, 20 % goes for the problems with weft and 80 % goes for the errors of warp. In general, 20÷30 % of the main causes of stoppage come from the errors in yarn, 30÷40 % depend directly or indirectly on the preparation for weaving, and 30÷40 % are concerned on the process of weaving itself. All this shows that all the measurements which are taken in the process because of the optimisation of the whole process not shall be directed only on loom, but on technological processes preceding weaving, too.

MATERIAL AND METHODS

The experimental part of the work includes the analysis of the characteristics prepared yarns for warps. The characteristics of the yarn are analyzed before and after the process of sizing. For sizing analyzed warps the synthetic adhesive substance on the warp of polyvinyl alcohol was prepared.

As the experimental material 18 cotton warps (14,3 tex to 35,7 tex) are used, such as 16 warps of mixture of the fibres PES/Co 67/33 % (14,3 tex to 29,4 tex).

The interrupting characteristics of the raw and sizing warps were examined on the dynamometer "INSTRON". Besides that, the dependence of the force – relative stretching was graphically evidenced on the dynamometer. According to the graphic force – relative stretching the beginning module of deformation of yarn (represents the force which causes the relative deformation of yarn of 1 %) was determined. The force on the "border of creeping" was also determined where the first continuous deformation begins which appears after the border of elasticity. It is numerically determined in the point where $F'''(\varepsilon) = 0$ [11].

The hairiness of the yarn is also measured on the device "USTER TESTER 3".

RESULTS AND THE DISCUSSION

As one of the reasons of appearing of interrupting of the yarns of warps in the process of weaving is their insufficient strength, before the process of weaving, the examination of the interrupting characteristics of the cotton yarn is done. The yarns before and after the process of sizing were examined, and on graphics fig. 1 and fig. 2 the changes of these characteristics (in percents) in regard to the coat of the sizing mass on warp were shown.

The results show that after the process of sizing it causes to the increasing of the interrupting force of the analyzed yarns (fig. 1) where one of the basic tasks of the process of sizing of the warp is realized. Besides that, as the consequence of sizing it causes to decreasing of the interrupting stretchings of yarn (fig. 2), because the sizing yarn became brittle.

Before the process of weaving the examining of the interrupting characteristics of the yarns of mixture of fibres PES/Co; 67/33 % were done, too, and on graphics fig. 3 and fig. 4 the change of the given characteristics in regard to the used coat of the sizing mass on warp is shown.

By correct projecting of the yarn on the warps and by the choice of the optimal coat of the sizing mass the conditions for undisturbed process of weaving are rea-

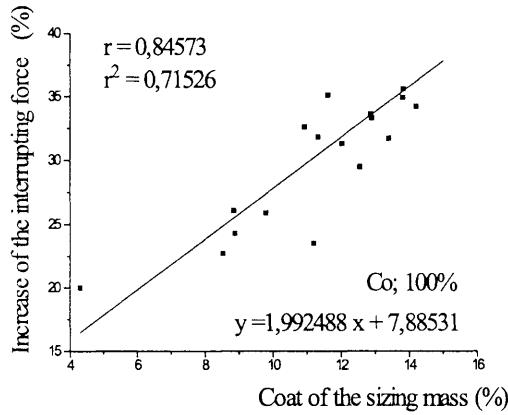


Fig. 1

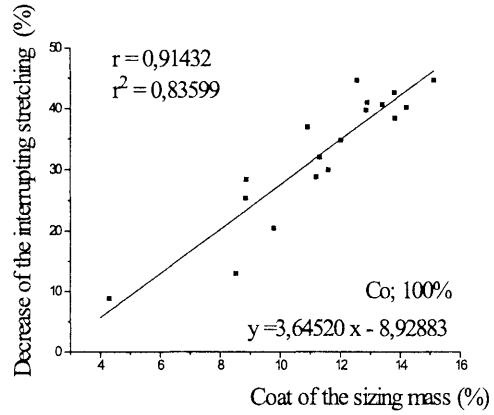


Fig. 2

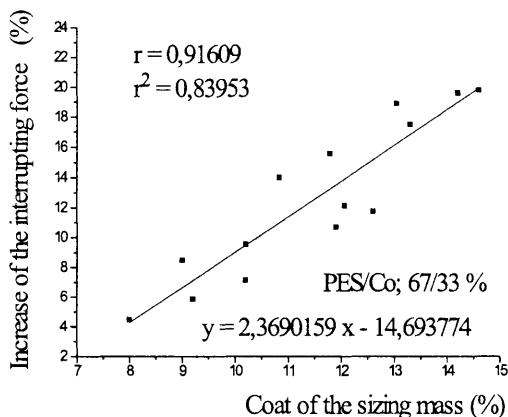


Fig. 3

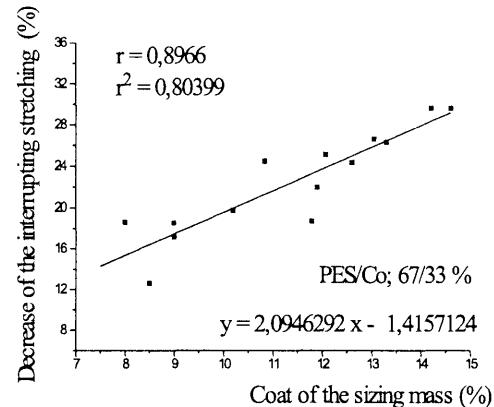


Fig. 4

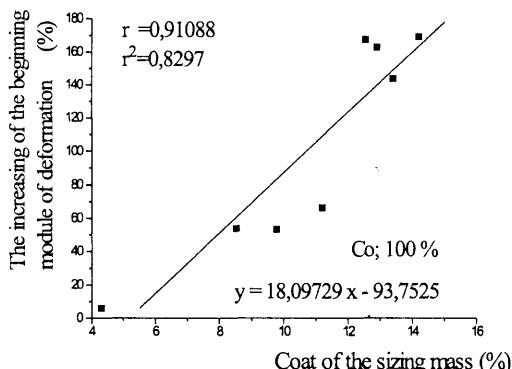


Fig. 5

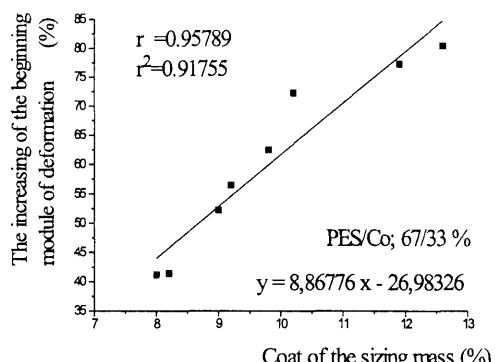


Fig. 6

lized. The coat of the sizing mass, besides all, should provide preservation of the characteristics of used yarns and increasing of usage of looms.

The results showed that after the process of sizing it causes to great increase of the beginning module of yarn deformation, which shows that the ability of yarn to oppose deformation increases, too.

In picture fig. 5 the dependance of the increase of the beginning module of deformation from the coat of the sizing mass on cotton warps is shown. Depending on the tension of warping wires which is going to be used in the weaving process, such as at the characteristics of non sizing yarns, the needed coat of the sizing mass

on warp can be defined, and the warp could stand the intensities of forces which it is going to be exposed on loom, without disturbing [12] its quality. In that way the appearance of the plastic deformations of the yarn is prevented, while the better quality of formed textile is ensured at the same time. In picture fig. 6 the influence of the coat of the sizing mass on the increase of the beginning module of deformation of warps of mixture of fibres PES/Co; 67/33 %.

The intensities of forces on the border of creeping of changeable yarns are of great importance of the preservation of characteristics of warps in the process of weaving. In all cases the increasing of the force on the

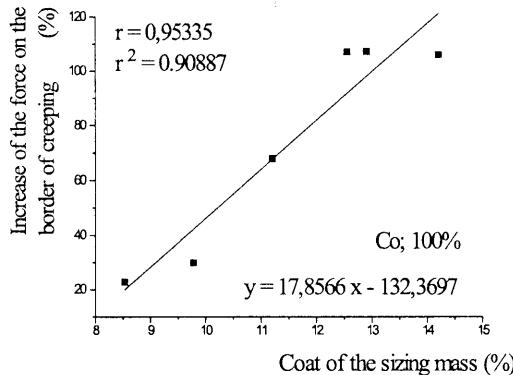


Fig. 7

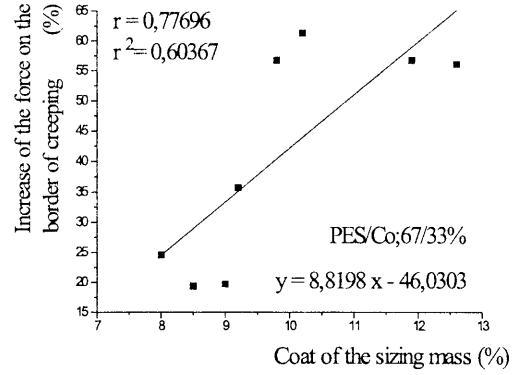


Fig. 8

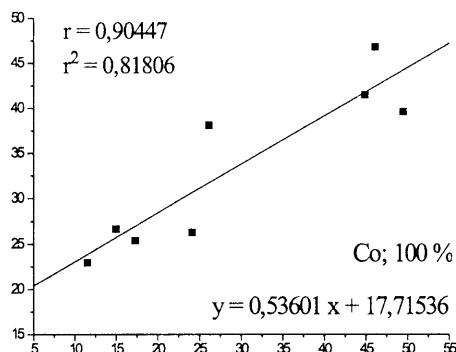


Fig. 9

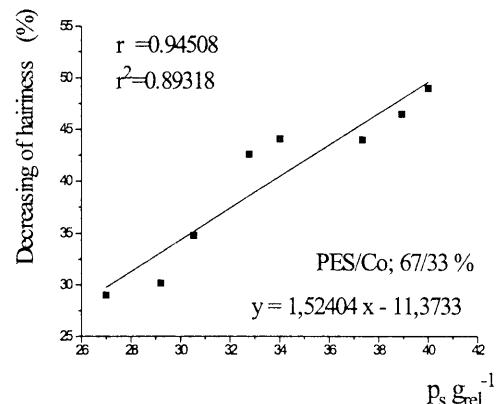


Fig. 10

border of creeping of yarn after the process of sizing is noticed. It is very important because the parametre defines the maximum force which the yarn of warp can be exposed to in the process of weaving without significant disturbing of its quality. The influence of the coat of the sizing mass on the value of the force on the border of creeping of cotton warps is shown in picture fig. 7, while given dependance for the warps of mixture fibres PES/Co; 67/33 % is shown in picture fig. 8.

One of the main aims of the process of sizing is also making smooth surfaces of yarns in order to decrease friction with working organs of loom which have contact with warp during the process of weaving.

Hairiness is the characteristic of the yarns made of staple fibres. From the aspect of usage of yarn for points of need hairiness makes noticed problems in the process of weaving, and that is why it must be eliminated, or at least mitigated until the finish of the weaving process of such a warps.

The results of researching showed that the hairiness of the yarn decreases after the sizing, that makes one of the main aims of sizing process realized [2 and 4]. In that way the yarns smoothness increases which leads to friction forces decreasing which are the result of warp yarns contacts with back rest roller, drop wires, needles and reed dents. Thus, the total yarns tension during weaving process decreases and the number of breaks of yarns threads as well.

Sizing agents decrease yarns hairiness by sticking of protruded fibres on yarns surface. These protruded fibres in their free state and more thrown over neighbouring threads form bridges which are more stronger if the degree of sizing, specific sticking and bath viscosity are bigger.

With too little size substance coats protruding fibres are not fixed enough to the surface of neighbouring yarns so that there is not the occurrence of their break. Nevertheless, if the degree of sizing is bigger, fibrous bridges during threads separation process are broken which causes yarns dishevel, but at the same time, protruding ends of fibres are shorter so that they cannot cause a serious problem with weaving.

Relative warp density in sizing tub also influences the hairiness reduction. It is known that with the unchangeable number of warp yarns, indexes of warp filling in sizing tub increase if the thickness of warp threads increases, which prevents sizing bath from reaching all protruding fibres and sticking them to the yarns surface. It may diminish the reducing effect of hairiness in the process of warp sizing. That is the reason why we apply sizing with two tubs, which is to achieve less relative warp density per tub and better quality of sizing in the end. This is to influence that during the analysis of hairiness reduction in warps sizing process the influence of relative density must not be neglected.

Since size substance coat (p_s) and relative threads density (g_{rel}) have a considerable influence to hairiness

reduction in the figure 9 has been shown reduction dependence of analyzed cotton warps hairiness (K_H – expressed in percentage in the relation to the hairiness before sizing process) from these parameters. Besides, in the figure 10 dependence of yarns hairiness reduction from size substance coat and warp relative density of fibre blends polyester/cotton, 67/33% has been shown.

Hairiness reduction to the lowest possible degree in sizing process is of great importance especially for up-to-date pneumatic looms. As this influence the reduction of warp friction forces with touchable surfaces, friction forces between neighbouring warp threads are also lower what causes a minimal dishevel of warp thread. Thus, the binding process of neighbouring threads and their breaks is prevented. Besides it influences self breaks warp threads binding in the front part of the shed it also causes some disturbances during tucking in process through the shed so that it influences, in the end, a large number of looms delays because of the weft.

CONCLUSION

In the producing working conditions for warp sizing very often unsuitable coat of the sizing mass are used and are determined according to same experimental indexes. In that way because of the insufficient coat of the sizing mass on the warp the number of interrupting of warping yarns increases because of insufficient intensity and higher hairiness. On the other hand, if the too big coat of the sizing mass on the warp are used, the stiffness of the yarn increase, which is not good for the weaving process and the means for sizing are spent unnecessary, which has the negative influence on the economy of producing of these textile. So it is necessary to determine the optimal coat of the sizing mass on

the warp which enable realizing the weaving process with the maximal usage. However, the special problem at determining of the optimal coat of the sizing mass on the warp in the varying of the quality of used yarns, and the recommendations of the producer of means for sizing (which recommend sizing means coat depending on fineness and composition of yarns), cannot be usually taken as the final solutions. That is why the determining of the coat of the sizing mass, in dependence of the characteristics of the sort of yarn before the sizing process and known tension of the warping yarns, which is going to be applied on looms during the weaving, presents the method which can successfully be used in textile factories.

REFERENCES

- [1] J. Stepanovic, B. Antic, K. Zafirova, M. Stamenkovic, Industria textila, Bukurest, No. 3, 2000, 171-174.
- [2] J. Stepanovic, B. Antic, V. Gligorijevic, N. Stojanovic, Pakistan Textile Journal, Pakistan, jun, 2001, <http://www.ptj.pk.com>.
- [3] J. Stepanovic, B. Antic, M. Stamenkovic, N. Stojanovic, Tekstilna industrija, Beograd, No 11-12, 1998, 17-20.
- [4] J. Stepanovic, B. Antic, N. Stojanovic, V. Gligorijevic, Tekstilna industrija, Beograd, No 1-2, 2000, 11-14.
- [5] J. Stepanovic, B. Antic, K. Zafirova, M. Stamenkovic, Symposium, Skoplje, 1999., Proceedings, 515-518.
- [6] J. Trauter, K. Gotz, Textil Praxis International, No 2, 1986, 121-123.
- [7] J. Stepanovic, B. Antic, M. Stamenkovic, Glasnik, Banja Luka, No 42, 2000, 61-65.
- [8] J. Stepanovic, N. Stojanovic, B. Antic, M. Stamenkovic, Symposium on novelties in textiles, Ljubljana, 2000, Proceedings, 258-263.
- [9] F. Legler, Tekstil, Zagreb, No. 9, 1998, 476.
- [10] J. Trauter, International Textile Bulletin, No 2, 1996, 21-26.
- [11] Bukosek V., Zbornik referatov, FNT, Ljubljana, 1983, 41-57.
- [12] K. Gruending, G. Kugler, Melland Tehtilberichte No 9, 1991, 724.

Received: September 2003

VPLYV ŠLICHTY NA CHARAKTERISTIKU OSNOVY

Translation of Abstract The influence of size on warp characteristics

Charakteristika osnovy bola analyzovaná pred a po procese šlichtovania. Súčasne boli analyzované tiež mechanické vlastnosti: tržná sila, predĺženie pri roztrhnutí, počiatočný modul deformácie priadze a sila na okraj zmrštenia. Okrem toho bola skúmaná chlpatosť priadze pred a po šlichtovaní. Viazaná vrstva šlichty a charakteristiky bavlnenej osnovy a osnovy zo zmesi polyesterových a bavlnených vláken boli preukázané použitím získaných výsledkov.

POLYPROPYLÉNOVÉ KOMPOZITY Časť 2. NANOKOMPOZITY

Mlynarčíková Z., Borsig E.,

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

Nanokompozity – nová trieda kompozitov, kde polyméry plnené časticami majú aspoň jeden rozmer disperzných častic v nanooblasti. Rozlišujeme tri typy nanokompozitov, podľa toho kolko rozmerov disperzných častic je v tejto oblasti. Ak tri rozmery častic sú v nanooblasti, pojednáva sa o *izodimenzionálnych nanočasticach*, ako sú sférické (guľovité) nanočastice SiO_2 [1,2,3]. K tomuto typu nanočastic tiež zahŕňame aj polovodičové nanoklastre [4], a iné [2]. Ak dve dimenzie sú v nanorozmeroch a tretia je dlhšia, tvárnna pozdĺžna štruktúra, hovoríme o *nanotrubiciach* alebo *whiskerach*, napr. uhlíkové nanotrubice [5] alebo celulózové whiskery [6,7]. Sú vo veľkej mieri študované ako spevňujúce nanoplnivá ktoré poskytujú materiály s nezvyčajnými vlastnosťami. Tretí typ nanokompozitov je charakterizovaný iba jednou dimensiou v rozsahu nanometrov. V tomto prípade plnivo je prítomné vo forme plôšok jedno alebo niekoľko nanometrov hrubých a sto až tisíc nanometrov dlhých. Táto trieda kompozitov sa môže chápať pod názvom *polymérové vrstvy kryštálových nanokompozitov* (ang. *polymer-layered crystal nanocomposites*). Tieto materiály sú väčšinou získané interkaláciou (vsunutím) polyméru (alebo monoméru následne polymerizovaného) do medzivrstvového priestoru hostiteľských kryštálov. K dispozícii je široká variácia syntetických aj prírodných plnív ktoré sú vhodné za špecifických podmienok interkalovať polymér. Nanokompozity získané dispergáciou nanočastic preukázať výrazné zlepšenie mechanických, termických, optických a fyzikálno-chemických vlastností v porovnaní s čistým polymérom alebo s konvenčnými (mikročasticovými) kompozitmi, ktoré ako prvé vynášiel Kojima a kol. [8] pre nylon-kaolínové nanokompozity. Zlepšenie vedie napr. k zvýšeniu modulu, pevnosti a tepelnej rezistencie, ale aj k zníženiu pripustnosti plynov a horľavosti.

Polyolefíny reprezentujú ďalšiu dôležitú triedu polymérov, ktorá sa skúma v oblasti nanokompozitov prostredníctvom *in situ* interkalovaného polymerizačného procesu. Tudor a kol. [9] dokázal schopnosť rozpustných metallocenových katalyzátorov interkalovať do vnútra

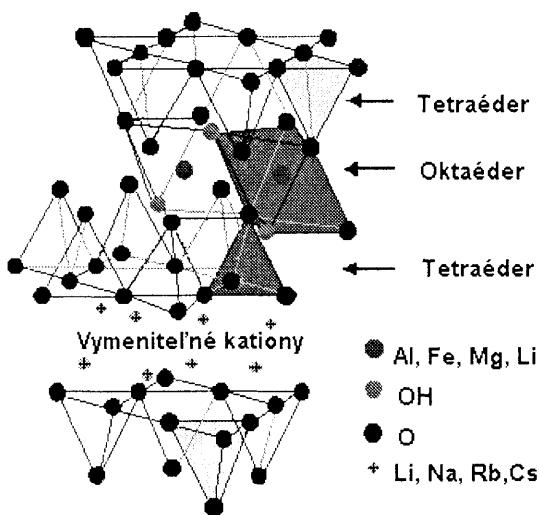
silikátových vrstiev a podporovať koordinačnú polymerizáciu propylénu.

1. ŠTRUKTÚRA VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV

Zo všetkých potenciálnych nanokompozitných prekurozov sú vrstevnaté kremičitané (napr. kaolín, montmorillonit) všeobecne najviac preskúmané a dostupné. Ich ďalšie skúmanie interkalátovou chémiou je predmetom výskumu už dlhší čas [10,11].

Vrstevnaté silikáty bežne používané v nanokompozitoch patria do štruktúrnej triedy známej ako 2:1 fylosilikáty. Ich kryštálová mriežka pozostáva z dvoch-dimenzionálnych vrstiev, kde prostredná oktaédrická plocha ktorú vytvárajú atómy hliníka alebo horčíka je spojená s dvoma prevrátenými tetraédrami tak, že kyslíkové ióny oktaédrovej plochy patria tiež plochám tetraédrov. Hrúbka vrstvy je približne 1 nm, bočné rozmery týchto vrstiev sa môžu pohybovať od 300 Å do niekolkých mikrónov a viac, závisí to od príslušného silikátu. Tieto vrstvy sa samé organizujú do zhlukov s pravidelnými Van der Waalsovými medzerami medzi nimi, ktoré sa tiež nazývajú medzivrstvy alebo galérie. Izomorfou substitúciou vo vnútri vrstiev (napr. Al^{3+} nahradený Mg^{2+} alebo Fe^{2+} , alebo Mg^{2+} nahradený Li^+) sa vytvárajú záporné náboje a tieto vyvažujú kationy alkaličkých kovov alebo kovov alkaličkých zemín, ktoré sú umiestnené v medzivrstvách. Ak sily, ktoré držia jednotlivé vrstvy pokope sú slabé, interkalácia malých molekúl medzi vrstvy je ľahká [16]. Za účelom chovania sa týchto hydrofilných silikátov viac organofilné, hydratované kationy medzivrstiev môžu byť nahradené kationovými surfaktantmi ako sú alkylamónium alebo alkylfosfónium. Modifikovaný íl (alebo organoíl) sa stáva organofilný, jeho povrchová energia je nižšia a je viac kompatibilný s organickými polymérmi. Tieto polyméry môžu za určitých podmienok interkalovať vo vnútri galérií.

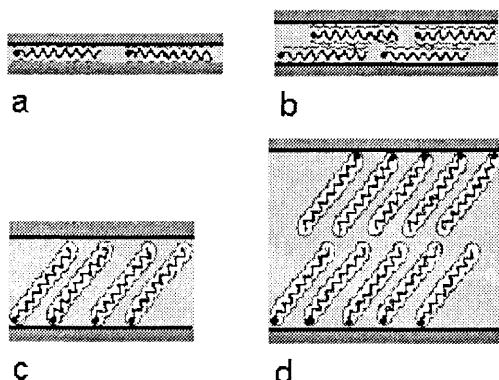
Montmorillonit, hektorit a saponit sú najbežnejšie používané vrstvené silikáty. Ich štruktúra je na obr. 1 [12].



Obr. 1 Štruktúra 2:1 fylosilikátov

Tento typ ílu je charakteristický pomerne nízkym záporným povrchovým nábojom (známym ako kationová výmenná kapacita, udávaná v meq/100g). Náboj vrstvy nie je v celom objeme konštantný ale sa mení od vrstvy k vrstve a preto sa udáva ako priemerná hodnota nábojov v celom kryštále. Úmerne, väčšina výmeny schopných kationov je lokalizovaná vo vnútri galérií, aj keď malá časť náboja vyvážujúcich kationov je umiestnená na vonkajšom povrchu kryštalitu. Ak sa hydratované kationy ionovo vymenia za organické kationy takými ako je objemnejší alkylamónium dosiahne sa zväčšenie medzivrstvového priestoru.

Aby sa dala opísat štruktúra medzivrstiev v organo-íloch, je dôležité vedieť, že záporný náboj vzniká v silikátovej vrstve, kationova horná časť (hlava) skupiny alkylamóniovej molekuly dáva prednosť umiestneniu na povrchu vrstvy, volný organický zvyšok (reťazec) sa orientuje smerom od povrchu. V danom teplotnom rozsahu, dva parametre potom určujú stabilitu medzivrstvových vzdialenosí: kationová výmenná kapacita vrstveného silikátu, ktorá je podmienená stesnaním reťazcov, a dĺžka organických reťazcov. Podľa difrakcie X-lúčov



Obr. 2 Usporiadanie alkylových reťazcov vo vrstevnatých silikátoch:
(a) horizontálna monovrstva; (b) horizontálna dvojvrstva; (c)
alkánový – typ monovrstvy a (d) alkánový-typ dvojvrstvy.

(XRD), organické reťazce môžu ležať buď paralelne k silikátové vrstve vytvárajúce mono alebo bivrstvy, alebo v závislosti od hustoty stesnania reťazcov a ich dĺžky, môžu byť usporiadane smerom od povrchu, vytvárajúce mono, alebo rovnako bimolekulovo naklonené „alkánové“ usporiadanie [13] ako je na obr. 2.

Viac realistický opis navrhlo Vaia a kol. [14], ktorý je založený na FTIR experimentoch. Zistilo sa, že so znížením medzivrstvovej hustoty stesnania reťazcov alebo ich dĺžky, sa interkalované reťazce stávajú viac neusporiadanými. Neusporiadanosť reťazcov môže byť tiež spôsobená rastom teploty. Keď sa volný povrch molekuly nachádza v tomto stave, reťazce si uchovávajú orientačný poriadok podobný poriadku, ako je v kvapalno-kryštalickom stave.

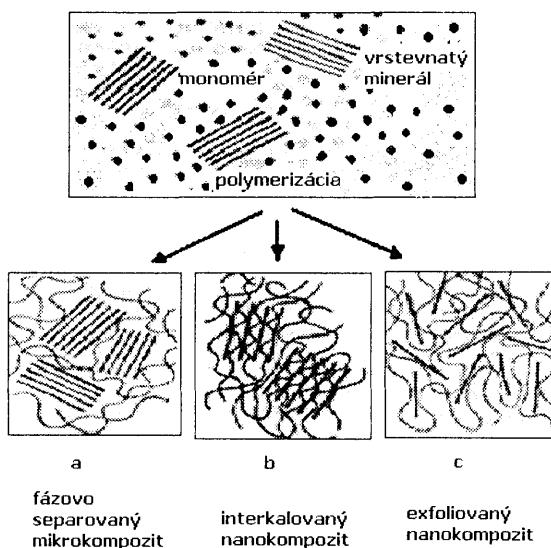
Táto interpretácia sa potvrdila aj molekulovo dynamickými simuláciami, ktorými sa zistilo nápadné chovanie vrstiev s neusporiadanou, ako keby kvapalnou štruktúrou, ktorá môže viesť k viac usporiadanej štruktúre so zvyšujúcou sa dĺžkou reťazcov [15]. S rastom dĺžky reťazcov sa medzivrstvová štruktúra javí postupne, od neusporiadaných k viac usporiadaným monovrstvám potom „skokom“ k viac neusporiadaným pseudo-dvojvrstvám.

2. ŠTRUKTÚRA NANOKOMPOZITOV

Štruktúra nanokompozitov závisí od povahy použitých komponentov (vrstevnatých kremičitanov, organických kationov a polymérovej matrice) a od metódy prípravy. Tri hlavné typy kompozitov sa môžu získať, keď vrstevnatý kaolín je asociovaný s polymérom (obr. 4) [16]

Keď polymér je neschopný interkalovať medzi silikát, získa sa fázová separácia kompozitu (obr. 4a), ktorého vlastnosti zostávajú v rovnakom rozsahu ako tradičné mikrokompozity. Na druhej strane sa z tejto klasickej triedy kompozitov môžu získať dva typy nanokompozitov: interkalovaný a exfoliovany. Interkalácia štruktúra (obr. 4b) je taká, v ktorej jednoduchý (a niekedy viac ako jeden) rozvinutý polymérový reťazec je interkalovaný medzi silikátové vrstvy. Výsledkom je potom dobre usporiadana multivrstvová morfológia, pozostávajúca z alternujúcich polymérových a anorganických vrstiev. Keď silikátové vrstvy sú dokonale a rovnomerne rozdispergovane v spojitej polymérovej matci získa sa exfoliována-rozvrstvená štruktúra (obr. 4c).

Na charakterizáciu týchto štruktúr sa používajú dve doplnkové techniky. Prvá XDR (röntgenová radiácia) sa používa na charakterizáciu interkalovanej štruktúry - na pozorovanie medzivrstvových vzdialenosí. Interkaláciou polymérových reťazcov sa zvyčajne zvyšuje medzivrstvová vzdialenosť v porovnaní so vzdialenosťou použitej organickej vrstvy. Druhá TEM (transmisiu elektronová mikroskopia) sa používa na charakterizáciu morfológie nanokompozitov.



Obr. 4 Znázornenie rôznych typov kompozitov vznikajúcich interakciou vrstevnatých kremičitanov a polymérov: (a) fázovo separovaný mikrokompozit; (b) interkalovaný nanokompozit a (c) exfoliovaný (rozvrstvený) nanokompozit.

3. PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV

Pre prípravu polymérových nanokompozitov sa najčastejšie používajú vrstevnaté minerály pribuzné slude, najmä montmorillonit [17–19]. Častice montmorillonitu majú tvar vločiek menších ako dva mikróny a skladajú sa z vrstiev o hrúbke veľmi blízkej jednému nanometru. Vďaka svojej chemickej štruktúre je montmorillonit hydrofilný a vo vodnom roztoku ľahko napučiava. Pre dosiahnutie dobrej adhézie s nepolárnymi polymérmi treba tento minerál chemicky modifikovať.

Polymérové vrstevnaté kremičitanové nanokompozity sa môžu pripraviť nasledovnými spôsobmi:

1. Exfoliácia-adsorpčia

Vrstevnatý silikát je exfoliovaný (rozvrstvený) do jednoduchých vrstiev za použitia rozpúšťadla, v ktorom sa polymér (alebo predpolymér v prípade nerozpustných polymérov takých ako polyimid) rozpúšťa. Tieto vrstevnaté silikáty majú slabé medzivrstvové sily a preto môžu byť ľahko rozdispergovane v požadovanom rozpúšťadle. Polymér sa potom adsorbuje na rozvrstvené plochy a po odparení rozpúšťadla (alebo jeho vyzrážaní) dôjde k opäťovnému zloženiu vrstiev sendvičového polyméru, prípadne k obnoveniu viacvrstvovej štruktúry. K takému procesu patria tiež nanokompozity získané priamo emulznou polymerizačiou, pri ktorých vrstevnaté silikáty sú dispergované vo vodnej fáze.

2. In situ interkalačná polymerizácia

V tejto technike vrstevnatý silikát je napučaný vo vnúttri kvapalným monomérom, alebo roztokom monoméru aby polymér vznikal priamo medzi interkalovanými plochami. Polymerizácia môže byť iniciovaná ohrevom,

radiáciou, difúziou vhodného iniciátora, ale tiež použitím takého organického iniciátora alebo katalyzátora, ktorý sa predtým pripraví priamo kationovou výmenou vo vnútri medzivrstvy ešte pred jej napúčaním s monomérom.

3. Interkalácia tavením

Pri interkalácii tavením sa vrstevnatý silikát zmieša s roztavenou polymérnou matricou. Za týchto podmienok, ak povrhy vrstiev plniva sú dostatočne kompatibilné s vybraným polymérom, ten môže migrovať do medzivrstvového priestoru a tvoriť interkalovaný alebo exfoliovaný nanokompozit. Táto technika si nevyžaduje rozpúšťadlo.

4. Templatová (matricová) syntéza:

Tento spôsob syntézy sa používa v širokom rozsahu pri príprave dvojvrstvových nanokompozitov založených na hydroxylovom základe [20, 21], ale už oveľa menej sa využíva na prípravu vrstevnatých silikátov. V tejto technike vrstevnaté silikátové nanokompozity vznikajú *in situ* hydrotermálnou kryštalizáciou ílových vrstiev (hektorit) vo vodnom roztoku obsahujúcom polymérový gél. Polymér (napr. polyanilín, polyakrylonitril a iné) často pôsobí ako matrica (templát) pre vznik vrstiev, podporuje nukleáciu a rast anorganických hostiteľských kryštálov. Polymér zostáva zachytený vo vnútri vrstiev počas ich rastu. Medzivrstvová vzdialenosť lineárne závisí od hm% včleneného polyméru. Zdá sa, že včlenenie polyméru vo vnútri rastúcich vrstiev je limitovaný presnou rovnováhou medzi zápornými nábojmi ílových vrstiev a katiónnimi, ktoré nesú polymérové reťazce.

Vrstevnaté silikátové nanokompozity získané templatovou syntézou nemôžu konkurovať prírodným vrstevnatým silikátom z kinetického hľadiska ich tvorby a ich priemerná dĺžka je limitovaná, dosahuje približne jednu tretinu z prírodných vrstevnatých silikátov.

3. 1 Interkalácia tavením

Termodynamika riadi interkaláciu vo vnútri polymérových vrstiev modifikovaného silikátu, zatiaľ čo polymér je roztavený. Tento spôsob popisuje teória Vaia a Giannelisa [22]. Interkalácia polymérov je determinovaná súhrou entropických a entalpickej faktorov. Uzavretie polymérových reťazcov medzi silikátové plôšky má za následok zníženie celkovej entropie makromolekulových reťazcov, a tento nežiadúci jav je kompenzovaný zvýšením konformačnej voľnosti dosiahnutej alkylovými reťazcami detergenty.

Malé zvýšenie rozostupov medzi plôškami veľmi neovplyvňuje zmenu celkovej entropie a interkalácia je do veľkej miery poháňaná zmenou celkovej entalpie. V tejto štúdii entalpia miešania je klasifikovaná dvoma zložkami:

1. nepolárnymi interakciami, zväčša nepriaznivými, vzniknutými z interakcií medzi polymérom a reťazcami alifatickej (nepolárnej) povrchovo aktívnej látky (PAL),

2. polárnymi interakciami, ktoré vznikli z Lewisových kyselín/zásad vo forme vrstevnatých polárnych silikátov interakciou s polymérovými reťazcami.

Vo väčšine konvenčných organicky modifikovaných silikátov sily reťazcov PAL sú nepolárne a disperzne sily dominujú interakciám polymér-PAL. Naopak, znižovanie priaznivej energie je spojené so zavádzaním viacerých priaznivých povrchových polymérových interakcií. Entalpia miešania sa môže prejavovať vhodnou maximalizáciou hodnoty a počtom priaznivých povrchových interakcií polymérov, zatiaľ čo minimalizované hodnoty a počet nepriaznivých nepolárnych interakcií medzi polymérom a alifatickými reťazcami sa realizujú pozdĺž povrchov modifikovanej vrstvy.

Polypropylén bol tiež testovaný pre prípravu nanokompozitov. Sledovala sa priama interkalácia PP v jednoduchých organicky modifikovaných vrstvách silikátov. PP je prveľmi nepolárny na interakciu s modifikovanými vrstvami. V prvej štúdii Kato a kol. [23] sa opisuje interkalácia taveniny PP reťazcov modifikovaných maleínanhydridom (PP-MA) alebo hydroxylovými skupinami (PP-OH) v oktadecylamóniu zámenou montmorillonitu (CEC: 119 mekv/100g). PP-MA ($M_w = 30,000$; číslo kyslosti = 52 mg KOH/g) alebo PP-OH ($M_w = 20,000$; OH hodnota = 54 mg KOH/g) sa zmiešal tavením s presne stanoveným množstvom modifikovaného montmorillonitru pri 200 °C počas 15 min. Získané interkalované nanokompozity preukázali zvýšenie rozostupov medzi vrstvami, z 21,7 Å pôvodného organomodifikovaného montmorillonitu na 38,2 Å u nanokompozitov s PP-MA základom a na 44,0 Å u nanokompozitov s PP-OH základom. Je zaujímavé, že PP-MA matrica s nižším obsahom maleínanhydridu (hodnota kyslosti = 7 mgKOH/g pre $M_w = 12,000$) neinterkalovala za rovnakých podmienok, čo znamená, že musí byť dosiahnutá minimálna funkcionálizácia PP reťazcov, aby interkalácia mohla pokračovať. Autori skúmali tiež efekt pomeru polyméru ku ílu na interkaláciu a ukázalo sa, že interkalácia vzrástie na 72,2 Å keď podiel PP-MA sa zvýší na pomer 3:1, PP-MA ku ílu.

Interkalácia PP-MA v modifikovanom íle bola použitá na prípravu PP – základných nanokompozitov [24]. V tejto štúdii sa tavením zmiešali tri komponenty v taviacom extrúdere pri 210 °C a získali sa kompozity s obsahom plniva 5 hm% ílu. Formácia exfoliovanej (rozvrstvanej) štruktúry bola pozorovaná pre:

1. relatívne vysoký obsah PP-MA (22 hm %),
2. postačujúcu polárnu funkcionálizáciu PP-MA reťazcov (hodnota kyslosti = 26 mg KOH/g pre $M_w = 40,000$).

Pomerný obsah v maleínanhydride nemôže prekročiť stanovenú hodnotu na udržanie miešateľnosti medzi PP-MA a PP reťazcami. Príliš veľa karboxylových skupín rozptýlených pozdĺž polyolefínových reťazcov (napr. hodnota kyslosti = 52 mgKOH/g) nespôsobuje ďalší rast medzi vrstvovej vzdialenosťi v zmesi íl/PP/PP-MA, ale vedie k disperzii PP-MA interkalovaného ílu v PP matrici.

Dalšia cesta získania nanokompozitov z organo-modifikovaných ílov a PP bola navrhnutá Wolfom a kol. [25]. V tejto technike, autor modifikuje kommerčne dostupný organoamónium zámenou montmorillonitru použitím organického napučiavadla (ktorého bod varu sa nachádza medzi 100–200 °C, ako etylénglykol, ťažký benzín (nafta) alebo heptán) na zvýšenie medzivrstrovej vzdialenosťi. Napučaný organo-modifikovaný íl bol zmesovaný s PP v dvojzávitkovom extrúdere pri 250 °C. Napučiavacie činidlo sa vyparilo počas extrúzneho procesu, čo viedlo k formácii 'nano' kompozitu, ktorý nevykazoval nijakú kryštálovú refleksiu v rozsahu 20–40 Å XRD obrazca.

LITERATÚRA

- [1] Mark J. E.: Polym. Eng. Sci. 36, 1996, s. 2905–2920
- [2] Reynaud E., Gauthier C., Perez J.: Rev. Metall./Cah. Inf. Tech. 96, 1999, s. 169–176
- [3] Werne T., Patten T. E.: J. Am. Chem. Soc. 121, 1999, s. 7409–7410
- [4] Herron N., Thorn D. L.: Adv. Mater. 10, 1998, s. 1173–1184
- [5] Calvert P.: T. W. Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997, s. 277–292
- [6] Favier V., Canova G. R., Shrivastava S. C., Cavaille J. Y.: Polym. Eng. Sci. 37, 1997, s. 1732–1739
- [7] Chazeau L., Cavaille J. Y., Canova G., Dendievel R., Boucherin B.: J. Appl. Polym. Sci. 71, 1999, s. 1797–1808
- [8] Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Karauchi T., Kamigaito O.: J. Mater. Res. 6, 1993, s. 1185–1189
- [9] Tudor J., Willington L., O'Hare D., Royan B.: Chem. Commun., 1996, s. 2031–2032
- [10] Theng B. K. G.: The Chemistry of Clay-Organic Reactions, Wiley, New York, 1974
- [11] Ogawa M., Kuroda K.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 70, 1997, s. 2593–2618
- [12] Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E.: Adv. Polym. Sci. 118, 1999, s 108–147
- [13] Lagaly G.: Solid State Ionics. 22, 1986, s. 43–51
- [14] Vaia R. A., Teukolsky R. K., Giannelis E. P.: Chem. Mater. 6, 1994, 1017–1022
- [15] Hackett E., Manias E., Giannelis E. P.: J. Chem. Phys. 108, 1998, s. 7410–7415
- [16] Alexandre M., Dubois P.: Mater. Sci. and Engineering, 28, 2000, s. 1–63
- [17] Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., Giannelis E. P.: Polym. Eng. Sci 38, 1998, s. 1351.
- [18] Liu L., Qi Z., Zhu X.: J. Appl. Polym. Sci. 71, 1999, s. 1133.
- [19] Ke Y., Long C., Qi Z.: J. Appl. Polym. Sci. 71, 1999, s. 1139.
- [20] Wilson Jr. O. C., Olorunyolemi T., Jaworski A., Borum L., Young D., Siriwat A., Dickens E., Oriakhi C., Lerner M.: Appl. Clay Sci. 15, 1999, s. 265–279
- [21] Oriakhi C. O., Farr I. V., Lerner M. M.: Clays and Clay Minerals 45, 1997, s. 194–202
- [22] Vaia R. A., Giannelis E. P.: Macromolecules 30, 1997, s. 7990–7999.
- [23] Kato M., Usuki A., Okada A.: J. Appl. Polym. Sci 66, 1997, s. 1781–1785.
- [24] Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.: Macromolecules 30, 1997, s. 6333–6338.
- [25] Wolf D., Fuchs A., Wagenknecht U., Kretzschmar B., Jehnichen D., Häussler L.: Proceedings of the Eurofiller'99, Lyon-villeurbanne, 6–9 september 1999.

Received: November 2003

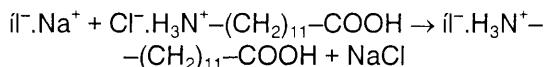
CHEMICKÁ A FYZIKÁLNA MODIFIKÁCIA VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV A ICH VPLYV NA VLASTNOSTI POLYMÉRNEHO SYSTÉMU

Krištofič M., Karabcová N.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
e-mail: michal.kristofic@stuba.sk, karabcova@centrum.sk

Nanokompozity sú hybridné systémy obsahujúce vrstevnaté anorganické zlúčeniny (íly), kaolíny bežne sa vyskytujúce prírodné minerály rôzneho zloženia. Mnohé íly sú aluminosilikáty s vrstevnatou štruktúrou a pozostávajú z kremičitých tetraédrov SiO_4 viazaných s hlinitými AlO_6 oktoédrami rôznym spôsobom. V pomerre 2:1 (tetra:okto-édrov) dávajú smektické štruktúry, z ktorých je najbežnejší montmorilonit – MMT. V kryštalickej mriežke môže byť Al nahradený inými kovmi napr. Mg a pod. Hrubka vrstiev (platničiek, lamiel, doštičiek) je rádu 1 nm a pomer strán je vysoký, obyčajne 100–1500 a ich mоловá hmotnosť je značne vyššia ako mоловá hmotnosť bežných komerčných polymérov a dosahuje hodnoty $1,3 \times 10^8$. Navyše platničky nie sú úplne tuhé, ale majú určitý stupeň pružnosti.

Dôležitou vlastnosťou ílov je, že sú všeobecne hydrofilné a teda prirodzene neznášanlivé s mnohými polymérmi. Preto, pre ich úspešné použitie v nanokompozitoch polymér-íl, je potrebné zmeniť ich polaritu tak, aby sa stali „organofilné“. Organofilné íly možno získať z bežných hydrofilných ílov ionovýmenou iným katiónom napr. alkylamóniovým iónom. Napr. v MMT môžu byť sodíkové ióny nahradené aminokyselinou (napr. 12-aminododekanou):



Hoci spracovanie ílov týmto spôsobom zvyšuje ich cenu výhodou tejto cesty je nízka cena a prakticky neobmedzené zdroje ílov. Okrem MMT možno pre nanokompozity využiť aj iné typy prírodných ílov (napr. hektortyt-magnézium silikáty), ale aj syntetické kaolíny (napr. hydrotalcit), ktoré môžu byť vyrobené vo veľmi čistom stave a môžu niesť na platničkách kladný náboj v protiklade k zápornému náboju u MMT.

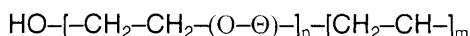
Výber ílu a spôsob jeho úpravy závisí na tom, či konečný materiál má mať formu vkladaného (vsúvaného) teda „interkalovaného“ hybridu alebo odlupovaného, teda „exfoliovaného“ hybridu. V prípade vkladaného hybridu sa organická zložka (polymér) vkladá (zavádzajúca) medzi vrstvy ílu tak, že priestor medzi vrstvami ílu sa rozširuje, ale vrstvy „držia“ svoj tvar a dobre definovaný priestorový pomer (uloženie) medzi sebou. Odlupovaná štruktúra vzniká tak, že vrstvy ílu sa od seba úplne oddelia a jednotlivé vrstvy sa rozložia v celej

organickej matrici. Tretia možnosť je rozptýlenie celých kaolínových častíc v polymérnej matrice, ale to je už použitie ílu ako bežného plniva.

Dôležité je poznať i faktory, ktoré ovplyvňujú rozvrstvovanie ílu. Tieto faktory zahrňujú výmennú kapacitu ílu, polaritu reakčného média a chemickú povahu medzivrstvových katiónov. Modifikácia povrchovej polarity ílu (napr. amóniovými iónmi s dlhým alkylovým reťazcom) zabezpečí termodynamicky priaznivé prestúpenie polymérnej zložky do medzivrstvových oblastí. Schopnosť modifikujúcich iónov pomáhať pri rozvrstvovaní ílu závisí na ich chemickej povahe i polarite. Kapacita týchto iónov v íle je tiež dôležitá pre úspech a treba ju zvážiť, pretože komerčne dostupné íly nemusia mať dostačnú kapacitu pre určité použitie.

Napr. pre kladné nabité íly (hydrotalcit) je modifikácia alkylamóniovým iónom nahradená použitím lacnejšieho povrchovo aktívneho činidla. V závislosti na výbere polyméru možno použiť aj iné spôsoby modifikácie ílu, vrátane interakcií ión-dipól, silánových väzbových činidiel a blokových kopolymérov.

Príklad interakcií ión-dipól je vkladanie malých molekúl ako dodecylpyrrolidón do ílu. Entropicky vykonané premiestnenie malých molekúl potom zabezpečí cestu pre uloženie (zavedenie) polymérnych molekúl. Nepríaznivé interakcie ílových „hrán“ s polymérom môžu byť prekonané použitím silanového viažuceho činidla na modifikáciu týchto hrán. Je možné tiež použiť blokový alebo očkovany kopolymér (fi TNO Holandsko), v ktorom jedna zložka je znášanlivá s ílom a druhá s polymernou matricou. Podobne ako pri kompatibilizácii polymérnych zmesí. Príkladom môže byť blokový kopolymér pozostávajúci z hydrofilného bloku znášanlivého s ílom (etylénoxidové segmenty) a hydrofóbneho bloku (polystyrénové bloky):



(Θ - benzénové jadro), pričom bloky nesmú byť príliš dlhé. Takto sa dá zabezpečiť vysoký stupeň odlupovania – exfoliacie.

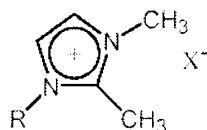
Najstaršou polyreakciou in situ je (práca Toyoty a Bayer a Ube) syntéza nanokompozitu koalín-polyamid a pravdepodobne je aj najviac študovaným systémom.

Typickým príkladom je rozptýlenie kaolínu modifikovaného kyselinou 2-aminododekanou (ADA) v ϵ -

kaprolaktáme a polyreakciou sa vytvorí odlupovaný kompozit. Úplnému vytvoreniu odlupovaného kompozitu môže predchádzať vloženie (interkalácia) monoméru do kaolínu. Všeobecne sa kaolín používa v nižších koncentráciách (niekolko %) jednak preto, že je to často dostatočné množstvo na to, aby sa dosiahlo požadované podstatné zlepšenie vlastnosti, ale tiež preto, že vyšší obsah nepriaznivo zvyšuje viskozitu systému, ktorá vedie k horšej spracovateľnosti (aj keď stúpanie viskozity je závislé na šmykovej rýchlosťi). Iné typy polyamidov a kopolyamidov (napr. PA6/66) boli tiež zabudované do kaolínových nanokompozitov.

Podobná chemická modifikácia môže byť požadovaná aj pre úspešné odlupovanie v iných typoch polymérnych systémov. V prípade EVOH kopolymérov použitie hydroxylovaných kvartérnych amóniových zlúčenín zlepšuje znášanlivosť medzi kaolínom a EVOH zaistením priaznivých interakcií hydroxi-skupín. V nanokompozitoch polypropylénu (PP) sa používa ako kompatibilizátor PP očkovaný maleinanhydridom. Polymerizačné iniciátory môžu byť naviazané na povrch kaolínových platiňičiek, čo sa dá využiť pre živú radikálovú polymerizáciu systému, kde iniciajúca častica naviazaná na (TEMPO) voľný radikál sa prichytí na povrch platiňičky kaolínu cestou ionovýmeny.

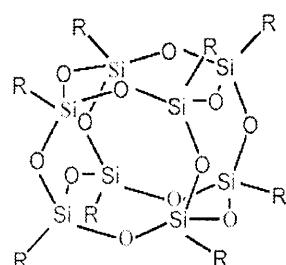
Pre prípravu nanokompozitov z termoplastov spracovávaných pri vysokých teplotách je hlavným obmedzením (pri použití tradičných kaolínov modifikovaných amóniovými iónmi) tepelná nestabilita alkylamóniových zlúčenín počas spracovania. Riešením tohto problému je použitie vyššie uvedených blokových kopolymérov, alebo imidazolínových (amóniových) solí, ktoré sú tepelne stabilnejšie ako amóniové soli:



Ďalšou možnosťou je použitie fosfóniových solí namiesto amóniových solí, čo môže viesť k zvýšeniu teplostoty degradácie organokaolínu z pôvodnej teploty 200–300 °C na T > 300 °C. Plno syntetické organokaolíny vykazujú tepelnú stabilitu až nad 400 °C. Takýmto prístupom uspel Triton Systems pri príprave nanokompozitov z vysokoteplotných živíc napr. polyéterimidov (PEI).

Polymérne hybridy obsahujúce SiO₂ vyrobené procesom sol-gel sú často nanokompozity s rozmermi fáz na úrovni nano rozmerov. Nový typ hybridu je založený na klietkovej štruktúre silsesquioxanu, ktorú možno považovať za najmenšiu formu (či nebudaj „molekulu“) oxudu kremičitého – SiO₂. Tento prístup bol rozvinutý fi Hybrid Plastic (USA) a pomenovaný ako nanotechnológia mnohostenového oligomérneho silsesquioxanu – POSS. (anglicky polyhedral oligomeric silsesquioxane). Rozmery POSS častíc sú v rozsahu 0,7–30 Å, teda v

priemere oveľa menšie ako napr. priemer koloidných SiO₂ častíc a polyméry obsahujúce POSS molekuly sú pravé nanokompozity. Fyzická forma týchto materiálov prechádza od kvapalných cez voskové až ku kryštalicko-pevným a ich cena bude medzi cenami žíhaného SiO₂ a kremika. Tieto POSS štruktúry budú môcť byť funkcionálizované rôznymi skupinami, ktoré budú určovať ich znášanlivosť s rôznymi polymérnymi matricami.



Skupina R môže byť alkyl, cykloalkyl, aryl, ale aj reaktivna (monomérna) jednotka ako akryl, α-olefín, styrén, epoxid, karboxylová, izokyanátová, amínová, hydroxylová skupina či silán. Takto funkcionálizované POSS štruktúry možno budť kopolymerizovať s rôznymi monomérmi alebo očkovať na polymérny reťazec. Sú možné rôzne morfologické fázové stavby od separovaných fáz, cez inverziu fáz do jednofázovej štruktúry so skutočnou molekulovou úrovňou spevnenia. POSS zlúčeniny môžu byť zakomponované do polyméru štandardnými procesmi spracovania. V protiklade s kaolínovými nanokompozitmi, zavedenie POSS môže viesť k zniženiu viskozity taveniny polyméru, čo môže byť významná výhoda pri mnohých aplikáciach. Hlavný vplyv POSS napr. v polypropyléne je zachovanie modulov nad teplotou sklovitenia Tg nespevneného polyméru. Zvýšený obsah POSS štruktúr v kopolyméroch môže mať dramatický vplyv na zvýšenie Tg polyméru. POSS nanokompozity sa svojimi vlastnosťami radia nad nemodifikané polyméry.

Uvádzia sa, že aj horľavosť polymérov sa zníži zavedením POSS. POSS silanoly možno použiť ako pojivo pre časticové plnivá a ponúkajú množstvo výhod ako stabilitu voči vlhkosti, nízku prchavosť, nevyžaduje sa pridanie vody a netvoria sa ani prchavé vedľajšie produkty. Pokrytie povrchu POSS klietkami je tiež veľmi vysoké. Použitie povrchovej modifikácie použitím POSS zvyšuje spevňujúci efekt plniva [1].

Pre zlepšenie znášanlivosti amóniových solí s polymérmi možno nanoplňivo funkcionálizovať napr. zavedením hydroxylových skupín, ktoré s polymérom vytvoria vodíkové väzby a môžu zlepšiť konečné vlastnosti nanokompozitu [2].

Pre prípravu organickej nanozložky bol NaMMT dispergovaný v horúcej vode (pomer 100g/500ml H₂O) s obsahom homogenizačného činidla a zmiešaný s horúcim vodným roztokom hexadecyl trimetyl amónium bromidu [3].

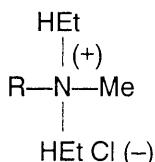
Organicky modifikovaný MMT bol použitý na prípravu nanokompozitu nylon 6 v množstve 2 a 5% hm. Modifikovaný MMT bol pripravený kationvýmennou reakciou MMT s kyselinou 12-aminolaurovou a pridaný ku ϵ -kaprolaktámu v množstve (2 a 5 % hm), ktorý v jeho prítomnosti polymerizoval. Chemickou reakciou boli získané polykaprolaktámové reťazce koncami pripojené cez kyselinu na silikátový povrch [4].

Nanozložka okrem iných vlastností ovplyvňuje aj stupeň kryštalinity. PA6 sa získava pri obsahu 5% hm. MMT v PA6 a prevládajúca je α -kryštalická modifikácia [5].

Viacvrstevnaté polymérne trubky s vysokou mechanickou stabilitou a odolnosťou voči difúzii plynov používané pre transport plynov pri vykurovaní a v medicíne sa pripravia minimálne z jednej viaczložkovej polymérnej vrstvy (najmä polyamidovej) plnenej 1–10% hm. upraveného MMT a ďalších vrstiev polyetylénu [6].

Autori publikácie [7] použili upravený MMT teda bis(2-hydroxyethyl)amónium MMT, ktorého príprava je detailne popísaná v literatúre [8,9].

Pre prípravu nanokompozitov polyamidu 6 bol použitý organicky upravený íl. Na sodium MMT pôsobila kvarterna amóniová zlúčenina bis(hydroxyethyl)-(metyl) alkyl (alkyl je prednostne nenasýtený C_{22} alkyl = R, HEt = hydroxyethyl, Me = methyl) všeobecného vzorca



pričom došlo ku kationvýmennej reakcii [10].

Polymérny nanokompozit so zlepšenými plynobariérovými vlastnosťami sa pripraví z polyméru spracovateľného tavením a (najmenej dvomi organickými kationmi modifikovaným) ílom, ktoré sú odvodené z oligooxyethylénamínu alebo oligooxypropylénamínu napr. oktadecyl Me bis(polyoxyethylén) amóniová sol alebo oktadecyl bis(polyoxyethylén)amín, pričom priemerný počet etylénoxidových jednotiek je 15 [11].

PP nanokompozit zložený z PP a PP modifikovaného maleinanhydridom obsahoval 0,5–7 % hm. upraveného MMT, ktorý bol pripravený tak, že k NaMMT a oktadecylamínu vo vode (pH = 3–4) bol pridaný oktyltriethoxsilán v zmesnom rozpúšťadle izopropanol/voda [12].

Štúdium nanokompozitu PP + maleinovaný PP + 5 % hm. ílu (vykonané röntgenograficky, transmisnou elektrónovou mikroskopiou a reologickými meraniami) ukázalo, že optimálne množstvo maleinovaného PP (ako kompatibilizátora) je 10 % hm. a zabezpečilo najlepšiu exfoliovanú štruktúru [13].

MMT možno upraviť v roztoku metalocénnovej zlúčeniny (napr. Et₂(Ind)₂ZrCl₂) a alkylaluminioxanu (napr. metylaluminioxan) pridať k α -olefínu (napr. etylénu) v prítomnosti alkylalumínia (napr. trietylalumínia) a/alebo alkylaluminioxanu a vykonať polymerizáciu pričom vznikne nanokompozit polyolefínu [14].

NaMMT bol spracovaný na organofilnú formu vložením (interkalovaním) dodecylamóniových iónov a použil sa v množstve ≤ 6 % hm. do elastomérneho nanokompozitu, kde elastomérom bol kopolymér etylénvinylacetát (s obsahom 28% hm. vinylacetátu). Röntgenografia preukázala rozšírenie medziplatničkovej vzdialenosť z 11,94 Å na 15,78 Å. Pri koncentrácií 8% hm. nanozložky sa už prejavila agregácia silikátových vrstiev v kopolymére. TEM ukázala, že rozmery nanočastic boli 3–5 nm. Nanokompozit obsahujúci 4 % hm. upraveného MMT mal dvojnásobnú pevnosť v ľahu i lepšiu tepelnú stabilitu ako porovnatelný kopolymér bez nanozložky [15].

MMT bol spracovaný ionovýmennou reakciou s amóniovou soľou:



kde X – halogén, OH, acetát; R₁ – C₈ nerozvetvený či rozvetvený alkyl; R₂, R₃ – H alebo C_{1–22} nerozvetvený či rozvetvený alkyl a spolu s nadúvacím činidlom, ktoré zabezpečí rozloženie MMT na platničky sa môže použiť napr. do PES s cieľom pripraviť plastové fľaše či baliaci materiál s veľmi nízkou prieplustnosťou plynov [16].

Modifikáciu hektoritu a MMT možno vykonať i pridaním polyetylénoxidu, či polypropylénoxidu funkcionálizovaného na konci ich reťazca reaktivnými skupinami. Takto funkcionálizované polyalkylénoxidy boli vložené (interkalované) do nemodifikovaného MMT alebo hektoritu a následne do polyméru. [17].

MMT ako nanoplnivo bol modifikovaný oktadecyltrimethylamóniumchloridom a použitý v množstve do 10% hm. pre prípravu nanokompozitných polymérnych zmesí PA 6-polyetylén 3 : 1 [18].

Iónová vodivosť polymérnych elektrolytov bola takmer 30 × zvýšená použitím MMT upraveného výmenou kationu Na⁺ za kation Li⁺ [19].

Je možný aj opačný postup t.j. príprava (ko)polyméru obsahujúceho funkčné skupiny a použitie nemodifikovanej nanozložky. Napr. transparentný organicko-anorganický hybridný materiál bol pripravený zavedením nanočastic polymérnej kyseliny kremičitej (rozmer častic 12–25 nm) do lineárneho polyesteru obsahujúceho hydroxylové skupiny pripraveného z adipovej kyseliny a diglycidyléteru bisfenolu A [20].

Podobne UV ožiareň PP a neupravený MMT boli použité pre prípravu nanokompozitu priamo interkaláciou PP prášku do MMT vrstiev. Potvrdením interkalácie bolo rozšírenie vzdialenosť MMT vrstiev pričom zmizol absorpcný pík tavenia PP vo vrstvách MMT [21].

Ako nanozložku možno použiť aj iné materiály s doстатočne malými rozmermi. Napr. nanočasticie CaCO₃ sú lacný a široko využiteľný materiál pre zlepšenie tuhosti kompozitných polymérov napr. PVC či PP [22].

CaCO₃ nanočasticie boli zmiešané s kyselinou adipovou (ako väzbovým činidlom) v mixéri s ultra vysokými otáčkami (6 000 min⁻¹) a takto upravené boli pretave-

né s i-PP v dvojšnekovom extrúdere. Vplyv plniva na zvýšenie tuhosti bol značný práve vysokorychlosným spracovaním [23].

Žíhané SiO_2 nanočasticie pre prípravu nanokompozitov PET boli opracované metyltrichlórsilánom (M-S) alebo oktadecyltrichlórsilánom (O-S) pre zabezpečenie ich lepšej zmáčateľnosti a dispergovateľnosti. Hydrofilizovaná nanozložka (M-S) zabezpečí najlepšie tepelnú stabilitu a mechanické vlastnosti PET nanokompozitu; naopak niektoré nanoplnivá O-S spôsobujú zhoršenie mechanických vlastností a majú horšiu dispergovateľnosť. Všetky nanoplnivá však vykazujú nukleačný efekt. Navyše M-S zabezpečujú charakteristicke dynamické reologické vlastnosti a zníženie viskozity [24].

Zlepšenie adhézie napr. železných nanočastíc možno zabezpečiť tepelným rozkladom pentakarbonylu železa a v prítomnosti amoniaku a polymérnych dispergátorov ako polyizobutylénu, polyetylénu alebo polystyrénu, ktoré sú funkcionálizované krátkymi polyetylénimi-mínovými reťazcami – tetraetylénpentamínom. Dispergátory polystyrénového typu môžu byť aj jeho očkované alebo blokové kopolyméry. Nanočasticie sú komplexné jadro-plášťové štruktúry so železným jadrom a pláštom polymérneho dispergátora, pričom magnetické chovanie sa kovových častic (v rozsahu superparamagnetické až feromagnetické) sa zachováva pri izbovej teplote [25].

Nielen syntetické polyméry spracované z taveniny možno modifikovať nanočasticami. Bavlnené lintre a odpad z česania boli rozpustené v NMMO. MMT (0–25% hm.) bol exfoliovany rýchlym miešaním vo vodnom roztoku NMMO. Oba roztoky boli zmiešané a vyzrážané v acetonitrile. Vzniklé vlákna mali lepšie tepelné vlastnosti v porovnaní s bavlnou [26].

Príspevok bol vypracovaný s podporou grantov VEGA 1/9147/02 a APVT 20-010 102.

LITERATÚRA

- [1] Hay, J. N., Shaw, S. J.: A Review of Nanocomposites 2000, Institut of Nanotechnology, 6, The Alpha Centre, Univ. of Stirling Innovation Park, Stirling, Scotland
- [2] Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E. P.: *Chem. Mater.* 1993, 5, 1694
- [3] Xiaohui, Liu., Qiuju, Wu.: *Polymer* 00, 2001,000
- [4] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *J. Polym. Sci A: Polym. Chem.* 1993, 31, 983
- [5] Liu, Xiaohui., Wu, Qiuju., Berglund, Lars, A., Qi, Zongneng.: *Macromolecular Materials and Engineering* 2002, 287(8), 515
- [6] Hoeppner, F.: *Ger. Offen. De* 10,120,620
- [7] Hso, F., Wiedong, L., Chyi-Shen, W., Vaia, R. A.: *Polymer* 43(2002), 775
- [8] Lincoln, D. M., Vaia, R. A., Wang, Z-G., Hsiao, B. S.: *Polymer* 2001, 42, 1621
- [9] Cho, J. W., Paul, D.R.: *Polymer* 2001, 42, 1083
- [10] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R.: *Polymer* 42, 2001, 9929
- [11] USA pat., US 6 486 253
- [12] USA pat., US, 6 462 122
- [13] Marchant, Darrell., Jayaraman, Krishnamurthy.: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002, 41(25), 6402
- [14] Zhongyang, Liu., Youliang, Hu., Dawei, He., Demin, Xu.: *Faming Zhuanli Shengjing Gongkei Shuomingshu CN* 1, 317 505
- [15] Pramanik, M., Srivastava, S.K., Samantaray, B. K., Bhowmick, A. K.: *Journal of Polymer Science, part B: Polymer Physic* 2002, 40(18), 2065
- [16] Barbee, R.B., Matayabas, J. Ch. Jr., Trexler, J. W. Jr., Piner, R. L., Gilmer, J. W., Connel, G. W., Owens, J. T., turner, S. R.: *U. S. pat., US 6, 486, 552*
- [17] Bowden, A. A., Whiting A., Coveney, P. V.: *Polymeric Materials Science and Engineering* 2002, 87, 93
- [18] Honghing, Xiong., Yonghua, Zhang., Shuoming, Chen., Dexiong Xu., Jianqing, Zhao., Kecheng, Gong.: *Hecheng Xiangjiao Gongye* 2002, 25(5), 313
- [19] Lizhen, F., Ce-Wen, N., Zhimin, D.: *Elektrochimica Acta* 2002, 47(21), 3541
- [20] Hsu, Y. G., Lin, K. H., Chiang, I. L.: *Materials Science (Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced)* 2001, B 87 (1), 31
- [21] Wang, Jun., Xiong, Chuan-xi., Wang, Yan-bing., Liu Qi-hong., Dong, Li-jie. *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 2002, 17(1), 66
- [22] Chen, Jianfeng., Yun, Jimmy., Wang, Guoquan.: *Modern Plastics* 2002, 79(10), 64
- [23] Wang, Gang., Chen, Xiao, Yuan., Huang, Rui., Zhang, Ling.: *Journal of Materials Science Letters* 2002, 21(13), 985
- [24] Chung, Su-Chul, Hahm, Wan-Guy, Im, Seung-Soon, Oh, Seong-Geun: *Macromolecular Research* 2002, 10(4), 221
- [25] Burke, N. A. D., Stoever, H. D. H., Dawson, F. P.: *Chemistry of Materials* 2002, 14(11), 4752
- [26] White, Leslie, A., Bertoniere, Noelier.: *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) [Computer Optical Disc]* 2002, 43(2), 1279

Received: November 2003

VPLYV PIGMENTOV NA ŠTRUKTÚRU A VLASTNOSTI SYNTETICKÝCH VLÁKNIEN

I. PIGMENTY A ICH KONCENTROVANÉ DISPERZIE V POLYMÉROCH

Hricová, M., Marcinčin, A.

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

1 PIGMENTÁCIA CHEMICKÝCH VLÁKNIEN V HMOTE

Textilné vlákna často nesplňajú ideálne požiadavky, ktoré vyžaduje účel ich použitia v textilnom materiale a to tak z hľadiska výrobcu ako aj spotrebiteľa. Preto sa často niektoré vlastnosti vlákien, včítane vyfarbitelnosti, zlepšujú a upravujú. K známym spôsobom prípravy vlákien s upravenými, zlepšenými, alebo úplne novými úžitkovými vlastnosťami patrí chemická alebo fyzikálna modifikácia.

Modifikačný prejav je výsledkom premien chemického, fyzikálno-chemického a fyzikálneho charakteru. Tie-to zámerné premeny sa uskutočňujú na rôznych úrovniach štruktúry polyméru resp. vlákna [1].

Modifikáciou chemických vlákien aditívami sa zlepšuje napr. tepelná a svetelná stabilita vlákien, vyfarbenie z kúpeľa, antistatické vlastnosti, mechanicko-fyzikálne vlastnosti (elasticita), nehorlavosť, elektrická vodivosť, atď. [2].

Farbenie vlákien v hmote je možné považovať za fyzikálnu modifikáciu vlákien farbivami – pigmentami a rozpustnými farbivami. Tento postup sa využíva najmä v prípadoch ak nie je možné farbenie vlákien vytahovalím postupom z kúpeľa ako napr. pri polypropylénových vláknach (PP), pri extrémnych požiadavkách na stálosť vyfarbenia vlákien, pri farbení veľkých množstiev na rovnaký odtieň najmä na sýte odtiene a pod. Pigmentácia vlákien v hmote svojim charakterom je analogická modifikačným postupom, pri ktorých sa do hmoty polyméru pred zvláknením pridávajú nízkomolekulové alebo vysokomolekulové aditívia ako stabilizátory, retardéry horenia a pod. Pigmenty sa do polyméru pred zvláknením pridávajú spravidla vo forme koncentrátorov (koncentrovaných disperzií) alebo tuhých pásť v polymérnom nosiči, čo je analógiou prípravy zmesných vlákien alebo modifikácie polymérov polymérnymi aditívami. Vyfarbenie a jeho rovnomerlosť neovplyvňuje len farbivo a použitá technológia ale i štruktúra farbeného vláknitého materiálu [3].

Postup pigmentácie chemických vlákien v hmote bol pôvodne vyvinutý pre polypropylénové vlákna, ktoré nemôžu byť uspokojivo vyfarbené vytahovacím postupom z kúpeľa, vzhľadom na ich parafinický charakter.

Tento postup má oproti farbeniu z kúpeľa niektoré výhody i nedostatky. Pigmentáciou chemických vlákien v hmote sa dosahujú vysoké stálosť vyfarbenia, vysoká farebná sila, vysoká brillantnosť farby a vysoké stálosť na svetle. Dôležitý je aj ekologický aspekt tohto postupu, keďže je to bezodpadová technológia. Preto sa používa aj na farbenie polyesterových (PES) a polyamido-vých (PA) vlákien určených pre náročné aplikácie, hlavne pre textilné materiály do extrémnych podmienok ako sú koberce, podlahové krytiny a automobilové textilie. K nedostatkom patrí najmä nižšia variabilita a flexibilnosť vyfarbenia z hľadiska farebného tónu, nízka hospodárlosť pri farbení malých objemov a pod.

Postup pigmentácie syntetických vlákien v hmote vychádza z pôvodnej technológie „suchého“ farbenia plastických látok, avšak požiadavky na stupeň disperzity pigmentov, na miešateľnosť koncentrovaných disperzií so základným polymérom a na celkovú rovnomerlosť vyfarbenia sú kvalitatívne vyššie. Od stupňa disperzity závisí využiteľnosť pigmentu, keďže medzi velkosťou častic pigmentu a farebnou silou je nepriamo úmerná závislosť, a tým aj zostavenie a reprodukovaťnosť farebných odtieňov.

Ako aditíva sa pri pigmentácii v hmote používajú tiež dispergačné prísady – dispersgátory. V obidvoch prípadoch (pigmenty, aditívia) sa jedná o inkorporáciu tuhých častic a kvapalných zložiek do polymérnej taveniny s následnou prípravou vlákien. Tento postup pozostáva spravidla z dvoch stupňov:

1. príprava koncentrovanej disperzie pigmentov, plnív alebo iných aditív vo vhodnom, spravidla polymérnom nosiči, (príprava koncentrátu)
2. miešanie a homogenizácia koncentrovanej disperzie so základným polymérom pred zvláknením [4].

1.1 Koncentrované disperzie pigmentov

Farebné koncentrát

Koncentrované disperzie pigmentov pre farbenie syntetických vlákien v hmote predstavujú unikátny polymérny materiál s vysokým obsahom organických pigmentov (do 40 % hm.), alebo anorganických pigmentov (do 50 % hm.), s vysokým stupňom disperzity a s vysokou rovnomerlosťou rozdelenia častic, spravidla v semik-

ryštalickej polymérnej matrici. Bývajú zložené z troch komponentov: pigmentu, polymérneho nosiča a dispergátora.

Tuhé pasty

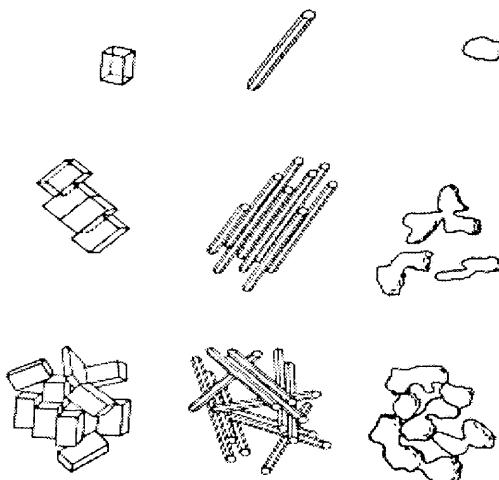
Pripravujú sa z kommerčne vyrábaných mletých pigmentov s veľkosťou častíc rádovo v stotinách μm a z vhodného nosiča. Pre polypropylénové vlákna je vhodným nosičom polyetylénový alebo polypropylénový vosk. Pre polyamidové vlákna sa ako nosič a zároveň antistatické čnidlo osvedčil tzv. Kolofer AP, ktorý pozostáva z polyetylénglykolu a antioxidantu 6 v pomere 9:1. Pre prípravu pásť sú veľmi vhodné v polyméroch rozpustné farbivá, ktoré dávajú vysoko brilantné vyfarbenia a vysokú farbiacu silu. Skladajú sa z pigmentu, nízkomolekulového polyméru a dispergátora. Obsah pigmentov v tuhých pastach býva obvykle vyšší ako u koncentrátov, okolo 30–60 %.

1.1.1 Pigmenty

Pigmenty sa všeobecne delia na dve základné skupiny: organické a anorganické. Pre pigmentáciu PP, PES a PA vláken v hmote sa uprednostňujú organické pigmenty, ktoré majú vysokú farebnú silu a poskytujú brilantné odtiene. Z anorganických pigmentov sa využívajú najmä sadze a oxid titaničitý. Mimoriadnu vlastnosťou sadzí je ich prirodzená čierna farba, ktorá je v mnohých jazykoch aj súčasťou ich pomenovania. Na farbenie jemných PET vláken sa používajú sadze typu Black Pearls 4560, ktoré sa dobre dispergujú a nevyvolávajú problémy pri zvlákňovaní [5]. Podobne pre ďalšie vlákna sa využívajú prednostne vybrané typy organických i anorganických pigmentov.

Základné časticie pigmentov, definované ako primárne, sa môžu spájať do agregátov alebo do aglomerátov.

Primárne časticie môžu predstavovať rozličné tvary ako kocky, platničky, ihličky, tyčinky ako i množstvo iregulárnych tvarov. Sú to v podstate jednoduché kryštály s netypickým usporiadáním mriežky, alebo kombiná-



Obr. 1 Primárne časticie, agregáty a aglomeráty pigmentov

cia niekolkých štruktúr, ktoré môžeme pozorovať pomocou X-lúčov ako celky. Rozmery primárnych pigmentových častíc sa pohybujú od 0.01 do 1.0 μm , ale nemali by byť väčšie ako jedna desatina priemeru vlákna [6]. Bennett považuje za maximálne kritérium velkosti častíc štvrtinu priemeru vlákna [7].

Agregáty sú primárne časticie, ktoré spolu narastali navzájom pospájané svojimi povrchmi (plochami), pričom celkový povrch aggregátov je menší ako suma povrchov jednotlivých častíc.

Agglomeráty sú skupiny alebo jednotlivé kryštály a/alebo aggregáty, spojené hranami alebo koncami, avšak nenarastali spolu a možno ich separovať dispergačným procesom. Celkový povrch aglomerátov nemusí byť veľmi odlišný od sumy povrchov jednotlivých častíc [8].

Pri dispergovaní pigmentov v nosiči môžu vznikať aj tzv. flokuláty (zhľuky v nadbytku dispergátora), ktoré vo väčšine prípadov nie je možné dezintegrovať nízkym napätiom. Pri dispergácii za pôsobenia vysokých tlakov sa môžu tvoriť komprimáty, rozbijanie ktorých si podobne vyžaduje vysoké strihové sily.

Z hľadiska štruktúry môžeme pigmenty používané na farbenie chemických vláken v hmote rozdeliť do troch skupín [9]:

1. vysokokryštalické pigmenty s trojrozmerným periodickým usporiadáním (C.I. Pigment White 6 – TiO_2 , C.I. Pigment Blue 15:7, C.I. Pigment Red 177)
2. pigmenty s jedno- resp. dvojrozmerné periodickým usporiadáním molekúl a atómov (C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Yellow 95)
3. pigmenty vykazujúce nedokonalú periodicitu v usporiadani štruktúry (C.I. Pigment Black 7 – sadze).

Medzi ďalšie charakteristiky pigmentov patrí:

- merný povrch
 - organické pigmenty $1\text{--}10 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
 - anorganické pigmenty $0,5\text{--}5 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
- Najvyšší merný povrch majú pigmenty s vysokokryštalickou štruktúrou.
- merný objem pórov – sa pohybuje od 0,01 po 0,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
- termická stabilita – dôležitá z hľadiska teplôt pri príprave vláken. Najstálejšie sú sadze ($T_{\text{rozkladu}} > 400^\circ\text{C}$), ostatné pigmenty majú teplotu rozkladu nad 360°C :
- hustota pigmentov
 - organické pigmenty $1000\text{--}2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 - anorganické pigmenty $1800\text{--}9000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- textúra pigmentov – charakterizuje sklon pigmentov k dispergácii.

Je daná podielom merného povrchu pigmentu (S) a absorbancie l'anového oleja na 100 g pigmentu (Y)

$$T = S/Y \quad (1)$$

- a. $T > 1$ – rozrušenie aggregátov pigmentu neúplné – tvrdá textúra
- b. $T \approx 1$ – rozrušenie aggregátov úplne, úplne rozdispergovaný pigment – normálna textúra

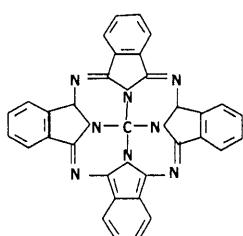
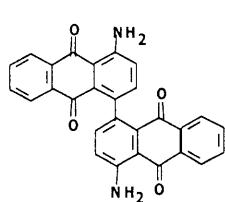
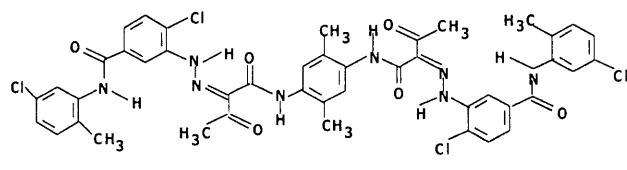
c. $T < 1$ – úplný rozpad agregátov a následná dispergácia kryštálov, resp. kryštalitov, vznik nového povrchu – mäkká textúra [10, s.10–11]

Medzi základné požiadavky kladené na pigmenty používané na farbenie vlákien v hmote patria: vysoká tepelná a svetelná stabilita, dobrá dispergovateľnosť v polyméri, vysoká krycia schopnosť pri vyfarbení, inertnosť voči tavenine polyméru a fyziologická nezávadnosť. Tieto vlastnosti súvisia so spracovateľnosťou vyfarbenej polymérnej disperzie a vlastnosťami vyfarbených vlákien, ktoré musia mať dobrú svetelnú stálosť, suchý oter, stálosť v praní a chemickom čistení [10, s.6].

Organické pigmenty

Na farbenie vlákien sa najčastejšie používajú nasledovné skupiny organických pigmentov [11–16]:

- monoazopigmenty – niektoré sú menej tepelné stabilné nad 260°C (C.I. Pigment Red 48:3) a dávajú nižšie stálosť vyfarbenia. Iné predstavujú vysoko-úžitkové pigmenty (C.I. Pigment Yellow 181)
- diazopigmenty – sú odvodené od benzidínu a môžu byť tiež pripravené kondenzáciou monoazopigmentov. Obsahujú dve chromofórové skupiny a ich tepelná stabilita je veľmi dobrá až do 300°C (C.I. Pigment Yellow 95)
- izoindolínové pigmenty – sú odvodené od tetrachlórfalimidov. Vyznačujú sa vysokou tepelnou a svetelnou stabilitou (C.I. Pigment Yellow 109)
- perylénové pigmenty – sú odvodené od pentenkarboxylových kyselín. Sú vysoko tepelné stále, avšak ľahko dispergovateľné v polypropyléne (C.I. Pigment Red 149)
- antrachinonové a indigoidné pigmenty – sú ľahko dispergovateľné v polyméroch, vyznačujú sa však dobrými stálosťami vyfarbenia (C.I. Pigment Red 177)
- chinakridónové pigmenty – majú vysoké stálostné charakteristiky (C.I. Pigment Red 2020)



Obr. 2 Niektoré organické pigmenty používané pre farbenie syntetických vlákien v hmote

g. ftalocyanínové pigmenty – vyznačujú sa vysokou tepelnou stabilitou a stálosťami na svetle (C.I. Pigment Green 7)

h. dioxazínové pigmenty – vyznačujú vysokú termostabilitu a stálosť na svetle, v otore a v praní (C.I. Pigment Violet 37).

Organické pigmenty sú dôležitou triedou organických farbív. Sú to spravidla cyklické zlúčeniny obsahujúce chromofórové skupiny. Vyznačujú sa nerozpustnosťou a vysokou tepelnou stabilitou. Sú to jemne mleté prášky vyznačujúce v prevažnej väčšine kryštalickú štruktúru s určitým stupňom agregácie a aglomerácie primárnych častic. Pri intenzívnom dispergovaní môže dôjsť k deformácii pôvodných kryštalických pigmentov do takej miery, že ich kryštalická štruktúra sa stane nepozorovateľnou pod mikroskopom.

Ich výroba predstavovala v 90 rokoch minulého stočia asi 25 % svetovej produkcie pigmentov, pričom ich význam narastal s rozvojom syntetických vlákien, plastov a náterových hmôt. Uplatňujú sa tiež v polygrafickom priemysle a pri textilnom potláčaní [17]. Aby pigmenty vyzhovovali všetkým požiadavkám, po stránke chemickej, fyzikálnej, ekonomickej i ekologickej, je potrebná ich finálna úprava, ktorá spočíva v ich povrchovej úprave a tiež v príprave tzv. pigmentových prípravcií.

Povrchová úprava spočíva v modifikácii povrchu pigmentov príďavkom pomocných látok (do 5% hm.), ktoré vytvárajú na povrchu jednotlivých častic anorganickú alebo organickú vrstvu, ktorá umožňuje lepšiu dispergovateľnosť pigmentov a často býva spojená i s dosiahnutím vyšej farebnej sily. Ako pomocná látka sa najčastejšie používa kalafúna a jej deriváty, alifatické a cykloalifatické amíny alebo polyamíny, a volí sa podľa chemického charakteru pigmentu.

Tabuľka 1 Prehľad anorganických pigmentov používaných na farbenie polymérnych látok

Farebný odtieň	Chemická povaha
biely	TiO_2 , ZnS
čierny	sadze, čierny oxid železa, $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$, zmesné oxidy
žltý	chromová žltá, kadmiová žltá, žltý oxid železa, nikel-titanová žltá, zinok-železitá žltá, vanadičnan bizmutu
oranžový	kadmiová oranžová
hnedý	hnedý oxid železa, chróm-železitá hnedá, zinok-železitá hnedá, mangán-titánová hnedá
červený	červený oxid železa, molybdénová červeň, kadmiová červeň
fialový	ultramarínová fialová
modrý	kobaltová modrá, ultramarínová modrá
zelený	zelený oxid chrómu, kobaltová zelen
kovový vzhľad	Al , Cu , zlatiny s Cr/Zn

Pigmentové preparácie sú farebné sústavy, ktoré obsahujú viac než 5% hm., prípadne viac ako 30 % hm. pomocnej látky (nosiča), v ktorej je pigment preddispertovaný. Pigmentové preparácie môžeme rozdeliť z hľadiska aplikácie, avšak názornejšie je rozdelenie podľa fyzikálno-chemickej podstaty na preparácie tuhé, vodné a nevodné pigmentové pasty.

Samostatnú skupinu v tuhých pigmentových preparáciach tvoria farebné koncentráty, ktoré, konkrétnie pre olefíny, sú založené na báze nízkomolekulových polyetylénov a sú určené na farbenie nízkotlakového polyetylénu a polypropylénu.

Flushované pigmenty. Jeden zo spôsobov, ktorý predpokladá zlepšenie dispergovateľnosti, je povrchová úprava pigmentov (flushovanie) nepolárnymi organickými látkami pri príprave preddispertovaných pigmentových disperzií. Podstatou povrchovej úpravy je mletie vo vode rozdispergovaných pigmentov spolu s organickým modifikátorom, pričom dochádza k separácii pigmentov z vody a k vytvoreniu adsorpčnej povrchovej vrstvy, ktorá zabraňuje ich aglomeráciu a agregáciu [18, 19].

Anorganické pigmenty

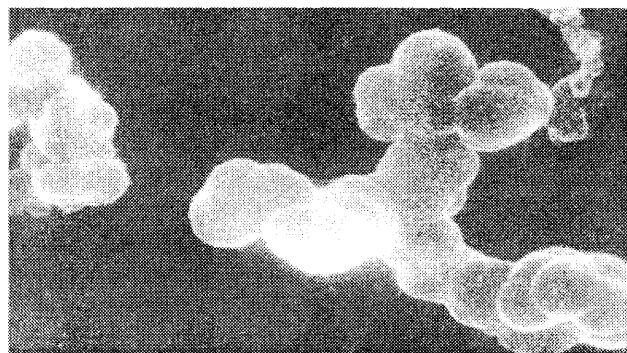
Až na niektoré výnimky sa anorganické pigmenty vyznačujú dobrou spracovateľnosťou, vysokou tepelnou stabilitou, dobrou odolnosťou voči svetlu a obmedzenými sklonmi k migrácii. Väčšinou ide o materiály na báze kovových oxidov. V poslednom čase je trend nahradíť pigmenty obsahujúce toxicke olovo a kadmium alternatívnymi pigmentami. Je to však zdlžavý proces, kvôli ich širokej využitelnosti a relatívne nízkej cene [20].

Sadze

Sadze ako pigmenty patria k najrozšírenejším farbivám pre vlákna a textilie. Sú chemicky aj fyzikálne dobre definovateľné produkty, vyrobené v kontrolovaných podmienkach. Pokial' neboli dodatočne oxidačne upravené, obsahujú viac ako 96 % jemne dispergovaného uhlíka, malé množstvo kyslíka, vodíka, dusíka a síry. Stopy (menej ako 0.5 %) organických látok sú absorbované povrhom sadzí a sú extrahovateľné vriacim toluénom. Obsah ľahkých kovov je veľmi nízky.

Primárne častice mávajú veľkosť od 10 do 500 nm a spravidla sú spolu stavené do tvaru agregátov. Stupeň agregácie sa prejavuje v „štruktúre sadzí“. Štruktúra sadzí je stupeň vzájomného prepojenia či vetvenia v agregátoch, vytváraných spojením primárnych častíc sadzí. Pri extenzívnom prepojení hovoríme o „vysokej štruktúre“, pre slabé pospájanie alebo menej extenzívne vetvenie sa používa termín „nízka štruktúra“.

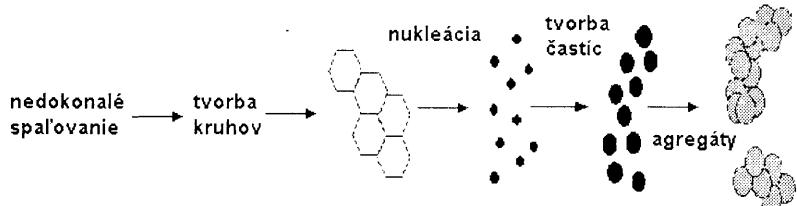
Sadze sa zatriedujú medzi tuhé látky a pri svojom vzniku sa nachádzajú vo forme aerosólu. Preto majú sadze v okamihu tvorby vločkovitý vzhľad, z ktorého pramení výraz „vločkové sadze“.



Obr. 3 Agregát sadzí z REM pri zväčšení 1 200 000:1

Z analýz sadzí elektrónovým mikroskopom vyplýva, že sadze sú tvorené reťazcom alebo zhlukom rozvetvených agregátov približne guľovitých častic tzv. primárnych častíc. Najmenšia jednotka reprezentujúca látku je v prípade takéhoto agregátu „molekula sadzí“. Pomocou elektrónového mikroskopu sa dajú poznať detaily primárnych častíc v sadziach. Táto metóda spolu s RTG-analýzou preukázali, že primárne častice sú tvorené navzájom medzi sebou pospájanými, koncentricky usporiadanými kryštalitmi, podobne ako v grafite. Grafické vrstvy týchto kryštalitov sú často voči sebe pootočené, v dôsledku čoho vykazujú vyššiu neusporiadanosť. Jednu primárnu časticu môže tvoriť až 1500 takýchto kryštalitov [21].

Sadze teda predstavujú vysoko neusporiadany prejav grafického uhlíka a po zahriatí na 3000 °C v inert-



Obr. 4 Formovanie agregátov sadzí

nej atmosfére sa menia na pravidelné usporiadanie grafitu.

Sadze možno najlepšie charakterizovať pomocou týchto vlastností [22]:

- priemerná veľkosť primárnej častice,
- priemerná veľkosť agregátu,
- distribúcia – rozdelenie veľkosti primárnych častíc
- distribúcia veľkosti agregátov.

Medzi najdôležitejšie fyzikálne vlastnosti sadzí patria:

- merný povrch [m^2/g] – je podmienený veľkosťou primárnej častice,
- merná hmotnosť [g/cm^3] – sa pohybuje od 1,82 do 1,89 g/cm^3 ,

- elektrická vodivosť – vlastnosť sadzí, ktorá sa obvykle hodnotí až po zapracovaní sadzí do polyméru alebo do pojiva.

Sadze ako farbivo sú známe už od antických dôb. Číňania a Egyptania ich používali do vodných farieb a atramentov. Gréci a Rimania si čiernymi farbivami zdobovali steny svojich príbytkov. Sadze sa najprv vyrábali zo živíc, rastlinných olejov alebo asfaltu a v priebehu storočí v tomto procese nenastali žiadne výrazné zmeny. S vynálezom kníhtlače stúpol dopyt po sadziach a zároveň sa začali objavovať nové postupy a zariadenia na ich výrobu. V 19. storočí sa rozvinula výroba sadzí z ľahko dostupného zemného plynu. Dnes sa pre výrobu sadzí ako hlavné suroviny používajú uhľovodíky, ktoré sa rozkladajú (termicky alebo termooxidačne) na ich stavebné prvky.

Na výrobu sadzí sa používajú viaceré postupy, ktoré možno dokonale regulovať, čo umožňuje presne, reprodukované a homogénne vyrábať veľký počet kvalitativne rozdielnych tried sadzí. Kedže sadze majú veľa

Tabuľka 2 Dôležité aplikácie sadzí

Oblast použitia	Aplikácia
Vlákná	Farbenie, tónovanie, stabilizácia, elektrická vodivosť, ochrana proti UV žiareniu
Plasty	Farbenie, tónovanie, ochrana polyolefínov proti UV žiareniu, polovodičové a antistatické aplikácie
Guma	Vystužovacie plnidlá v pneumatikách a výrobkoch z technickej gumeny
Tlačiarenské farby	Pigmentácia, ovplyvňovanie reologických vlastností
Povrchové úpravy	Čierne a sivé farbenie, tónovanie
Papier	Čierne a sivé farbenie, ochranné obaly na fotomateriály
Stavebný priemysel	Farbenie cementu
Elektro-priemysel	Elektródy, suché články

rozmanitých možností použitia (tab. 2), požiadavky na vlastnosti sadzí závisia od predpokladaného účelu, ktorému má daný výrobok slúžiť.

Na výrobu sadzí sa používa niekoľko spôsobov. Z nich najdôležitejšie sú:

1. termooxidačný postup

- *retortový postup* – najmladší a najdôležitejší z výrobných postupov. Je kontinuálny a veľmi ekologický. Hlavnou surovinou sú kvapalné a plynné uhľovodíky. Pri tomto postupe je možné regulovať aj agregáciu a veľkosť častic (10–100 nm).
- *kanálový postup* – využíva plyn obsahujúci vodík, ktorý je nasýtený parami oleja (destilátu z kamenouhoľného dechtu). Pružný postup výroby vzhľadom na veľkosť častic (10–30 nm), štruktúra sadzí sa však nedá kontrolovanie meniť.

- výroba *lampových sadzí* – jeden z najstarších komerčných spôsobov výroby. Tento postup charakterizujú hrubozrnné primárne časticie a široká distribúcia veľkosti týchto častic (60–200 nm)

2. tepelný rozklad

- výroba *termických sadzí* – diskontinuálny proces. Ako hlavná surovia sa používajú zemný plyn. Vznikajúce sadze majú hrubozrnné časticie s priemerom 120–200 nm alebo 300–500 nm.
- výroba *acetylénových sadzí* – hlavná surovia acetilen. Vzniknuté sadze sú na rozdiel od iných typov veľmi čisté, majú vysokú absorpčnú schopnosť a iný tvar časticie ako gulôvitý s veľkosťou 30–40 nm.

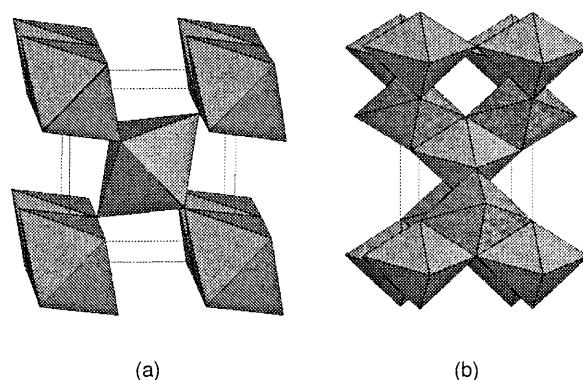
Oxid titaničitý TiO_2 (C.I. Pigment White 6)

TiO_2 je dôležitý a masovo vyrábaný anorganický pigment pre polymery, vlákna a textilie. Je známy a používaný od 20. rokov minulého storočia ako titánová beloba. Vo svete sa ho ročne spotrebujete vyše štyroch miliónov ton.

TiO_2 sa v prírode vyskytuje ako podstatná súčasť mineralov napr. rutilu, anatasu a brookitu. Sú to v podstate jeho rôzne modifikácie. Na výrobu titanovej beloby sa používa nerast ilmenit, čo je metatitaniciatan železnatý. Sú známe dva spôsoby výroby TiO_2 – sulfátový a chloridový. Sulfátový spôsob je starší a používa sa na výrobu kvalitných TiO_2 pigmentov používaných hlavne v priemysle náterových hmôt, vláken a papiera. Chlорidový spôsob sa používa výhradne na výrobu rutilového typu TiO_2 .

Vlastnosti TiO_2

Titánová beloba sa získava v anatásovej modifikácii (index lomu 2,52–2,55; hustota $3\ 840 \text{ kg.m}^{-3}$, veľkosť čiastočiek 0,26 μm), alebo v rutilovej modifikácii (index lomu 2,71–2,72; hustota $4\ 260 \text{ kg.m}^{-3}$, veľkosť čiastočiek 0,24 μm). Anatásové typy sa vyznačujú vysokou belosťou a dobrou krycou schopnosťou. Rutilové typy majú kompaktnejšiu kryštalickú mriežku, vyšší index lomu a vyzkazujú preto vyššiu odolnosť voči poveternostným podmienkam a vyššie stálosť na svetle ako ana-



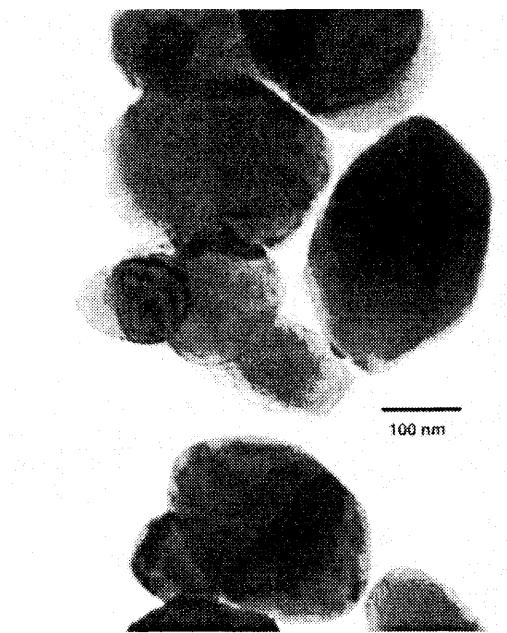
Obr. 5 Kryštálová štruktúra TiO_2 , a) rutilový typ, b) anatásový typ

tásové typy. Taktiež majú vyššiu kryciu schopnosť, farbitelnosť a zlepšenú dispergovateľnosť, nedosahujú však tak čistý a neutrálny biely odtieň ako anatásové typy. Rutilový typ je vhodný najmä do polyolefínov a do väčšiny plastov. Anatásový typ je odporúčaný do polyesterov a polyamidov.

Tvrdosť TiO_2 je podľa Mohsovej stupnice 5,5. Zo všetkých používaných anorganických pigmentov má TiO_2 najvyššiu kryciu a vyjasňovaciu schopnosť, je netoxický, nerozpustný vo vode, organických spojivách a rozpúšťadlach.

Ako nečistoty sa v TiO_2 nachádzajú oxidy železa, antimónu, kremíka, hliníka a vápnika. Titánová beloba sa pri výrobe vláken používa vo forme prášku alebo pasty, ktorá je spravidla kvalitnejšia, ale aj drahšia.

Kvalita a vlastnosti TiO_2 môžu mať veľký vplyv na priebeh zvlákňovania i na vlastnosti vláken. Vyžaduje sa preto aby titánová beloba nepôsobila negatívne pri syntéze polyméru, nezhoršovala zvlákňovanie a nepriaznivo neovplyvňovala vlastnosti vláken [23]. Ďalšou dôležitou požiadavkou je aby titánová beloba bola jemne zomletá s veľkosťou častíc 0,4 až 0,6 μm . V súčasnosti veľkosť častíc dosahuje až nanorozmery.



Obr. 6 Kryštality TiO_2 (DuPont(r) TiPure R706) bežnej kvality na snímke z transmisného elektrónového mikroskopu

Produkt musí vykazovať dobrú dispergovateľnosť a veľkú stálosť disperzie, nesmie sa zhlukovať a iba málo sa môže usádzať.

Povrchová úprava TiO_2

Pri povrchovej úprave sa vo vodnej disperzii viažu na povrch častic TiO_2 ďalšie organické i anorganické látky, ktoré zlepšujú niektoré fyzikálne vlastnosti, najmä odolnosť voči poveternostným podmienkam a dispergovateľnosť. Proces úpravy môže prebiehať kontinuálne

alebo prerušované. Anorganická povrchová úprava pigmentov bola uvedená do výroby v roku 1940 a zdokonalená v rokoch 1950–1960. Organická úprava sa stala bežnou v 60. rokoch minulého storočia.

Najčastejšie sa častice TiO_2 najprv potiahnú anorganickou vrstvou a nakoniec sa na povrch prídá organická zložka na zlepšenie dispergačnej schopnosti. Konečná úprava je v zásade tá istá pre obidva typy TiO_2 bez ohľadu na spôsob výroby.

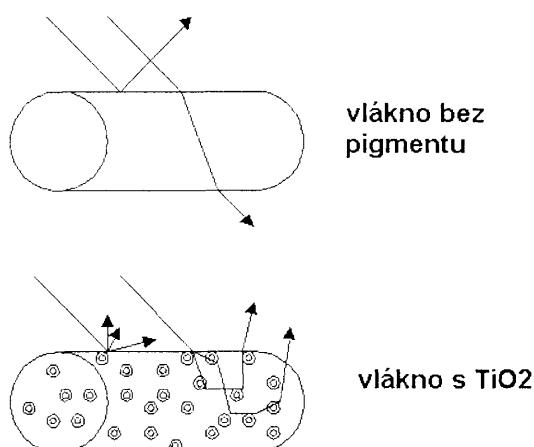
Kalcinačná vykládka zo sulfátového spôsobu výroby, alebo reaktorová vykládka z chloridového spôsobu vo forme disperzie je prenášaná do upravovacej nádrže opatrenej miešadlom. Tam sa k nej pridávajú chemikálie potrebné k povrchovej úprave, ktoré sú rozpustené vo vode. Tieto chemikálie môžu obsahovať soli hliníka a zirkónia, ako aj alkalické kremičitanы. Neutralizáciou zmesi sa na povrchu pigmentových častic vyzrážajú príslušné kovy vo forme bezfarebných hydratovaných oxidov alebo kremičitanov. Povlak musí byť vyzrážaný veľmi opatrne, aby bola kvalita produktu stála. Upravená zmes sa následne filtriuje, pričom sa vyplavia vo vode rozpustné soli vytvorené počas úpravy. Filtračný koláč sa vysuší a nakoniec sa zomelie, pričom sa rozbijú aglomeráty pigmentových častic vytvorené počas sušenia.

V podstate je povrchová úprava veľmi jednoduchá, avšak pri premenlivej technike vyzrážania povlaku, rôznych chemikaliách a ich pomeroch, môžu byť pripravené pigmenty s úplne rozdielnymi povrchovými vlastnosťami.

Použitie TiO_2

Titánová beloba je univerzálny biely pigment, ktorý sa používa vo veľmi širokom okruhu spracovateľských odvetví, napr.: v papierenskom a gumárenskom priesmykle, pri výrobe syntetických vláken, plastov, smaltov, keramiky, náterových hmôt, kozmetiky atď.

V textilnej praxi sa TiO_2 používa najmä na matovanie chemických vláken, pretože vysoký lesk je pre väčšinu textilných výrobkov nežiadúci, a na tónovanie fareb-



Obr. 7 Rozptýl svetla vo vlákne bez obsahu a s obsahom pigmentu TiO_2

ných odtieňov. Lesk vlákna zapríčinuje odraz svetla, a preto sa do vláken pridávajú častice, ktoré majú podstatne iný index lomu ako vlákno a tým zapríčinia difúzny rozptyl svetla, čím vlákno zmatnia. Výborné optické vlastnosti TiO_2 sú založené na fakte, že častice TiO_2 sú čisto biele a majú priaznivejší index lomu, ako iné bezfarebné substancie, následkom čoho majú kryštály titanovej beloby extrémne vysoký rozptyl svetla. Sú schopné odraziť späť takmer každé viditeľné svetlo akejkolvek vlnovej dĺžky, ktoré ich zasiahne. Najlepšie optické vlastnosti sú ale získané iba tými kryštálmi titanovej beloby, ktoré majú správnu veľkosť, sú extrémne čisté a majú perfektnú štruktúru.

Medzi ďalšie sledované vlastnosti titanovej beloby patria:

- krycia sila – hlavná vlastnosť pigmentov titanovej beloby, ktorá sa zakladá na vysokom indexe lomu svetla – 2,7 pre rutil a 2,55 pre anatas.
- optimalizovaná veľkosť kryštálov – záleží na kapacite koncentrácie pigmentov v danej aplikácii. Je to asi 220–230 nm pre náterové úrovne a 170–180 nm pri výrobe plastov, vláken a papiera.
- krycia schopnosť
- redukcia odtieňa farby – je to optická schopnosť pigmentu zjasniť hlavne čiernu alebo farebnú zmes. Čím je zmes jasnejšia, tým je redukcia odtieňa TiO_2 lepšia
- podtón – znamená odtieň, napr. šedá farba. Je veľmi úzko spojený s veľkosťou častic pigmentu TiO_2 .
- lesk – čím väčšie sú častice pigmentu TiO_2 , tým nižší je lesk vrchného náteru.

TiO_2 sa používa tiež ako zložka (nosič) antibakteriálnych prísad do vláken (napr. Biostat, VUCHV Svit, a.s.) [24]. Taktiež je veľmi účinný aj ako UV stabilizátor [25–28]. TiO_2 s povrchovou vrstvou obsahujúcou Mn^{2+} sa používa špeciálne pre PA vlákna. Má za úlohu minimalizovať vplyv UV žiarenia na vlákna. Vplyvom UV sa na polymérnom reťazci uvoľňujú reaktívne radikály, ktoré spôsobujú štiepenie a degradáciu reťazca [29].

Špeciálne pigmenty

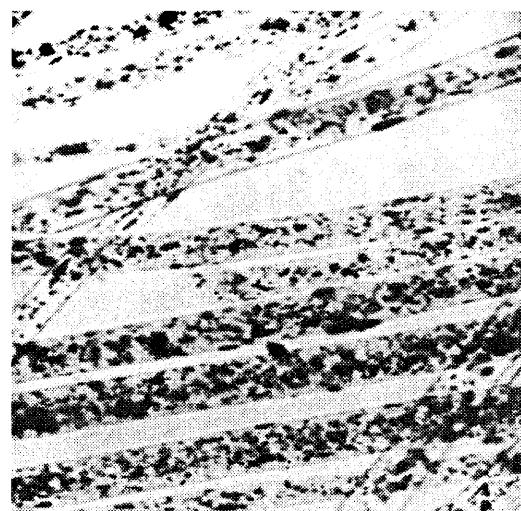
Perleťové pigmenty sa používajú na získanie perleťového lesku, meňavých efektov a kovového vzhľadu. Čiastočky pigmentov sú transparentné tenké šupinky usporiadane vrstevnaté nad sebou, ktoré svetlo čiastočne odrážajú a čiastočne prepúšťajú [30]. Súčasná reflexia z viacerých vrstiev orientovaných šupinek vytvára pocit hlbky, čo je charakteristické pre perleťový lesk. Perleťové pigmenty nezávisia od farby a väčšinou sú biele. Keď sú šupinky v takých vzdialostiach, že vytvárajú farbu interferenciou svetla, ide o interferenčné pigmenty. Kombináciou perleťových alebo interferenčných pigmentov s konvenčnými farbivami sa získava kovový lesk. Podstatou vlastností perleťových pigmentov sú fyzikálne charakteristiky čiastočiek pigmentu. Ich orientáciu prekáža aglomerizácia, preto sa niektoré udržiava-

jú v suspenziách a pastách. Chemicky sú to rôzne anorganické i organické zlúčeniny napr.: guanín, uhličitan olovnatý, slúda pokrytá TiO_2 , oxychlórid bizmutity, hydrogénfosfát olova, atď.

Luminescenčné pigmenty majú neobyčajnú schopnosť absorbovať svetlo určitej frekvencie a absorbovanú energiu remitovať vo forme svetla nižšej frekvencie.

Fluorescenčné pigmenty absorbujú prevažne UV žiarenie, alebo krátkovlnné viditeľné svetlo a transformujú ho hned na svetlo dlhšej vlnovej dĺžky. Výsledkom sú výnimocne brillantné farby. Názov fluorescenčný pigment nie je úplne správny, pretože väčšina týchto látok nie je pravým pigmentom, ale tuhým roztokom fluorescenčného farbiva v transparentnej živici, kedy finálna veľkosť častic je v rozmedzí 2–5 µm. Najčastejšie sú to deriváty 4-aminonaftylimidu (žlté), alebo rhodaminy (červeno-modré), používané nielen ako chemické indíviduá ale i v zmesiach. Na dosiahnutie správneho efektu musí byť zabezpečená optimálna koncentrácia fluorescenčného pigmentu (FP), pretože neplatí, že s rastúcou koncentráciou pigmentu rastie aj intenzita fluorescencie. Maximálna koncentrácia FP je okolo 5%. Nevýhodou FP je iba stredná svetlostabilita.

Fosforecenčné pigmenty (fosforeskujúce) transformujú pohlenuté svetelnú energiu s oneskorením. Aby tie-to pigmenty fosforeskovali musia byť v zriadených roztokoch. Základné organické pigmenty sú založené na zriadených roztokoch fluorescenčných farbív v sulfonamidových živiciach modifikovaných triazínom. Tieto živice zlepšujú odolnosť pigmentov proti fotodegradácii a zabezpečujú jemnosť čiastočiek. Niektoré sú založené na iných rozpúšťadlách ako modifikované glycerolftaláty, vinylové polymery, silikagel atď. Ako farbivá sa používajú napr.: Rhodanine B – červenofialové, Rhodanin 6GDN – modročervené, Fluoresceín – zelenozlté, Azosol Brilliant Yellow – žlté. Z anorganických sa používajú zmesi sulfidov zinku a kadmia za prípadu aktivátora, od ktorého závisí farebný odtieň (Ag – tmavomodrý



Obr. 8 Distribúcia kovových pigmentov vo vlákne pri zväčšení 230:1

až tmavočervený, Cu – zelený až tmavočervený, Mn – žlté odtiene)

Kovové vločkové pigmenty. Jedná sa o anorganické pigmenty, hlavne hliník, med' a ich zlatiny vo forme čriepkov, alebo tenkých vločiek. Ich prednosťou je, že časticie skoro úplne odražajú svetlo zo svojho povrchu, čím sa získava kovový vzhľad. Hliníkové pigmenty odražajú viditeľné spektrum včítane modrej, výsledkom čoho je brillantný modro-biely lesk. Pigmenty na báze medi (nazývané zlaté bronzy) sú červené a s rastúcim obsahom zinku sa odtieň posúva viac do žlta. Aplikujú sa prevažne do plastov a vláken. Aby sa docielil najlepší odraz svetla je potrebné časticie správne priestrovo orientovať.

1.1.2 Polymérne nosiče

Vzhľadom na miešateľnosť zložiek pri farbení v hmote, polymérny nosič je spravidla chemicky identický so základným polymérom, pre farbenie ktorého je určený. Pri príprave koncentrátov na farbenie vláken sa vychádza z pravidla z práškového polyméru s vysokým meronym povrchom.

Práškový polypropylén sa získava priamo z procesu syntézy. Koncentráty s lepšou spracovateľnosťou sú spojené s úzkou distribúciou veľkosti častic polyolefínu [31, 32].

Polyetyléntereftalát a polyamid 6 sa priemyselne prípravujú syntézou v tavenine a získavajú sa v granulovannej forme. Pre prípravu koncentrátov sa granulovaný polymér melie na práškový materiál pri nízkych teplotách.

1.1.3 Dispergačné aditíva – disperzanty

Dispergátory tvoria najmenší podiel v koncentrovaných disperziach, avšak majú významný vplyv na proces dispergácie pigmentov. Tieto aditíva účinkujú v dispergačnom procese primárne ako látky s povrchovou aktivitou v nevodnom prostredí a zabezpečujú zmäctateľnosť povrchu pigmentov a vyššiu adhéziu pigmentov k polymérnemu nosiču. Okrem toho napomáhajú dezintegrácii agregátov pri dispergácii a stabilizujú stupeň disperzity pigmentov. Kapilárne sily v pôroch aglomerátov pôsobia mechanizmom "kvapalného klína" [33, 34]. Dispergácia aglomerátov a agregátov pigmentov je svojim mechanizmom analogická interkalácií tuhých častic polymérom a aditívami. Okrem toho dispergačné aditíva vďaka vplyvu na dispergačný proces a štruktúru disperzii pigmentov významne ovplyvňujú aj reologické vlastnosti disperzii.

Farebné koncentráty na báze polypropylénu alebo polyetylénu nie je možné pripraviť bez účinného dispergačného aditíva. Aj v prípade, že polymérnym nosičom sú polyestery alebo polyamidy s polárnejšími funkčnými skupinami, pozitívny vplyv dispergátora na spracovateľské vlastnosti koncentrátov je tiež evidentný [35].

V deväťdesiatych rokoch boli vyvinuté nové koncentrované disperzie vybraných pigmentov s vysoko účinnými dispergátormi [12, 35], určené najmä na farbenie jemných vláken a mikrovláken a pre technológie vysokorýchlosného zvlákňovania [36]. Farbenie týmito disperziami dáva vysokú farebnú silu a stálosť na svetle, v otre, pri praní a chemickom čistení. Vysoká technologická spoloahlivosť spracovania koncentrovaných disperzí je spájaná najmä s reologickými vlastnosťami a filtrovateľnosťou koncentrátov [4]. Ako dispergátory pre polyolefínové koncentráty sa spravidla používajú nízkomolekulové, alebo oligomérne látky na báze polyglykolov a ich derivátov, polyméry a kopolyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou (vosky), etylénvinylalkoholové kopolyméry a pod. [11, 37].

Podávanie: Tento článok vznikol za podpory grantovej agentúry VEGA 926 (projekt 1/8106/01) a APVT (projekt 20-010102).

Literatúra

- [1] M. Jambrich, A. Pikler, I. Diačik: Fyzika vláken, Alfa Bratislava, 1987
- [2] A. Marcinčin, A. Ujhelyiová: Vlákna a textil 8 (1), 2001, s. 42–47
- [3] V. Hladík a kol.: Textilní barvířství, SNTL Praha, 1982
- [4] A. Marcinčin, Habilitačná práca: Modifikácia vláknootvorných polymérov a syntetických vláken aditívami, Bratislava, 2001
- [5] G. Romainville: Sadzové zmesi a sadze, Plasty a kaučuk 39 (1), 2002, s. 22
- [6] D. Bauwens, J. Decancq: report BASF Belgium, 23 September 1996
- [7] D. Bennett: International Fiber Journal, August 1989, s. 412
- [8] K. Van de Velde et al.: Polymer Testing 21, 2002, s. 675–689
- [9] A. Marcinčin, A. Ujhelyiová, T. Marcinčinová: Vlákna a textil 2, 1994, s. 81–88
- [10] A. Marcinčin: Povrchové javy pri farbení v hmote a spracovateľské vlastnosti farebných disperzí, Učebné texty, Slovchémia Bratislava, 1985
- [11] A. Marcinčin: Dyeing of Polypropylene Fibres, In: Polypropylene An A-Z Reference, (J. Karger-Kocsis Ed.), Kluwer Acad. Publish., Dordrecht, Netherlands 1999, s. 172–177
- [12] K. Ondrejmiška in.: Prísady do plastov (P. Čaušík Ed), ALFA Bratislava, 1985, s. 383–435
- [13] W. Damm, E. Hermann: Colorants In: Plastics Additives, Handbook, (R. Gächter, H. Müller, P. P. Klemchuk Ed.), Hanser, Munich, Vienna 1996, s. 637–707
- [14] E. Herrmann: Handbuch für den Pigmentverbraucher, Curt R. Vincentz – Verlag Hannover 1962, 2nd ed. Stuttgart 1982
- [15] M. Ahmed: Polypropylene Fibers – Science and Technology, Elsevier Sci., Publishing Comp., Amsterdam 1982, s. 100–101
- [16] B.L. Kaul, C. Ripke and M. Sandri: Chem. Fib. Int. 46, 1996, s. 126–129
- [17] V. F. Borodlin: Chémie organických barviv, SNTL Praha, 1987
- [18] E. Zemanová, A. Marcinčin, T. Marcinčinová: Chemické vlákna 43, 1993, s. 27–33
- [19] E. Zemanová, M. Nečas, T. Marcinčinová: Vplyv podmienok flushovania na farbenie PP vláken v hmoti, in: Zborník Colorchem '90, Špindlerův Mlýn, DT Pardubice 1990, s. 34–36

- [20] V. Pelšek, P. Štach: Plasty a kaučuk 39, 2002, s. 100–105
- [21] Technická správa fy Degussa Cabot, 1990
- [22] M. Potter: Man-Made Fiber Year Book, August 1999, s. 76–80
- [23] V. Lacko: Výroba a vlastnosti PES vláken, Alfa Bratislava, 1968
- [24] M. Hricová, M. Marcinčin: Processing Antibacterial Additives for Synthetic Fibres, In: Book of Proceedings IT&DC, Dubrovnik, 2002, s. 71–75
- [25] M. Wedler, B. Hirthe: Chem. Fibr. Int., 49, 1999, s. 528
- [26] P.M. Bever, U. Breiner, G. Conzelmann, B.S. Bernstorff: Man-made Fiber Year Book, August 2000, s 20–22
- [27] R. Gachter, H. Müller: Plastic additives handbook, Munich: Hanser, 1985.
- [28] G.J.M. Fechine, M.S. Rabello, R.M. Souto-Maior: Polymer degradation and stability 75, 2002, s. 153–159
- [29] M. Wedler, J. Kastner: Man-made Fiber Book, September 1998, s. 66
- [30] J. Schröder: Progress in Organic Coatings 15, 1988, s. 337–358
- [31] G.E. Hahn, W. Schäfer, Ch. Hardt: Chem. Fibers Int. 46, 1996, s. 210
- [32] K. Ondrejmiška, N. Szentiványi: Chemické vlákna 42, 1992, s. 110
- [33] G. V. Kalinskaja, S.G. Dobronevskaja a E.A. Avrutina: Pigmentation of Polymer Materials, St. Petersburg, Chimia, 1985
- [34] U. Kaluza: Einfärben von Kunststoffen, VDI – Verlag GmbH, Düsseldorf, 1975, s. 101–120
- [35] A. Marcinčin, M. Krištofič: Fibres and Textiles in Eastern Europe 2, 1994, s. 38–42
- [36] C. Ripke: Chemiefasern/Textilindustrie 37 (89), 1987, s. 978–979
- [37] A. Marcinčin, E. Zemenová, J. Beniska: Study of Pigments in Polypropylene, In: 6th IUPAC, Conference on Modified Polymers, Bratislava, 1984, P8/34–39

Received: November 2003

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRNE NANOKOMPOZITY

I. ŠTRUKTÚRA POLYMÉRNÝCH NANOKOMPOZITOV

Jurenková M., Marcinčin A.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, FCHPT, Katedra vláken a textilu,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

ÚVOD

Polymérne silikátové nanokompozity sa objavili v patentovej literatúre okolo r. 1950. Sú novou triedou kompozitov, kde rozmery rozptýlených častic v polymérnej matrici sú v oblasti nanometrov. Medzi prvými, ktorí sa začali týmito materiálmi zaoberať boli niektoré japonské spoločnosti. V literatúre sa rozlišujú tri typy nanokompozitov, podľa toho, kolko rozmerov dispergovaných častic je v nano oblasti. Ak sú v oblasti nano všetky tri rozmery, hovorí sa o gulôvitych nanočasticach. Ak sú v tejto oblasti dva rozmery a tretí je väčší ide o predĺženú štruktúru, ktorá sa uvádzajú ako nanorúrky alebo „whiskery“. Do tejto skupiny patria hlavne uhlíkové nanočasticie, tzv. U-rúrky. Tretí typ nanokompozitov je charakteristický len jedným nano rozmerom. V tomto prípade plnivo je prítomné vo forme platničiek hrubých niekolko nanometrov. Ich dĺžka a šírka je až tiisíc nanometrov. V poslednom prípade sa jedná hlavne o vrstvené silikátové nanokompozity, ktoré majú na jednej strane pozoruhodné vlastnosti, no na druhej vyžadujú špeciálnu prípravu. Ako minerálne plnivo sa dobre uplatňuje prírodný montmorilonit, všeobecného vzorca $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ktorý má jemnú doštičkovú štruktúru. Charakteristickou vlastnosťou týchto smektických štruktur ako montmorilonit, je ich schopnosť sorbovať určité kationy a zadržať ich vo výmeny schopnom stave. Pre použitie v polymérnych nanokompozitoch vyžaduje montmorilonit špeciálnu chemickú modifikáciu, aby sa hydrofilný charakter zmenil na organofilný a tak sa umožnila jeho dispergovateľnosť v polymérnej matrici. Okrem montmorilonitu je známa škála ďalších syntetických aj prírodných plnív s podobnou štruktúrou, ktoré sú schopné za špeciálnych podmienok interkalovať polymer. Sú to ďalšie īly, ako napríklad: hectorit, saponit, fluorohectorit, kaolinit, niektoré bentonity, grafit a ī..

Kombinácia organických polymérov a anorganických nanočastic viedie ku nanokompozitným materiálom, ktoré majú nové úžitkové vlastnosti.

K príprave nanokompozitov polymér/í sa môžu použiť tri postupy prípravy: interkalácia taveniny, exfoliácia pomocou adsorpcie a in situ interkalovaná polymerizácia. V prvých dvoch technikách sa polymér mieša s īlom v tavenine alebo v roztoku. Tretí postup je spojený s dispergáciou īlu v monoméri pred polymerizáciou. V súčasnosti sú známe postupy interkalácie nanokompozitov pre rôzne typy monomérov pri syntéze polymérov, ako napríklad polystyrén, polyamid 6, etylénvinyla-

cetát, polypropylén, polyéterimid, polystyrén-butadién, polyetylénoxid. Okrem toho sa pre prípravu silikátových nanokompozitov používajú aj hypervetvené polyméry. Ak sú dispergované časticie kovy (med, kobalt, striebro...) alebo polovodiče, nanokompozity vykazujú unikátné elektrické, optické alebo magnetické vlastnosti. Nanokompozity so striebrom vykazujú pozoruhodné antimikrobiálne vlastnosti a sú vhodné na použitie v biomedicíne.

Nanočasticie v polymérnej matrici môžu vytvárať aj anorganické alebo organické pigmenty. Sú to kryštalickej látky s typickou mriežkou alebo kombináciou niekolkých štruktur, ktoré je možné študovať röntgenograficky. Pridávajú sa do polymérnej taveniny pred vytláčaním a okrem ich farebného efektu na vlákna, pigmenty tiež menia priečladnosť a lesk konečného produktu.

V súčasnej dobe je rozvoj polymérnych nanokompozitov zameraný hlavne na rozšírenie sortimentu materiálov, ktoré by čo najviac uspokojovali náročné požiadavky priemyslu. Využitie zaznamenali hlavne v automobilovom priemysle pri výrobe súčasti do automobilov, ďalej palivových nádrží, ktoré znižujú prieplustnosť paliva a pod.. Tieto kompozity sa používajú aj pri výrobe nehorľavých káblov a flexibilných obalových materiálov. Oproti bežným kompozitom, nanokompozitné materiály vykazujú pri izotropných systémoch významné zlepšenie mechanicko-fyzikálnych vlastností, termickej stability, ohňovzdornosti, bariérových vlastností pre plyny a vodnú paru a to už pri veľmi malom obsahu plniva v matrici.

Sú známe aj aplikácie nanoplnív vo forme kovových nanočastic, pigmentov a polymérnych aditív do vláknootvorných polymérov a vláken a to najmä s cieľom zlepšenia niektorých mechanických vlastností, vyfarbitelnosť, elektrických a magnetických vlastností.

V súčasnosti sa polymérne nanokompozity študujú hlavne na úrovni základného výskumu, vo výrobkoch z plastov, ďalej vo forme fólií so zlepšenými bariérovými vlastnosťami a vo forme nanokompozitných vláken a disperzii pre aplikácie v textilnej produkcií.

ŠTRUKTÚRA A PRÍPRAVA SILIKÁTOVÝCH VRSTEVNATÝCH POLYMÉRNÝCH NANOKOMPOZITOV

Štruktúra nanokompozitov

Štruktúra nanokompozitov závisí od povahy použitých komponentov (vrstevnatých kremičitanov, organických

katiónov a polymérnej matrice) a od postupov prípravy. Pri dispergácii vrstvenatých silikátov napríklad kao línu a montmorilonitu v polyméri je možné získať tri hlavné typy kompozitov (obr. 1).

Ked' polymér je neschopný interkalovať (penetrovať) medzi vrstvy silikátu, získa sa kompozit (obr. 1a), ktorého vlastnosti zostávajú v rovnakom rozsahu ako tradičné mikrokompozity. Z tejto klasickej triedy kompozitov sa môžu získať dva typy nanokompozitov: interkalovaný a exfoliovaný (delaminovaný). Interkalačná štruktúra (obr. 1b) je taká, v ktorej jednoduchý (a niekedy viac ako jeden) rozvinutý polymérny reťazec je interkalovaný medzi silikátové vrstvy a výsledkom je potom dobre usporiadaná multivrstvová morfológia, pozostávajúca z alternujúcich polymérnych a anorganických vrstiev. Ked' silikátové vrstvy (platničky) sú dokonale a rovnomerne rozdispergovane v spojitej polymérnej matrici získa sa exfoliovaná-rozvrstvená štruktúra (obr. 1c).

Na charakterizáciu týchto štruktúr sa používajú najmä dve doplnkové techniky. Prvá XDR (röntgénová analýza) sa používa na charakterizáciu interkalovanej štruk-

ture. Polymérne vrstvenaté kremičitanové nanokompozity sa môžu pripraviť nasledovnými spôsobmi.

1. Exfoliácia-adsorpčia

Vrstvený silikát je exfoliovaný (rozvrstvený) do jednoduchých vrstiev za použitia rozpúšťadla, v ktorom sa polymér rozpúšľa. Tieto vrstvenaté silikáty majú slabé medzivrstvové sily a preto sa ľahko dispergujú vo vybranom rozpúšťadle. Polymér sa potom adsorbuje do rozvrstvených platničiek a po odstránení rozpúšťadla dôjde k opäťovnému zloženiu vrstiev sendvičového polyméru, a v najlepšom prípade k usporiadaniu viacvrstvovej štruktúry. Týmto postupom sa pripravujú tiež nanokompozity získané priamo emulznou polymerizáciou, pri ktorých vrstvené silikáty sú dispergované vo vodnej fáze.

2. In situ interkalačná polymerizácia

Pri tejto technike vrstvenatý silikát je napučaný kvalitným monomérom, alebo roztokom monoméru a podobne ako vo forme polyméru, môže sa vyskytovať medzi interkalovanými plochami. Polymerizácia sa môže iniciaovať ohrevom, radiáciou, difúziou vhodného iniciátora, ale tiež použitím takého organického iniciátora alebo katalyzátora, ktorý je pripravený priamo kationovou výmenou vo vnútri medzivrstvy ešte pred napučaním monoméru.

3. Interkalácia tavenín

Pri interkalácii tavenín sa vrstvenatý silikát zmieša s polymérovou matricou v tavenine. Za týchto podmienok, ked' povrchy vrstiev sú dostatočne kompatibilné s vybraným polymérom, polymér môže penetrovať do medzivrstvových medzier a tvoriť interkalovaný alebo exfoliovaný nanokompozit. Táto technika si nevyžaduje rozpúšťadlo.

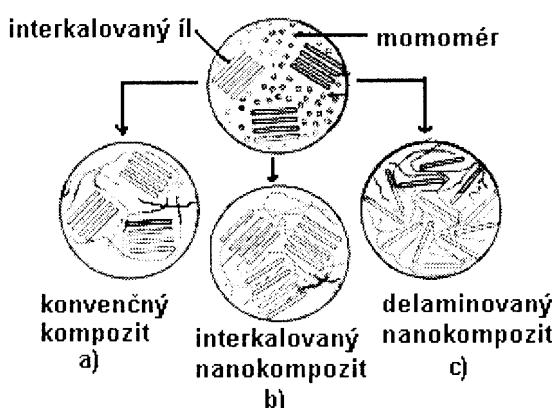
4. Templátová (matricová) syntéza

V tejto technike sú silikáty tvorené in situ vo vodnom roztoku obsahujúcim polymér a vytvárajú sa silikátové bloky. V širokom rozsahu sa používa pri syntéze dvojvrstvových nanokompozitov s obsahom hydroxylových skupín [5,6]. Polymér podporuje nukleáciu a rast anorganických hostiteľských kryštálov a ich zachytenie vo vnútri vrstiev počas rastu.

Exfoliácia – adsorpčia

Proces exfoliácie sa môže rozdeliť podľa mechanizmu oddelovania vrstiev do troch podskupín, a to: exfoliácia – adsorpčia polymérov z roztoku, exfoliácia – adsorpčia predpolymérov z roztoku a exfoliácia – adsorpčia pri emulznej polymerizácii.

Adsorpčia polymérov: tento postup adsorpcie sa používa k tvorbe interkalovaných nanokompozitov najmä s vodorozpustnými polymérami [7,8] ako polyvinylalkohol (PVA) [9,10], polyetylénoxid (PEO) [10–14] a polyvinylpyrrolidín (PVPr) [15]. Ked' sa polymérne vodné roztoky pridávajú k disperzii plne delaminovaných sodných vrstvených silikátov, dochádza k interakciám medzi časticami a polymérom. Tieto majú za následok často opäťovné zhlukovanie (reaggregation) vrstiev ako sa to

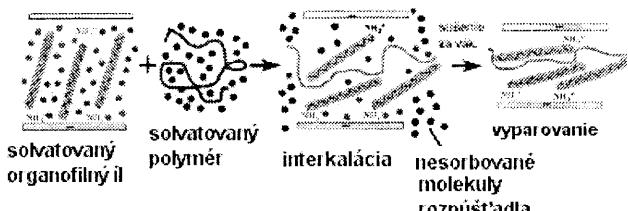


Obr. 1 Tri ideálne štruktúry ílových kompozitov vznikajúcich interakciou vrstvených kremičitanov a polymérov.

túry a na stanovenie medzivrstvových vzdialenosí. Interkaláciou polymérnych reťazcov sa zvyčajne zvyšuje medzivrstvová vzdialenosť v porovnaní so vzdialenosťou použitej organickej vrstvy. Druhá TEM (transmisiu elektrónová mikroskopia) sa používa na charakterizáciu morfológie nanokompozitov [1].

Priprava nanokompozitov

Pre prípravu polymérnych nanokompozitov sa najčastejšie používajú vrstvené minerály príbuzné slúde, najmä montmorilonit [2–4]. Častice montmorilonitu majú tvar vločiek menších ako dva mikrometre a skladajú sa z vrstiev o hrúbke veľmi blízkej jednému nanometru. Vďaka svojej chemickej štruktúre je montmorilonit hydrofilný a vo vodných roztokoch ľahko napučiava. Pre dosiahnutie dobrej adhézie s nepolárnymi polymérmi je však treba tento minerál chemicky modifikovať.



Obr. 2 Intercalačia polyméru za prítomnosti rozpúšťadla. Čierne body predstavujú molekuly rozpúšťadla.

stáva pri PVPr [15] alebo PEO [10]. V prostredí PVA vrstvy zostávajú koloidne distribuované [10]. V mokrom stave alebo po miernom sušení sa silikátové vrstvy distribujú a usadia vo forme gélov. Tento stav korešponduje so skutočným nanokompozitným hybridným materiálom. Avšak, intenzívnejšie sušenie PVA gélu má za následok, že časti silikátových vrstiev sa znova zhlukujú a vytvárajú interkalované štruktúry. Tieto vznikajú pri základnej vzdialosti vrstiev 1,36 nm. Stérické zábrane PVA matrice bránia úplnému zhlukovaniu všetkých silikátových vrstiev a preto niektoré z nich zostávajú exfoliované [16]. Intercalačia polymérov použitím tejto technicky sa môže uskutočniť tiež v organických rozpúšťadlách.

Polymér interkalovaný medzi vrstvy ílu je zobrazený na obr. 2. Polymérne reťazce prijímajú pomerne veľké množstvo molekúl rozpúšťadla.

Adsorpcia predpolymérov: Niektoré polymérne materiály, ako polyimidy alebo niektoré konjugované polymery majú tú vlastnosť, že sú netaviteľné a nerozpustné v organických rozpúšťadlach. Postupy prípravy nanokompozitov týchto typov polymérov sú podobné ako pri rozpustných polymérnych prekurzoroch a tak môžu byť interkalované v silikátovej vrstve a potom termicky alebo chemicky premenené na žiadany polymér. Táto metóda sa využila pri tvorbe polyimidových (PI) nanokompozitov [17].

Adsorpcia z emulzie: Zistilo sa, že polyméry emulgované vo vodnom prostredí môžu interkalovať do vrstvených silikátov podobne ako polyméry z roztoku. Pre tento účel je vhodný napr. Na-montmorilonit, ktorý vo vode ľahko delaminuje [18–20]. Touto metódou bol pripravený nanokompozit na báze polymetylmetakrylátu (PMMA) [18]. Po adsorpции polyméru sa kompozit z vodného prostredia odseparuje.

In situ interkalačná polymerizácia

Proces interkalačnej polymerizácie sa posudzuje z hľadiska použitej matice, ktorá môže byť termoplastická, termosetová alebo elastomérna. Podľa toho sa rozdeľujú nanokompozity pripravené in situ interkalačnou polymerizáciou na: termoplastické nanokompozity, termosetové nanokompozity a elastomérne nanokompozity.

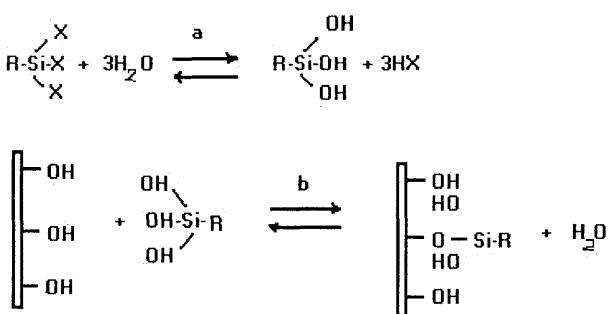
Termoplastické nanokompozity sú najrozšírenejšie. Vo viacerých prácach sa študoval rad interlamelárnych polymerizačných reakcií organicky modifikovaného Na-montmorilonitu s protonizovanou α,ω -aminokyselinou

($\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$, s $n = 2-6,8,11,12,18$) a napučiavanie monomérimi na báze ϵ -kaprolaktámu. Následne sa polykondenzáciou aminokysíň alebo otvorením laktamového kruhu a polymerizáciu laktámov získali základné nanokompozity polyamidu 6 (PA 6) [21,22].

Použitím metódy vyvinutej Usukim a kol. [23] pre polymerizáciu ϵ -kaprolaktámu, Messersmith a Giannelis [24] modifikovali Na-montmorilonit protonizovanou aminolaurovou kyselinou a dispergovali tieto modifikované vrstvy v kvapalnom ϵ -kaprolaktone pred polymerizáciou pri vysokej teplote. Autori predpokladali, že monomér interkaluje v medzerach medzi reťazcami aminolaurovej kyseliny. Pritom sa nepozorovalo žiadne rozšírenie galérie. Toto je v kontraste s tým, čo sa pozoruje zvyčajne pri in situ interkalačnej polymerizácii, kde penetrácia monoméru medzi silikátovú galériu zvyšuje vzdialenosť vrstiev silikátu. XRD záznamy získaných kompozitov po polymerizácii nevykazovali difrákčné píky na preukázanie prítomnosti interkalovaných štruktur. Vykazovali exfoliaciu.

Polyolefíny reprezentujú inú dôležitú skupinu polymérov, ktoré sú zaujímavé z hľadiska tvorby nanokompozitov procesom in situ interkalačnej polymerizácie. Tudor a kol. [25] poukázal na schopnosť rozpustných metalocénových katalyzátorov interkalovať vo vnútri silikátových vrstiev a podporovať koordinačnú polymerizáciu propylénu. V prácach [26,27], interkalované/exfoliované nanokompozity vysokohustotnej polyetylénovej matice boli syntetizované takzvanou polymerizačnou plniacou technikou (polymerization – filling technique) [28]. Táto metóda využíva v prvom kroku katalyzátory Ziegler-Nattovho typu alebo iné koordinačné katalyzátory, ktoré sú aktivované metalocénmi, adsorbované na povrchu plniva. Potom sa kompozit pripraví in situ polymerizáciou etylénu alebo α -olefínov iniciovanou priamo z povrchu spracovaného plniva. Takto bolo pripravených množstvo mikrokompozitov vysokých tvrdostí a húževnatostí, ako výsledok homogénnej disperzie plniva, silnej medzifázovej adhézie plnivo/matrica a unikátej možnosti dosiahnuť vysoké molekulové hmotnosti polyetylénu.

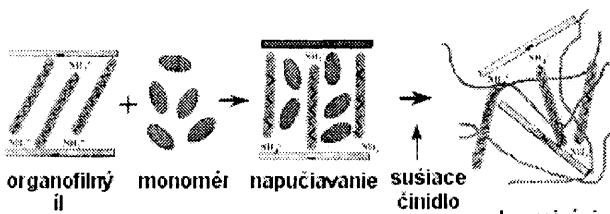
Termosetové nanokompozity: In situ interkalačná polymerizácia sa využila tiež pri tvorbe základných termosetových nanokompozitov. Táto metóda bola popísaná pre tvorbu interkalovaných aj exfoliovaných epoxidových nanokompozitov. Messersmith a Giannelis [29] analyzovali podmienky tvorby nanokompozitov založených na diglycidyl éter bisfenole A (DGEBA) a montmorilonite modifikovanom bis(2-hydroxyethyl)methylom hydrogenovaným parafínom s alkylamóniovým katiónom. Zistili, že takto modifikovaný il sa ľahko disperguje v DGEBA. Pri relatívne nízkych šmykových rýchlosťach pozorovali prechod suspenzie z nepriehľadného do polopriehľadného stavu. Tvorba štruktúry častic s usporiadaním edge-to-edge (hrana k hrane) a edge-to-face (hrana k ploche) je výsledkom interakcií medzi dispergovanými vrstvami z perkolo-



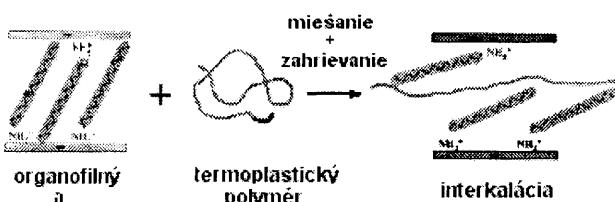
Obr. 3 Hydrolyza silanov: a) možná reakcia silánových skupín s hydroxylovými skupinami, ktoré sú prítomné na anorganickom povrchu b).

vanej štruktúry a vede k zvýšeniu viskozity disperzie. XRD diagramy nesušeného ílu/DGEBA tiež poukazujú na to, že interkalácia sa zlepšuje do 90°C. Boli zaznamenané tiež syntézy nenasýteného polyesteru za prítomnosti montmorilonitu [2]. V tomto príspevku sa spracoval montmorilonit s metakrylátom – silanom. Nenasýtený polyester sa pripravil voľhou radikálovou polymerizáciou s modifikovaným MMT, ktorý bol v ňom rozdispergovaný. Autori potvrdili tvorbu exfoliovanej štruktúry nanokompozitu pomocou XRD a TEM. Tento príklad predstavuje prvý alternatívny spôsob modifikácie silánových vrstevnatých silikátov. Silánové kompatibilizačné činidlo interaguje s anorganickým povrhom vytvorením pevných spojení v medzivrstve (obr. 3).

Elastomérne nanokompozity: Lan a Pinnavaia [30] skúmali tvorbu nanokompozitov s kaučukovou – epoxidovou matricou získaných z DGEBA. Študovali dva modifikované montmorilonity. Prvý bol modifikovaný protonizovaným n-oktylamínom a druhý protonizovaným n-oktydecylamínom. V závislosti od dĺžky alkylových reťazcov modifikovaných ílov získali interkalované, čiastočne exfoliované (n-oktetyl) alebo úplne exfoliované (n-oktadecyl) nanokompozity.



Obr. 4 In situ polymerizácia. Molekuly polárnych monomérov difundujú medzi vrstvy.



Obr. 5 Proces interkalácie tavenín.

Na obr. 4 je predstava in situ polymerizácie. Molekuly polárnych monomérov difundujú medzi vrstvy. Alkylamóniové ióny prevezmú perpendikulárnu orientáciu za účelom optimálnych interakcií rozpúšťadla s monomérom. Polymerizačná reakcia má za následok delamináciu ílu.

Interkalácia tavenín

Interkalácia taveniny (obr. 5) medzi vrstvy modifikovaného silikátu je výsledkom termodynamických interakcií zložiek [31]. Je determinovaná súhrou entropickej a entalpickej faktorov. Uzavretie polymérových reťazcov medzi silikátové plôšky má za následok zníženie celkovej entrópie makromolekulových reťazcov, čo je kompenzované zvýšením konformačnej voľnosti alkylových reťazcov detergentu.

Polymérne reťazce strácajú konformačnú entrópiu a sú interkalované medzi ílové vrstvy. Strata konformačnej entrópie polymérnych reťazcov počas interkalácie sa môže kompenzovať tiež entalpickými interakciami medzi ílom a polymérom.

Malé zvýšenie vzdialenosťi medzi vrstvami silikátu neovplyvňuje významne zmenu celkovej entrópie a interkalácia je do veľkej miery výsledkom zmeny celkovej entalpie. Entalpia miešania pri príprave nanokompozitov je určená najmä:

- a) nepolárnymi interakciami, zväčša nepriaznivými, medzi polymérom a reťazcami alifatickej (nepolárnej) povrchovo aktívnej látky (PAL),
- b) polárnymi interakciami organických aditív zabudovaných do vrstvenatých polárnych silikátov s polymérnymi reťazcami.

Pri väčšine konvenčných organicky modifikovaných silikátov sily reťazcov PAL sú nepolárne a disperzné sily dominujú interakciám polymér-PAL.

Interkaláciou taveniny boli pripravené nanokompozity PP–montmorilonit. Sledovala sa priama interkalácia PP v jednoduchých organicky modifikovaných vrstvách silikátov. PP je prveľmi nepolárny na interakciu s modifikovanými vrstvami. Kato a kol. [32] opisujú interkaláciu taveniny PP reťazcov modifikovaných maleínanhydridom (PP-g-MA) alebo hydroxylovými skupinami (PP-OH). PP-g-MA ($M_w = 30,000$; číslo kyslosti = 52 mgKOH/g) alebo PP-OH ($M_w = 20,000$) sa zmiešali v tavenine s presne stanoveným množstvom modifikovaného montmorilonitu pri 200 °C počas 15 min. Získané interkalované nanokompozity preukázali zvýšenie rozostupov medzi vrstvami, od 21,7 Å pre pôvodný organo-modifikovaný montmorilonit do 38,2 a 44,0 Å pre nanokompozity s PP-g-MA a PP-OH základom. Je zaujímavé, že PP-g-MA matrica s nižším obsahom maleínanhydridu (hodnota kyslosti = 7 mg KOH/g pre $M_w = 12,000$) neinterkaluje dostatočne a ukazuje sa, že sa musí dosiahnuť minimálna funkcionálizácia PP reťazcov, aby interkalácia mohla pokračovať. Autori tiež skúmali efekt pomery polyméru ku kaolínu na interkaláciu a ukázalo sa, že interkalácia rastie so vzrastom PP-g-MA frakcie.

Interkalácia PP-g-MA sa využila tiež na prípravu PP základných nanokompozitov s modifikovaným kaolínom [33]. V tejto štúdii sa v tavenine zmiešali tri komponenty v taviacom extrúderi pri 210°C a získali sa kompozity s obsahom 5 % hmot. kaolínu. Exfoliované (rozvrsťtené) štruktúry sa pozorovali pri relatívne vysokom obsahu PP-g-MA (22 % hmot.) a postačujúcej polárnej funkcionálizácii PP-g-MA reťazcov (hodnota kyslosti = 26 mgKOH/g pre Mw = 40,000). Obsah maleinanhydridu by nemal prekročiť určitú hodnotu pre zabezpečenie miešateľnosti PP-g-MA a PP. Nadbytok karboxylových skupín rozptýlených pozdĺž polyolefínových reťazcov (napr. hodnota kyslosti = 52 mg KOH/g) ne-spôsobuje ďalší rast medzivrstvovej vzdialenosťi v zmesi kaolín/PP/PP-g-MA, ale vedie k disperzii PP-g-MA interkalovaného kaolínu v PP matrici.

Ďalšia cesta získania nanokompozitov z organo-modifikovaných kaolínov a PP bola navrhnutá Wolfom a kol. [34]. Pri tejto technike, autor využíva organické napučiavadilá (s bodom varu medzi 100–200 °C, ako etylénglykol, ťažký benzín (nafta) alebo heptán) na zvýšenie medzivrstvovej vzdialenosťi vrstevnatého silikátu. Tako napučaný organo-modifikovaný kaolín sa zmiešal s PP v dvojzávitkovom extrúderi pri 250 °C. Napučiavacie činidlo sa odparilo počas extrúzneho procesu, čo viedlo k tvorbe nanokompozitu PP–montmorilonit.

Priprava nanokompozitov založených na matrici PA 6 bola popísaná použitím metódy *in situ* interkalačnej polymerizácie. Menej pozornosti sa venovalo nanokompozitom pripravených miešaním a interkaláciou taveniny. Liu a kol. [3] pripravili nanokompozity komerčného PA 6 miešaním taveniny s oktadecylamóniom modifikovaným montmorilonitom (CEC = 100 meq/100g) v dvojzávitkovom extrúderi. Pripravili kompozity s obsahom plniva od 1 do 18 % hmot. Pre kompozity, ktoré obsahovali viac ako 10 % hmot. plniva pozorovali interkalovanú štruktúru. Ich medzivrstvová vzdialenosť sa zvýšila z 15,5 Å do 36,8 Å. Pre obsah plniva menej ako 10 % hmot. sa nepozorovali pomocou XRD a TEM meraň žiadne exfoliované štruktúry. Naznačili, že exfoliácia je v tomto prípade veľmi závislá od obsahu plniva. XRD a DSC záznamy ukázali, že exfoliované štruktúry sú tiež silno ovplyvnené povahou kryštalizácie PA 6. V kompozitoch sa uprednostňuje tvorba γ -kryštálov oproti kryštálom α -formy, ktoré sa pozorujú v čistej matrice PA 6. Okrem toho sa ukázalo, že exfoliované vrstevnaté silikáty zvyčajne zvyšujú kryštalačnú rýchlosť a majú silný heterofázový nukleačný efekt.

Podákovanie: Príspevok bol vypracovaný za podpory agentúry APVT (grant 20-010102) a VEGA (grant 1/8106/01).

LITERATÚRA

- [1] Alexandre M., Dubois Ph.: Materials Science and Engineering, 28, 2000, 1–63.
- [2] Kornmann X., Berglund L.A., Sterte J., Giannelis E.P.: Polym. Eng. Sci 38, 1998, 1351–1358.
- [3] Lui L., Qi Z., Zhu X.: J. Appl. Polym. Sci. 71, 1999, 1133–1138.
- [4] Ke Y., Long C., Qi Z.: J. Appl. Polym. Sci. 71, 1999, 1139.
- [5] Wilson Jr. O.C., Olorunyolemi T., Jaworski A., Borum L., Young D., Siriwat A., Dickens E., Oriakhi C., Lerner M.: Appl. Clay Sci. 15, 1999, 265–279.
- [6] Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M.: Clays and Clay Minerals 45, 1997, 194–202.
- [7] Lerner M., Oriakhi C.: in: A. Goldstein (Ed.), Handbook of Nanophase Materials, Marcel Dekker, New York, 1997, 199.
- [8] Lagaly G.: Appl. Clay Sci. 15, 1999, 1–9.
- [9] Greenland D.J.: J. Colloid Sci 18, 1963, 647–664.
- [10] Ogata N., Kawakage S., Ogihara T.: J. Appl. Polym. Sci. 66, 1997, 573–581.
- [11] Parfitt R.L., Greenland D.J.: Clay Mineral 8, 1970, 305–323.
- [12] Zhao X., Urano K., Ogasawara S.: Colloid Polym. Sci 267, 1989, 899–906.
- [13] Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B., Galván J.C.: Adv. Mater. 7, 1995.
- [14] Billingham J., Breen C., Yarwood J.: Vibr. Spectrosc. 14, 1997, 19–34.
- [15] Levy R., Francis C.W.: J. Colloid Interface Sci. 50, 1975, 442–450.
- [16] Lagaly G.: Smectic clays as ionic macromolecules, in: A.D. Wilson, H.J. Prosser (Eds.), Development in Ionic Polymers, Elsevier, London, 1986, 77–140.
- [17] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 31, 1993, 2493–2498.
- [18] Lee D.C., Jang L.W.: J. Appl. Polym. Sci. 61, 1996, 1117–1122.
- [19] Lee D.C., Jang L.W.: J. Appl. Polym. Sci. 68, 1998, 1997–2005.
- [20] Noh M.W., Lee D.C.: Polym. Bull. 42, 1999, 619–626.
- [21] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Mater. Res. 8, 1993, 1179–1183.
- [22] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Mater. Res. 8, 1993, 1174–1178.
- [23] Usuki A., Koiwai A., Kojima Y et al. J. Appl. Polym. Sci. 1995;55:119–123.
- [24] Messersmith P.B., Giannelis E.P.: J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem. 33, 1995, 1047–1057.
- [25] Tudor J., Willington L., O'Hare D., Royan B.: Chem. Commun. 1996, 2031–2032.
- [26] Alexandre M., Dubois P., Jérôme R., Garcia-Martí M., Sun T., Garcés J.M., Millar D.M., Kuperman A.: Polyolefin nanocomposites, WO Patent WO9947598A1, 1999.
- [27] Alexandre M., Dubois P., Garcés J.M., Sun T., Jérôme R.: Polymer 42, 2002, 2123–2132.
- [28] Dubois P., Alexandre M., Hindryckx F., Jérôme R.: J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. Phys. C38, 1998, 511–565.
- [29] Messersmith P.B., Giannelis E.P.: Chem. Mater. 6, 1994, 1719–1725.
- [30] Lan T., Pinnavaia T.J.: Chem. Mater. 6, 1994, 2216–2219.
- [31] Vaia R.A., Giannelis E.P.: Macromolecules 30, 1997, 7990–7999.
- [32] Kato M., Usuki A., Okada A.: J. Appl. Polym. Sci 66, 1997, 1781–1785.
- [33] Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A.: Macromolecules 30, 1997, 6333–6338.
- [34] Wolf D., Fuchs A., Wagenknecht U., Kretzschmar B., Jehnichen D., Häussler L.: Nanocomposites of polyolefin clay hybrids, in: Proceedings of the Eurofiller'99, Lyon-villeurbanne, 6–9 september 1999.

Received: November 2003

ASPEKTY ROZVOJA VLÁKIEN A VLÁKNOVÝCH MATERIÁLOV

Jambrich M.*, Murárová A.**,

*TnU Alexandra Dubčeka Trenčín, Fakulta priemyselných technológií, Púchov

**STU, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Bratislava

ÚVOD

Najväčší rozvoj základných typov chemických vlákien za ostatných 20 rokov je v štátach Ázie. V roku 1980 bol podiel výroby chemických vlákien v Ázii 32 % a v roku 2002 70 % z celosvetovej výroby. Podiel výroby základných typov chemických vlákien v Európe a Severnej Amerike klesol v uvedenom období z 57 % na 30 %. Súčasne priemyselne vyspelé krajinu sa orientujú na rozvoj výroby špeciálnych a technických vlákien, ktoré dnes predstavujú viac ako 40%-ný podiel z výroby chemických vlákien. V priebehu desať rokov sa predpokladá nárast špeciálnych a technických vlákien v týchto krajinách o ďalších 10 %.

Tendencie rozvoja špeciálnych a technických vlákien sa prejavili i v zameraní viacerých medzinárodných konferencií o chemických vláknach, napr. v NSR vo Frankfurte, v Slovinsku v Portoroži, v Rakúsku v Dornbirne, v Rusku v Moskve a tiež na výstave technických textílií vo Frankfurte a v Moskve roku 2003.

TEMATICKÉ ZAMERANIE MEDZINÁRODNÝCH KONFERENCÍ

Tematické zameranie prednášok bolo orientované na tieto oblasti:

- *Perspektív rozvoja technických vlákien a textílií*
Výroba a spotreba technických textílií výrazne stúpa. Technické vlákna sa aplikujú do oblastí v zdravotníctve, stavebnictve, pre geotextílie, pre automobilový priemysel a mnôhе ďalšie odvetvia. Prehľad spotreby technických vlákien, textílií a oblasti ich aplikácií je podľa zdroja DRA Manchester uvedený v tabuľke 1.
- *Nové textílie – nové technológie*
 - zmena molekulovej a nadmolekulovej štruktúry
 - cesta zvyšovania aromatizácie základných polymérnych reťazcov
 - vývoj mikrobiálnych biodegradovateľných typov (PMK)
 - príprava vlákien z vysokomolekulárnych polymérov (xerogelové zvlákňovanie)
 - príprava netkaných materiálov z viackomponentných vlákien cestou spunbond, meltblown
 - expanzné zvlákňovanie PO (PE)
 - príprava celulózových vlákien novými rozpúšťadlami (NMMNO)

- príprava zmesných a hybridných typov vlákien (kombinácia lyofilných a termotropných polymérov), PA/PET, iPP/PET, cel./PET, PP/cel.
 - zmena priečnej a pozdižnej geometrie vlákien
 - integrované – viackomponentné a laminátové typy pre odievanie (dobré ochranné a fyziologické vlastnosti)
 - textílie pre riešenie EKO problémov (voda, ovzdušie, pôda)
 - textílie so zvýšenou ochranou proti UV žiareniu
 - nanokompozitné vlákna
 - hutnické typy vlákien a textílií
 - iné.
- *Autotextílie*
 - výstužné technické vlákna do gumárskych výrobkov
 - textílie pre zvukovú a vibračnú pohltivosť
 - filtračné vláknové materiály
 - interiérové textílie
 - textílie pre autosedadlá
 - airbagy
 - textílie pre auto odevy
 - textílie so zníženou horľavosťou
 - netkané textílie v automobilovom priemysle.
 - *Bytový textil – špeciálne typy vlákien*
 - špeciálne typy vlákien pre prikrývky, vankúše a posteľnú bielizeň
 - vlákna so zníženou horľavosťou
 - antimikrobiálne typy
 - aditívové typy vlákien pre dobrý spánok.

Tabuľka 1 Spotreba technických textílií a oblasti aplikácie v tisícach t/rok

Oblast aplikácie	Spotreba tisíc t/rok			Priem. nárast %/rok	
	2000	2005	2010	2200–2005	2005–2010
Agrotech	1381	1615	1958	2,9	3,5
Stavbatech	1648	2033	2591	3,8	4,3
Obletech	1238	1413	1656	2,5	2,9
Geotech	255	319	413	4,0	4,6
Byttech	2186	2499	2853	2,5	2,5
Priemtech	2205	2624	3257	3,2	3,9
Medtech	1543	1928	2380	4,0	4,0
Mobiltech	2479	2828	3338	2,5	3,1
Obaltech	2552	2990	3606	2,9	3,4
Ochrantech	238	279	340	2,9	3,6
Sporttech	989	1153	1382	2,8	3,3
Spolu	16714	19681	23774	3,0	3,4

Tabuľka 2 Základné vlastnosti vlákien

Vlastnosti vlákien	PET	PEN	PA6	PVA	PE _{vm}	PP	LCP Aramidy p-A _r /m-A _r	LCP Aromatické kopolymery	Celulózové vlákna	C-vlákna
P _k , cN/dtex	6,5–9	8–10	7–9	10–12	26–35	4–8	16–29/4–5,5	17–20	4–7	17–18
T _k , %	12–20	12–15	15–22	7–9	2–5	14–20	2–4/15–30	2–5	12–14	0,5–1,5
Modul pružnosti, cN/dtex	80–120	180–320	40–50	110–240	280–400	60–90	800–900/ 80–100	600–800	100–120	1300–2200
ρ, kg/m ³	1380	1360	1140	1320	970	950	1390–1440/1400	1400	1520	1780
PUČ, 0	3–5	2–3	3–5	2–4	3–4	2–3	2/4–6	2–3	4	
c, km/s	5–6	5–9	5–6	4–7	13	4–6	6–9/3–5	4–9	4–7	
Segment, nm	3–5	15–20	1,6–1,7	2,3–2,5	2–2,1	2,1–2,2	30–200/3–5	20–30	9,5–10	
T _t , °C	257	270	215	258	135–220	170		290		3600
T _g , °C	70–80	120	80–85				345–360/285	do 150		
Príjem vlhkosti, %	1,0	0,8	4–5	3–5	0,1	0,1	2–2,3/2–2,5	1–2	8–12	
LOI	22	31	20–21		18–20	20	27–43/32	31	22	

- *Netkané textilie (NT)*
 - postupy prípravy netkaných materiálov zo strižových vlákien
 - priama príprava NT z taveniny, roztoru a disperzie polymérov
 - príprava NT z recyklovaných polymérov.
- *Textilné podlahoviny*
 - tendencia rozvoja textilných podlahovín v Európe v Severnej Amerike a vo svete
 - vývoj postupov prípravy BCF a tvarovania
 - recyklácia polymérov a podlahovín.

SÚČASNÝ STAV A PRESPEKTÍVY ROZVOJA TECHNICKÝCH VLÁKNIEN

Prevažná časť medzinárodných konferencií venovala pozornosť technickým vláknam. Súčasný stav bol prezentovaný na výstave technických textilií vo Frankfurte n/M, Moskve a v Číne. V Číne bola konferencia o technických textiliách orientovaná na aplikácie technických textilií na olympiáde v roku 2008 a medzinárodný sviatok v roku 2010.

Technické vlákna a vláknové materiály sú významou súčasťou multikomponentných produktov – kompozitov. Vlastnosti kompozitov sú výsledkom synergického účinku jeho zložiek, čo sa prejavuje najmä na zmene kvalitatívnych ukazovateľov, ako je:

- húževnatosť
- modul pružnosti
- ťažnosť
- rozmerová stabilita
- odolnosť voči vysokým a nízkym teplotám
- úžitkové vlastnosti
- životnosť.

Prevažná časť technických vlákien je založená na lineárnych, vrstvových a trojrozmerných štruktúrach po-

lymérov s ohybnými (PA, PE, PP, PVA), polotuhými (PET, celulózové) a tuhými reťazcami makromolekúl (aramidy, aromatické polyestery, PBO). Vlastnosti a štruktúra technických vlákien sú uvedené v tabuľke 2. Morfológická štruktúra základných typov technických vlákien je reprezentovaná fibrilárnu štruktúrou a vysoko úžitkové typy vlákien majú páskovitú – listovú štruktúru. Sú to vlákna s vysokými pevnosťami, modulmi pružnosti a rozmerovými stálosťami. K zvyšovaniu modulov pružnosti technických vlákien prispievajú typy polymérov s vyšším stupňom aromatizácie, ktoré sú charakterizované z hľadiska molekulovej štruktúry ako polyméry s tuhými reťazcami.

V tomto období najfrekventovanejšími typmi technických vlákien používaných ako výstužné materiály sú PA6, PA66, PET, celulózové, sklenené a ocelové vlákna. Vlákna s vyššími úžitkovými vlastnosťami sú na báze aramidov, aromatických kopolyesterov, PBO, PBI, PEN, PVA_{vm}, PE_{vm}, C vlákna. Základnými technickými syntetickými vláknami sú PET, PA66, PA6 a PP. V procesoch ich prípravy sa zabezpečuje úprava ich štruktúry tak, aby sa získali požadované vlastnosti a ich rozmerová stabilita (PET HMLS). Kvantifikácia rozmerovej stability sa často vyjadruje koeficientom SWI (side-wall indentation) vypočítaného z deformačných analýz vlákna. Koeficient SWI je u konvenčných vlákien PET ≈ 3,5–4 a u HMLS < 3. Aromatické polyestery majú SWI ≈ 1–1,5.

Celulózové technické vlákna sú zaujímavým výstužným materiálom, pretože majú dobrú rozmerovú stabilitu a vysší modul pružnosti ako PET a PA6. Sú založené na syndiotaktickom lytropnom polymére s tuhými reťazcami makromolekúl. Celulózové technické vlákna sú zaujímavé z hľadiska zdroja surovín a z hľadiska chemickej podstaty celulózového reťazca, ktorý má vysokú chemickú aktivitu. Nové postupy prípravy celulózových vlákien na báze procesov s rozpúšťadlom

NMMNO umožňujú získať vlákno s vyššími úžitkovými vlastnosťami.

ZÁVER

Další rozvoj vláken bude podmienovaný prírastkom obyvateľstva, jeho ekonomickým potenciálom a spoľočenskými procesmi. V tomto období globalizácie dochádza ku koncentráciu ekonomickeho a riadiaceho systému i v oblasti rozvoja vláknitých materiálov. Predpokladá sa podstatný rozvoj špeciálnych a technických textílií najmä v priemyselne vyspelých krajinách.

Príspevok bol vypracovaný za podpory agentúry APVT (grant 20-010102) a VEGA (grant 1/9147/02).

LITERATÚRA

- [1] Lawrence, C.A.: Speciality textiles: Research and development, design, and innovation. In: Proceedings 3rd Central European Conference 2003, 10–12. 9. 2003, Portorose, Slovenia
- [2] Struszczak, H., Lebioda, J., Twarowska-Schmidt, K., Urbanowski, A.: New bioactive synthetic fibres. In: Proceedings 3rd Central European Conference 2003, 10–12. 9. 2003, Portorose, Slovenia
- [3] Scholbesberger, H., Schmidtbauer, J., Gayrine, P., Martinetti, R.: Iontex: A cellulosic fibre for filtration and ion exchange. In: Proceedings 3rd Central European Conference 2003, 10–12. 9. 2003, Portorose, Slovenia
- [4] Malvicino, C., Marzorati, D., Textile Anwendungen in Automobilindustrie. In: Vorträge 42. Internationale Chemiefasertagung, 17–19.9.2003 Dornbirn, Austria
- [5] Anspach, J. M.: Europäische Vliesstoffindustrie – Status und zukünftige Trends. In: Vorträge 42. Internationale Chemiefasertagung, 17–19.9.2003 Dornbirn, Austria
- [6] Nick, A., Bischoff, L., Becker, U., Duval, A., Deshayes, G.: Universelle Anwendung von Polyesterfasern für akustisch wirksame Bauteile im Fahrzeuginnenraum. In: Vorträge Internationale Chemiefasertagung, 17–19. 9. 2003 Dornbirn, Austria
- [7] Rochat, S.: Bioactive Fibers. In: Vorträge 42. Internationale Chemiefasertagung, 17–19. 9. 2003 Dornbirn, Austria
- [8] Leitner.: Neue Faserstrasse für Vliesstoffe mit speziellen Qualitätsstandards. In: Vorträge 42. Internationale Chemiefasertagung, 17–19.9.2003 Dornbirn, Austria
- [9] Morris, D.E.: Perspectives of chemical fibers and textiles production for technical applications; economy, market and potentials. In: Proceedings International Techtextil-Symposium Russia 2003, 24–25. 9. 2003, Moskow, Russia
- [10] Jambrich, M., Budzák, D., Lucivianský, J., Tužinský, V., Revúš, M.: Aspects of the development of special types of polypropylene fibers in Slovakia. In: International Techtextil-Symposium, 24–25. 9. 2003, Moskow, Russia
- [11] Perepelkin, K. E.: Chemical fibers and textiles with specific properties for industrial application, environmental and professional protection. In: Proceedings International Techtextil-Symposium Russia 2003, 24–25. 9. 2003, Moskow, Russia
- [12] Nemoz, G.: Technological development of technical and functional textiles. In: Proceedings International Techtextil-Symposium Russia 2003, 24–25. 9. 2003, Moskow, Russia
- [13] Michlík, P., Jambrich, P., Folvarčíková, K., Jambrich, M.: The structure and properties of polypropylene fibres from new generation of polymers. In: International Techtextil Symposium, 24–25. 9. 2003, Moskow, Russia
- [14] Legeň, J., Krištofič, M., Murárová, A.: Blend fibres polypropylene/polyethylene terephthalate with different cross section. In: 3rd CEC 2003, 10–12. 9. 2003, Portorose, Slovenia
- [15] Murárová, A., Legéň, J.: Physiological properties of textiles. In: 3rd CEC 2003, 10–12. 9. 2003, Portorose, Slovenia

Received: October 2003

**SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC
na Katedre textilu a odevníctva,
FPT TnU Alexandra Dubčeka so sídlom v Púchove
v rámci inžinierskeho štúdia
v školskom roku 2002/2003**

Bibiána Šimoňáková

VPLYV PODMIENOK PRÍPRAVY POLYPROPYLÉNOVÝCH VLÁKNIEN NA ICH ŠTRUKTÚRU A VLASTNOSTI PO FRIKČNOM TVAROVANÍ

Diplomová práca skúma vplyv rýchlosťi a teploty zvlákňovania na proces tvarovania a úžitkové vlastnosti pletení pripravených z tvarovaných vláken.

V predloženej diplomovej práci je spracovaný prehľad poznatkov o rozvoji a aplikácii polypropylénových vláken. Ďalej popisuje zmeny v štruktúre a vlastnostiach pri zvlákňovaní vyššími rýchlosťami.

V experimentálnej časti práce sa hodnotí príprava vláken a tvarovanie polypropylénového hodvábu, hodnotenie fyzikálno-mechanických vlastností vláken a úžitkových vlastností úpletov.

THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF POLYPROPYLENE FIBERS PREPARATION ON THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES AFTER FRICTION FORMING OPERATION

The diploma work examines effect speed and temperatures spinning on process formation and utility facilities knits prepared from shaped fibers.

There is presentation comprehendium knowledge of development and application of polypropylene fibers. Next it is describing changes in the structure and facilities by higher speed – spinning.

At the experimental side is precedent by advance finding and forming operation polypropylene silk, evaluation physical – mechanical facilities fibers and utility facilities of knits.

The consists of work id 53 pages, 8 pictures, 1 scheme, 24 graphs and 12 charts.

Jana Fábryová

ZLEPŠENIE STÁLOSTI PIGMENTOVEJ TLAČE NA BAVLNENOM MATERIÁLI

Pigmentová tlač zaznamenáva v posledných rokoch stále vzostupnú tendenciu. Túto technológiu používajú aj v a. s. Levitex Levice. Vyznačuje sa jednoduchou aplikáciou, úsporami energie a času, no ešte stále exis-

tujú nedostatky, ktorých vyriešenie môže priniesť zlepšenie úžitkových vlastností potlačenej textílie, a pritom významné úspory chemikálií.

Diplomová práca sa zaobrá zlepšením stálostí pigmentovej tlače na bavlnenom materiáli a ekonomikou tejto tlače.

Úlohou tejto práce je zhodnotiť z hľadiska kvality, ktoré z použitých typov záhustiek a farbív v pigmentovej tlačiarenskej farbe majú lepšie stálosťi a porovnať z ekonomickejho hľadiska jednotlivé tlačiarenské farby.

Na základe vykonaných skúšok a dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že výrazné zlepšenie stálosti pigmentovej tlače sa získa zvýšením množstva určitých komponentov v záhustke, použitím nižej koncentrácie a svetlejšieho typu farbiva.

IMPROVE OF STABILITY PIGMENT PRINTING ON COTTON MATERIAL

Printing with pigment record in last years have still increase tendency. This technology is used in company Levitex Levice. It marks simply application, energy and time safe, but still exist deficiency, which solution can bring improve profit character of printed textile and great savings of chemical components.

This thesis deal with improve of stability pigment printing on cotton material and economy of this printing.

The main mission of this thesis is to assess which type of thickeners and pigments in pigment printing ink have the better properties in point of view of quality and stability and compare this printing ink in viewpoint of economy for individual printing inks.

From achieved results we can see that better stability of pigment ink acquires with increase of quantity of some components in thickener, with use of lower concentration and use of lighter type of pigment.

Mária Jochimová

VPLYV GEOMETRIE POLYESTEROVÝCH VLÁKNIEN NA FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI PRI KRÝVKOVÝCH MATERIÁLOV

V diplomovej práci sa hodnotila pozdĺžna a priečna

geometria rôznych typov profilovaných a dutých PES vlákien a fyzikálno-mechanické vlastnosti týchto vlákien.

Z týchto PES strižových vlákien boli pripravené rúna s rôznymi vlastnosťami, ktoré slúžia ako výplň do prikrývok. Našitím povrchovej textílie na rúno vznikla prikrývka, pričom sa použili tri druhy povrchovej textílie.

U rúna sa sledovali deformačné vlastnosti a tepelnoizolačné vlastnosti. U prikrývok sa hodnotili tepelnoizolačné vlastnosti v závislosti od druhu použitej povrchovej textílie a druhu použitých PES vlákien.

INFLUENCE OF GEOMETRY PES FIBRES ON PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERS QUILT MATERIALS

We measured in this thesis longitudinal and transversal geometry of different types of profiles and hollows PES fibres and physical and mechanical characters of these fibres. Of these fibres was made fleeces with different characters, which are used as filler to the blankets. After stitch the superficial textile on fleece arise blanket. We used three types of superficial textiles. We observe by fleece the deformation and thermal-isolation characters. We observe by blankets thermal-isolation characters in dependence of type on used superficial textile and type of used PES fibres.

Kristián Hanečák

RIADENIE PROCESU VÝROBY POMOCOU VÝPOČTOVEJ TECHNIKY V SPOLOČNOSTI TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s.

Táto diplomová práca je zameraná na návrh systému rozpracovanosti jednotlivých objednávok a na návrh zmeny operatívneho riadenia procesu výroby pomocou výpočtovej techniky.

V úvode predloženej práce je spracovaný prehľad literárnych poznatkov o riadení výroby. V hlavnej časti je charakterizovaný existujúci systém operatívneho riadenia výroby.

V experimentálnej časti je spracovaná technológia výroby pančuchových výrobkov, ďalej sú vysvetlené postupy a porovnanie existujúcich spôsobov operatívneho riadenia procesu výroby v rámci TATRASVIT SVIT-SOCKS, a. s.

V závere práce je navrhnutá zmena operatívneho riadenia výroby a návrh systému sledovania rozpracovanosti jednotlivých objednávok prostredníctvom výpočtovej techniky.

MANAGEMENT OF PRODUCTION PROCES WITH THE AID OF COMPUTER TECHNOLOGY AT THE COMPANY TATRASVIT SVIT – SOCKS, CORP.

This graduation thesis focuses on proposing a new systém concerning the pursuit of individual orders elaboration. Furthermore, it suggests a revision of the operating production management with the aid of computer technology.

The introduction of the presented work contains a

processed survey of literary cognition's regarding the production management. The principal section characterises the already existing systém of operative production management.

The experimental section contains a processed the technologies of hosiery-goods manufacturing and explains the procedures and draws the comparisons of contemporary methods concerning the operating management of the production process within the ambit of TATRASVIT SVIT – SOCKS, corp.

In the concluding part, a revision of the operating production management is suggested as well as the proposal of a new systém regarding the pursuit of individual orders elaboration by means of computer technology.

The thesis contains 49 pages, 30 pictures, 6 graphs, 5 schemes and 16 supplements.

Martin Paliesek

VYPRACOVANIE OPTYMÁLNYCH POSTUPOV STANOVENIA MATERIÁLOVÉHO ZLOŽENIA TROJZLOŽKOVÝCH ZMESÍ VLÁKIEN V TEXTÍLIÁCH

Cieľom tejto diplomovej práce je navrhnutie optimálnych postupov pri analytickom stanovovaní materiálového zloženia trojzložkových zmesí vlákien.

Prvá časť sa zaobrá možnosťami, ktoré sú využitelné pri kvalitatívnej a kvantitatívnej analýze trojzložkových zmesí.

V druhej časti sú spracované podmienky pre vykonanie samostatnej analýzy s vybratými rozpúšťadlami.

Tretia časť obsahuje vybrané optimálne postupy na základe dosiahnutých výsledkov.

V závere diplomovej práce sú zhrnuté konečné zhodnotenia navrhnutých postupov analýzy.

ELABORATION OF THE OPTIMUM DETERMINATION OF THE THREE LAY MIXTURES FIBRES MATERIAL COMPOSITION IN TEXTILES.

The aim of this dissertation work is to suggest an optimum procedure of the material composition analytic determination of the three lay mixture fibers.

The first part is discussing possibilities, which can be used with the qualitative and quantitative analysis of the three lays mixture.

On the second part there are processed the conditions for performing of the individual analysis with chosen solvents.

The third part contents of the chosen optimum procedures on the basis of the achieved results.

In the end of the thesis there are worked out the final outcomes and evaluations of the suggested analysis procedures.

Jarmila Sýkorová

VPLYV FIXÁCIE NA ROZMEROVÚ STABILITU A FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ VLASTNOSTI ÚPLETOV

Diplomová práca sa zaobrá vplyvom fixácie na rozmerovú stabilitu a fyzikálno-mechanické vlastnosti ple-

teniny, v podmienkach zadávateľa Ľudotex, v. d. Trenčín. Tématicky je rozdelená na dve časti.

V teoretickej časti sa nachádza prehľad poznatkov o pleteninách a procese fixácie. Experimentálna časť obsahuje skúšobné metódy, popis a výsledky experimentov.

THE EFFECT OF FIXING ON DIMENSIONAL STABILITY AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF KNITWEAR

The degree work treat the effect of fixing on the dimensional stability and physico-mechanical properties of knitwear, in the environment of the employer Ľudotex Trenčín. Its topic is structured into two parts.

Part one devoted to theory brings an overview of knowledge concerning knitwear and the fixing process. The experimental part is devoted to testing methods, the description and outcomes of experiments, which are summarised in tables and visualised in charts.

Veronika Jurčáková

ÚPRAVY TEXTÍLIÍ PRED NEPRIAZNIVÝMI VPLYVMAMI PRACOVNÉHO PROSREDIA – TEXTÍLIE SO ZNIŽENOU HORĽAVOSŤOU

Overovali sa účinky vybraných prostriedkov určených na nehorľavú úpravu na vhodnosť ich použitia na výrobu ochranných odevov s efektom zníženia horľavosti súčasne s odolnosťou proti poveternostným vplyvom pre pracovníkov so zvýšeným nebezpečenstvom styku s otvoreným ohňom na pracovisku.

Po úprave sa hodnotila horľavosť textílie pre dosiahnutie krátkodobej ochrany pracovníkov pred priamym plameňom.

Pozorovalo sa taktiež ovplyvňovanie účinku nehorľavej úpravy hydrofóbou úpravou.

Hodnotila sa stálosť nehorľavej úpravy v praní a pri chemickom čistení.

MODIFICATION OF TEXTILES AGAINST UNFAVOURABLE INFLUENCES OF WORKING ENVIRONMENT – TEXTILES WITH REDUCTION OF INFLAMMABILITY

It was verified the effects of chosen preparations designated for uninflammable treatment, for suitability of their appliance, for protective clothes with lower effect of inflammability production together with weather conditions resistance for workers with increasing danger of contact with open fire on their workplace.

After treatment the inflammability of textile was evaluated for achievement of a short term protection of workers against direct flame.

It was observed also the influence of effects of uninflammable modification by hydrophobic treatment.

It was evaluated the stability of uninflammable modification in washeng and in drycleaning.

Veronika Tisoňová

VPLYV ŠPECIÁLNYCH ÚPRAV NA ZÁKLADNÉ ÚZITKOVÉ VLASTNOSTI ZMESOVÝCH TKANÍN

Použitie špeciálnych úprav patrí k inovácií a technologickému vývoju tkaniny pre udržanie a zlepšenie postavenia textilného a odevného priemyslu na trhu.

K radu špeciálnych úprav, ktoré sú výrobným programom podniku SLOVENA, a. s. patria tiež teflónová a kyselino-zásadovzdorná úprava.

Úlohou diplomovej práce je zistiť vplyv aplikácie teflónovej úpravy na tkanine 45 % vlna, 55 % polyester a tiež vplyv aplikácie kyselino-zásadovzdornej úpravy na tkanine 80% polypropylén a 20% vlna na vybrané úžitkové vlastnosti tkaniny.

Diplomová práca je založená na vykonaní radu skúšok pevnosť v ľahu a ľažnosť, odolnosť tkaniny voči oderu a žmolkovaniu, uhol zotavenia, stálofarebnosť v otore, stálofarebnosť vo vode, v praní, v pote a pod.), kde konkrétny výsledky budú podkladom pre zhodovanie úžitkových vlastností, vzhľadom na kvalitu výrobku v porovnaní pred a po špeciálnej úprave.

Inovácia výrobku je schopnosť výrobku uspokojiť nové potreby, alebo obohatiť doterajšie výrobky o nové dokonalejšie vlastnosti, podľa požiadaviek a potrieb spotrebiteľov.

THE EFFECT OF SPECIAL ARRAGEMENTS ON GROUND UTILITY QUALITIES OF UNIONS

Using of special arrangements belongs to innovation and technological development of textile for maintaining and improvement of position of textile and clothing industry on the market.

To the group of special arrangements, which are the production programme of the SLOVENA, Inc. Company, belong also Teflon and acid-basic resistant arrangement.

The main goal of the diploma thesis is to find out the effect of the application of Teflon arrangement on fabric 45 % wool, 55 % polyester and on fabric 44 % wool, 54 % polyester and 2 % elastan and also to find out the effect of application acidbasic resistant arrangement on fabric 80% polypropylene and 20% wool on chosen qualities of fabric.

Diploma thesis is based on executing a group of tests (tensile strength and tensility, abrasive resistance of fabric, angle of recovery, colorful in abrasion, in water in washing in sweat a.1.), where concrete results will be a base for valorization of utility properties, in regard to quality of articles, compared before and after special arrangement.

Innovation of article is capability of article to satisfy new requirements or to enrich present articles about new superior properties according to claims and requirements of consumers.

Jarmila Mužková

ESTERIFIKÁCIA XYLÁNOV

Pripravili sa nové estery nízkosubstituovaného vodo-nerozpustného glukuronoxylánu reakciou s mixovanými anhydridmi kyseliny octovej a laurovej (prípadne stearovéj), pri rôznych reakčných podmienkach. Získali sa vodorozpustné a vodonerozpustné estery. Povrchovo aktívne vlastnosti pripravených esterov sa stanovili na základe povrchového napäťa, emulgačnej účinnosti a penivosti. U niektorých vybraných esterov sa stanovili funkčné vlastnosti - pracia a antiredepozičná účinnosť. Vodorozpustné estery s vyšším DS vykazovali dobré peniacie a emulgačné účinky ako aj výbornú antiredepozičnú schopnosť a dobrú praciu účinnosť.

ESTERIFIKATION OF XYLANS

Brand new esters from low-substituted water-insoluble glucuronoxytan were prepared by a reaction with anhydrides of an acetit and saturated-fatty acids at various reaction environments. Further, brand new water-soluble and water-insoluble esters were prepared and obtained. Then, surface active features of obtained esters were given base upon a surface tension, emulsifying and foaming efficiency. Some of chosen esters were stated functional properties-washing and antiredeposition effects. The water-soluble esters with higher DS showed not only high foaming and emulsifying effects but also perfect antiredeposition and washing results.

Veronika Fajtová

VPLYV MATERIÁLOVÉHO ZLOŽENIA PRIADZE NA VLASTNOSTI ŠPORTOVÝCH PONOŽIEK

Zameranie diplomovej práce bolo venované príprave a hodnoteniu úžitkových vlastností športových ponožiek pri rôznom materiálovom zložení priadze. Základnou surovinou hodnotených ponožiek je polypropylén a antibakteriálne modifikované PP vlákna (sanitized, biostat) v zmesi s bavlnou.

V úvode predloženej práce je spracovaná literatúra rešerš o PP vláknach a úžitkových vlastnostiach výrobkov. V hlavnej časti práce sú popísané skúšobné metódky hodnotenia fyzikálno-mechanických vlastností priadzí a úžitkových vlastností ponožkových pletení.

V experimentálnej časti diplomovej práce sa hodnotia:

- fyzikálno-mechanické vlastnosti priadzí použitých na výrobu športových ponožiek
- úžitkové vlastnosti ponožkových pletení v laboratórnych podmienkach
- úžitkové vlastnosti športových ponožiek nosením

Namerané hodnoty ukazovateľov úžitkových vlastností sú uvedené v tabulkách a spracované do grafických závislostí.

V diskusii výsledkov experimentu je zhodnotený vzťah materiálového zloženia športových ponožiek a ich vlastnosti a návrh na využitie výsledkov v spoločenskej praxi.

THE INFLUENCE MATERIAL COMPOSITION OF THE QUALITIES SPORT SOCKS

The intention of the diploma work was the preparation and valuation of utilitarian qualities of thin sports socks with various material composition. Basic raw material of tested sports socks is polypropylene and antibacterial modified PP fibres (sanitized, biostat) in the mixture by cotton.

In the opening of this submitted work there is a literary search about PP fibres and utilitarian qualities of the products. The main part of this work describes the methods for evaluation of physical and mechanical characteristics of yarn and utilitarian quality of socks. The experimental part of this registered work there are evaluated:

- physical and mechanical characteristics of yarn applied for production sports socks
- evaluation of socks in the laboratory term
- evaluation of worn sports socks

Measuring data of indexes quality are tabulated and processed in to graphic dependences. In discussion of experimental results there is valorized relation of material composition and theirs facilitie and application on exploitation of results in social practice.

This work contains 10 pages, 10 pictures, 8 graphs and 18 tables.

Slavomíra Pavúková

VPLYV ZÁKLADNEJ SUROVINY NA VLASTNOSTI ELEMENTÁRNYCH VLÁKIEN POLYPROPYLENOVÝCH NETKANÝCH TEXTÍLIÍ

Diplomová práca je zameraná na prípravu polypropylénových vlákien pre netkané textílie, vyrobených z troch typov polymérov technológiou spun bond pri zvolených hodnotách tlaku odtažového vzduchu.

V predloženej diplomovej práci je spracovaný prehľad literárnych poznatkov týkajúcich sa charakteristiky základných typov netkaných textílií a technológie ich výroby s dôrazom na spun bond technológiu prípravy polypropylénových netkaných textílií.

Experimentálna časť diplomovej práce je zameraná na prípravu polypropylénových vlákien technológiou spun bond, hodnotenie ich štruktúrnych parametrov a fyzikálno-mechanických vlastností a popis metód pri analýze vlákien.

INFLUENCE OF RAW MATERIAL ON THE PROPERTIES OF FILAMENTS FOR POLYPROPYLENE NONWOVEN TEXTILE

The purpose of this work is the preparation of polypropylene fibres for nonwoven fabrics produced from the three types of polymers by the spun bond technology with the set numbers of the air pressure.

The theoretical information is processed in the overview. It is concerned with the characteristics of the main types

of nonwoven fabrics and the technologies of their production with the emphasis on the spun bond technology used for the preparation of polypropylene nonwoven fabrics.

The experimental part of the thesis deals with the preparation of polypropylene fibres by the spun bond technology. It is also concerned with the assessment of their structural parameters and physical-mechanical qualities and with description of methods used when analysing the fibres.

This work consists of 50 pages, 12 maps, 5 graphs, 12 charts.

Andrea Lukacková

ANALÝZA SÚČASNÉHO VÝROBNÉHO PROGRAMU SPOLOČNOSTI TATRASVIT SVIT-SOCKS a. s.
A NÁVRH NA JEHO DIVERZIFIKÁCIU

Diplomová práca je zameraná na analýzu súčasného výrobného programu spoločnosti TATRASVIT-SOCKS, a. s. a návrh na jeho diverzifikáciu.

V práci sú spracované poznatky z literatúry, ktoré všeobecne popisujú technológiu výroby pančuchového tovaru a základné informácie o pletiarskych strojoch určených pre výrobu pančúch.

V experimentálnej časti je analyzovaný výrobný program spoločnosti TATRASVIT SVIT-SOKCS, a. s. z viacerých hľadísk a vypracovaný návrh na rozšírenie tohto programu o nové druhy výrobkov zhotovených na okrúhlych pletiarskych strojoch.

ANALYSES OF CONTEMPORARY PRODUCTION SCHEDULE OF TATRASVIT SVIT-SOCKS, CORP. AND PROPOSES ITS DIVERSIFICATION

This graduation thesis aims to analysing the contemporary production schedule of TATRASVIT SVIT – SOCKS, corp. and proposes its diversification.

The work contains processed cognition's from literary referens, which generally delineate the technology of hosiery-goods output, and also some basic information regarding knitting machines designed for stocking-production.

The experimental section analyses the production schedule of the company TATRASVIT SVIT – SOCKS,

corp. from several view-points. Furthermore, it elaborates the proposal to extend this schedule by including new kinds of goods manufactured by way of a circular-knitting-machine production.

The thesis contains 50 pages, 16 pictures, 11 graphs, 14 schemes, 6 supplements.

Zuzana Zajacová

HODNOTENIE ADHEZÍVNYCH VLASTNOSTÍ TEXTILNÝCH VÝSTUŽNÝCH MATERIAĽOV METÓDOU PEEL-TEST A H-TEST

V predloženej práci je spracovaný prehľad literárnych poznatkov z oblasti hodnotenia textilných výstužných materiálov používaných v gumárenskom priemysle. V hlavnej časti sú popísané skúšobné metodiky hodnotenia vlastností výstužných materiálov predovšetkým vo väzbe na adhéziu ku gumovým zmesiam. Cieľom diplomovej práce bolo porovnanie adhézie viskózových a polyesterových kordov metódou H-test a PEEL-test. V rámci experimentov boli merané aj základné fyzikálno-mechanické vlastnosti výstužných materiálov a nánosových zmesí. Z experimentov je zrejmé, že pôsobením tepelného namáhania došlo k výraznému poklesu adhézie pre všetky typy výstužných materiálov a nánosových zmesí.

EVALUATION OF THE ADHESIVE PROPERTIES OF FIBER REINFORCED MATERIALS WITH THE METHODS OF PEEL-TEST AND H-TEST

The survey of the literary cognitions on the fiber reinforced materials used in rubber

industry is applied in the propounding work. The testing methodologies for the quality assessment of reinforced materials, at first, in connection to rubber compound adhesion, is described in the main part of the work. The purpose of this diploma work was to evaluate the adhesion of the VS cords with the methods of PEEL-test and H-test. Through the experiments were measured basic physical and mechanical properties of reinforced materials and deposited blends. According to the experiments it is evident that with the influence of temperature induced strains was shown an evident fall of adhesion for all types of reinforced materials and deposited blend's.

ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

Sortiment chemických vlákien pre netkané textílie v Západnej Európe

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 1, s. E16–E18

Prehľad chemických vlákien používaných na výrobu netkaných textilií. Vlákna sú usporiadane podľa druhotných názvov. Uvádzajú sa ich výrobcovia, obchodné názvy, jemnosť, dĺžka striže a aplikačné možnosti v oblasti netkaných textilií.

Textílie z uhlíkového vlákna pre rôzne aplikácie

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 1, s. E25

Textílie z uhlíkových vlákien majú mimoriadne veľký vnútorný povrch, mikropórovitu štruktúru optimálnu pre filtračné účely, absorpciu schopnosť a schopnosť viazať molekuly toxickej a zapáchajúcich látok. Tento účinok sa môže ešte zvýšiť povrstvením. Britská firma CHARCOAL CLOTH INTERNATIONAL vyvinula textilný materiál zo 100 % uhlíkového vlákna pre náročné aplikácie. Rúška CARBOSORB sa používajú na ochranu dýchacích orgánov. Z uhlíkových vlákien sa tiež vyrába tvárová maska pre príslušníkov armády na ochranu pred atómovými, biologickými a chemickými zbraňami. Ďalšie využitie uhlíkových vlákien je v oblasti klimatizačných zariadení, v zdravotníctve (obvázové materiály), v sterilnom prostredí. Textília z uhlíkových vlákien sa môže prať pri teplote do 60 °C a ľahko sa regeneruje.

Nové technické vlákno Kermel

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 2, s. E44

Francúzska firma Rhodia vyvinula nové polyamidamidové vlákno KERMEL TECH, ktoré splňa náročné požiadavky kladené na tepelné vlastnosti a odolnosť vlákien pre technické aplikácie voči chemikáliám. Vlákno dlhodobo odoláva teplote 200 °C, krátkodobo až 240 °C. Je odolné voči kyselinám, má vysokú pevnosť. Používa sa na výrobu filtrov, najmä filtrov určených na filtračiu horúcich plynov, ako aj elektroizolačných materiálov do prostredia s vysokou teplotou. Ďalšími aplikačnými oblasťami nového vlákna je spracovanie kovov, cementu, výroba energie, spaľovanie odpadu a pod.

Vlákno X-Static firmy Noble Fiber Technologies

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 2, s. E44

Firma Noble Fiber Technologies, Inc. je výrobcom špeciálnych polyamidových priadzí z nekonečných vlákien. Nedávno vyvinula technológiu zabudovania striebra do polyamidového základu. Vlákno X-Static je registrované agentúrou životného prostredia USA ako antimikrobiálny produkt. Eliminuje baktérie spôsobujúce zápach a vyvolávajúce dermatomykózu. Je bezpečné, netoxické, neobsahuje chemikálie ani pesticídy. Má

antistatické vlastnosti, schopnosť v zime hriať a v lete chladiť. Nezanedbatelné sú jeho terapeutické účinky. (vyčerpávajúce)

Nové polypropylénové nehorľavé vlákno

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 3, s. E83

Český výrobca polypropylénových priadzí – firma LANEX a.s. vyvinula nehorľavé vlákno ANTIPYREX. Materiál vyrobený z tejto priadze pri styku s plameňom nehorí, len sa taví. Dôležitou výhodou nového vlákna je, že použité retardéry horenia neovplyvňujú pevnosť, stabilitu voči UV žiareniu ani zdravotnú nezávadnosť materiálu. Vlákno sa vyznačuje dobrou spracovateľnosťou. Používa sa na výrobu povrazov, lán, technických textílií pre rôzne odvetvia hospodárstva. (vyčerpávajúce)

Získavanie dlhých vlákien z odpadových textílií s vysokou pevnosťou

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 3, s. E95–96

Pri použití tradičných metód trhania vznikajú krátke vlákna, spôsobujúce problémy pri ich opäťovnom použití. Pracovníci Thüringisches Institut für Textil-und Kunststoff-Forschung vyriešili získavanie dlhých vlákien z textilného odpadu. Proces trhania rozdelili do niekolkých energeticky nenáročných krokov. Odpad sa rozreže do štvorcových segmentov s dĺžkou až 80 × 80 mm. Jednotlivé kusy textílie sa mechanicky rozdelia na osnovné a útkové priadze a vykoná sa ich fibrilácia. Postup umožňuje získať vlákna s priemernou dĺžkou väčšou ako 20 mm. Nový princíp spracovania odpadu bol overený na tkaninách pre náročné aplikácie vyrobených z PA, PET, sklenených, uhlíkových a aramidových priadzí.

Zavedenie povinného označovania geosyntetických materiálov symbolom CE

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 3, s. E99–101

Od 1. 10. 2002 musia byť všetky geotextílie, predávané na európskom trhu, označené symbolom CE. Pre každú špecifickú aplikáciu je stanovené, aké požiadavky musí geotextilný materiál spĺňať, podľa ktoréj normy sa príslušná vlastnosť skúša. Certifikát potvrzujuji zhodu s harmonizovanými európskymi normami vydáva na základe výsledkov skúšok a prehlásenia výrobcu notifikovaný orgán, ktorý je tiež oprávnený vykonávať inspekcie výrobného procesu. Na základe certifikátu sa výrobku udelí označenie CE, ktoré sa uvádzá na jeho obale. Zavedenie povinného označovania je ďalším krokom k unifikácii na európskom trhu.

Antistatické pracovné odevy s teflónom PTFE a nanotechnológiou

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 3, s. E110

Firma W.L.Gore and Associates GmbH použila pri vývoji novej antistatickej membrány do pracovného odevu Gore-Tex nanotechnológiu a Teflon PTFE firmy DuPont. Odev chráni nielen pred nepriaznivým počasím, ale aj pred výbojmi statickej elektriny. Nová membrána je priedyšná, hydrofóbna, neprepúšťa vietor. Elektricky vodivé nanočastice sú permanentne ukotvené vo fibrilách a vytvárajú elektricky vodivú sieť, ktorá zabraňuje vzniku izolovaných miest a na druhej strane špičkových napäti, čo je bežné u tradičných antistatických materiálov. Antistatické vlastnosti membrány sú trvanlivé, pretože vodivé nanočastice sú chránené pred mechanickým poškodením a poveternostnými vplyvmi textíliou z modakrylových vláken a bavlny.

Technické syntetické vlákna – nová éra polymérov alebo evolučný vývoj?

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, 2002, č. 3, s. E124–127

Pôvodne sa v technických aplikáciach využívali klasické syntetické vlákna (PA, PES) ako náhrada bavlny. Ich technické varianty mali upravenú pevnosť a ľahové vlastnosti. Aramidové vlákna s vysokou odolnosťou voči teplu a chemikáliám našli pôvodne uplatnenie ako náhrada azbestu. Úspešné boli uvedené na trh zmesové priadze z aramidu a sklenených vláken. Aramidové vlákna s vysokým modulom pružnosti sa využívajú v protibalistických a priemyselných aplikáciach, v dopravných prostriedkoch, ochranných odevoch, v športe. Pokračuje vývoj polyetylénových vláken (Dyneema, Spectra), aromatických heterocyklických PES vláken (Vectra), aromatických heterocyklických polymérov ako PBO (Zylon) a PIPD (M5). Novinkou sú nanouhlíkové vlákna.

Ozón, slnečné svetlo, oxid dusnatý – reálne poveternostné zložky pri simulácii environmentálnych vplyvov na technické textílie

TECHNISCHE TEXTILIEN, 45, č. 3, 2002, s. E132–134

Pri skúškach stárnutia technických textilií treba brať do úvahy nielen klimatické podmienky, ale aj vplyvy prostredia, v ktorom sa tieto materiály nachádzajú. Pracovníci ITV Institute of Textile Technology and Process Engineering preto vyvinuli nový prvk OSS, zohľadňujúci uvedené vplyvy, ktorý je možné integrovať do už existujúceho systému skúšania stárnutia textilných výrobkov. V príspevku sú popísané, graficky znázornené a komentované výsledky skúšok stárnutia vybraných typov membrán, šijacích nití, plachiet a povrazcov.

Odpad z nápojových fliaš predstavuje surovinu pre technické textílie

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 1, s. 6–9

Indická firma SASMIRA sa zaoberá problematikou spracovania odpadu z polyetylénových nápojových fliaš. Vypracovala štúdiu o zmesovaní regenerovaných vláken s novými, metodiku triedenia a čistenia odpadu,

modifikovala technológiu spracovania PET odpadu na komerčne použiteľné strihové vlákna, zapojila sa do propagačnej akcie zameranej na rozvíjanie uvedomlosti spotrebiteľov pri zbere a separácii odpadu. Firma vyrába z recyklovaných PET fliaš široký sortiment výrobkov – výplňkové materiály, tvarované autokoberce, netkané geotextílie, netkané tepelnoizolačné materiály pre ochranné odevy, podlahové krytiny. Jednotlivé výrobky sú v príspevku bližšie popísané a špecifikované sú skúšky, vykonávané za účelom hodnotenia ich vlastností.

Sľubné perspektívy uplatnenia unikátnych filtračných materiálov v zdravotníctve

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 1, s. 21–23

V dýchacích prístrojoch používaných v anestéziológii a na jednotkách intenzívnej starostlivosti sú potrebné filtre zvlhčujúce vdychovaný vzduch a zaistujúce jeho absolútnu čistotu. V kardiochirurgii filtre zabraňujú prítomnosti nežiadúcich častic v krvi, ktoré by mohli zapríčiniť embóliu. Kyslíkové filtre sterilizujú vzduch pred jeho vstupom do oxygenátora. Tieto filtre majú niekoľko zložiek. Ich súčasťou sú často membrány. S účinnosťou 99,99 % zabraňujú prieniku vírusov a baktérií. Výborné výsledky boli dosiahnuté u žien, ktorým implantovali embrya z inkubátorov s inštalovanými vzduchovými filtermi. Pri tzv. elektrochirurgii vzniká dym, ktorý vyžaduje inštaláciu filtračných systémov. V zdravotníctve sú dôležité filtre odstraňujúce zápach. Významnou oblasťou aplikácie filtrov je tiež dialýza, hemodialýza a stomatológia.

Pohodlnejšie cestovanie vďaka materiálom s fázovou premenou

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 2, s. 24–28

Materiály s fázovou premenou zlepšujú tepelný a fyziologický komfort v kabíne automobilov. Pri ich tavení dochádza k absorpcii a akumulácii veľkého množstva skupenského tepla, pričom ich teplota zostáva pri zmenene skupenstva z tuhého na kvapalne takmer konštántná. Pri tuhnutí sa naopak akumulované teplo uvolňuje do prostredia. Pri absorpcii tepla dochádza teda k chladiacemu účinku, pri emisii tepla k ohrevu. Najčastejšie používanými materiálmi s fázovou premenou sú parafíny s vysokou akumulačnou kapacitou. Vypracovaná štúdia ukázala, že najvhodnejšie umiestnenie materiálov s fázovou premenou v kabíne vozidla je v prístrojovej doske a v sedadlách v kompozitných štruktúrach vonkajšia netkaná textília-penová izolácia – vnútorná koža, resp. tkaná poťahovka–netkaná vrstva– pena.

Trendy vývoja zdravotníckych a hygienických textilií

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 3, s. 10, 12, 14–15

V sektore zdravotníckych a hygienických textilií bol v poslednej dobe zaznamenaný výrazný pokrok. Objavili sa nové biopolyméry vyrobené z kukuričného škobu,

mulfifunkčné syntetické a celulózové vlákna s permanentnými bioaktívymi vlastnosťami ako alternatíva antimikrobiálnych úprav, nová generácia polypropylénov so zvýšenou pevnosťou, absorpčné kompozitné vlákna určené na výrobu obväzov. Trend smeruje k mäkkým výrobkom ponúkajúcim ošetrovaným osobám vysoký komfort. Nové možnosti ponúkajú biofunkčné textílie dodávajúce telu liečivá a vitamíny alebo inteligentné obväzy, ktoré menia farbu podľa typu prítomnej infekcie. V štádiu vývoja sú vložky do nohavičiek schopné predpovedať ovuláciu, príchod menštruácie a signalizovať prípadnú infekciu.

Trojrozmerné kompozitné štruktúry z priadzí a vláken

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 3, s. 29–31

Systém 3 Weave firmy Mansour Mohamed sa začína čoraz viac presadzovať ako automatizovaná metóda, pri ktorej sa v jednom kroku vyrábajú ľahké predlinky vhodné na výrobu kompozitných štruktúr s multiaxiálnou pevnosťou. Materiály sa vyrábajú z para-aramidových, polyesterových, sklenených a uhlíkových vláken na špeciálном tkáčskom stroji, impregnujú sa živicou a tvarujú sa do požadovaného tvaru postupom, ktorý nezaťahuje životné prostredie. Kompozity sú vhodné na výrobu neprestrielných viesť, pancierov bojových vozidiel, nárazníkov automobilov, chráničov pre športovcov. Vyrábajú sa z nich tiež prilby pre vojenské aj civilné aplikácie.

Firma Klopman prichádza s novým sortimentom antibakteriálnych a antistatických textílií

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 5, s. 5

Novy sortiment antibakteriálnych textílií ma názov BIOGUARD. Pri ich výrobe sa používa patentovaná technológia SANITIZED. Textílie sú určené na výrobu zdravotníckych odevov, odevov do sterilného prostredia, napr. pre pracovníkov farmaceutického priemyslu a pod. Dodávajú sa s hmotnosťou 150–210 g.m⁻² v zložení 100 % bavlna alebo PES/bavlna. Úprava Sanitized, zabraňujúca množeniu mikroorganizmov, pôsobí aj dezodoračne. Dermatologické testy ukázali, že textílie môžu nosiť aj osoby s citlivou pokožkou. Textílie Bioguard majú vysokú pevnosť a pružnosť. Antistatická textília TELESTAT PLUS obsahuje priadzu schopnú rozptyľovať elektrostatický náboj, ktorá sa zatkáva do hustej mriežkovej štruktúry. Materiál vyhovuje najnovšej norme pre ochranu elektronických zariadení pred účinkami elektrostatického náboja.

Techtextil North America – technológia pre technické netkané textílie

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 6, s. 4–6

Textilný priemysel očakávajú v najbližších rokoch významné zmeny. Viaceré univerzity v USA riešia v spolupráci s výskumnými ústavmi projekty zamerané na rozvoj nanotechnológií. Vo výstavbe sú už prevádzky,

v ktorých sa budú nanotechnológie zavádzat. USA uvoľní pre rozvoj v tejto oblasti z federálneho rozpočtu 679 miliónov dolárov. Očakáva sa výraznejšie uplatnenie obnovitelných energetických zdrojov. Presadzovať sa budú výrobky s pridanou hodnotou a minimálnym dopadom na životné prostredie. V oblasti netkaných textílií sa zvýši využitie bikomponentných vláken, v kombinácii rôznych polymérov a trojrozmerných štruktúr. V zdravotníctve sa očakáva širšie uplatnenie polytrimeetylentereftalatových vláken s vyšším bodom topenia ako PP a s odolnosťou voči gama žiareniu, ktoré sa používa pri sterilizácii.

Európska norma pre ochranu pred slnečným žiareniom

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 6, s. 7

Nová európska norma na skúšanie ochrany, ktorú zabezpečujú odevné textílie pred slnečným UV žiareniom EN 13758-1 teraz nahradza bývalú britskú normu BS 7914. Britská norma BS 7949, špecifikujúca požiadavky ochrany pred slnečným žiareniom u detského ošatenia zostáva zatiaľ v platnosti. Aj tá však bude onedlho nahradená európskou normou EN 13758-2. BTTG vyvinul software zodpovedajúci norme EN 13758-1 pre spektrofotometer CAMSPEC M350. Prístroj sa používa aj na skúšanie ochrany pred UV žiareniom podľa austrálskych, novozélandských a amerických noriem. BTTG Shirley Technologies v Manchestri je prvou skúšobňou, ktorá získala akreditáciu UKAS na skúšanie podľa tejto novej normy.

Úprava proti roztočom, stála v praní

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 6, s. 8

Svajčiarska firma Sanitized Marketing AG vyvinula úpravu ACTIGARD AM21-16. Zabezpečuje ochranu voči roztočom a ich alergénom, stálu v praní. Je vhodná na vankúše, prikrývky a posteľné bielizeň. Nedávno bol firme Sanitized udelený certifikát ÖKO-TEX Standard 100, ktorý potvrzuje zdravotnú nezávadnosť tejto úpravy. (vyčerpávajúce)

Trendy vo vývoji vláken pre náročné aplikácie

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 7, s. 11–14

Seminár Polymer Fibres 2002 v Manchestri bol venovaný aj perspektívam rozvoja nanotechnológií. Pracovníci z univerzity v Hanyang v Južnej Kórei vysvetlili, že jedným z najvačších problémov je regulovať veľkosť nanočastic a morfológiu organických a anorganických materiálov. Tieto častice možno považovať za submikrónové koloidné systémy. Experimentálne boli vyrobene organicko-anorganické nanokompozitné vlákna so štruktúrou jadro-plášť s permanentnými antibakteriálnymi vlastnosťami. Na ich výrobu použili polypropylén (jadro) a polypropylén–striebro. Koncentrácia nanočastic striebra v základnej zmesi bola variabilná. Pracovníci univerzity v Massachussetts vyuvíjajú nanotechnológie výroby farbitelného polypropylénu. Poukázali

tiež na možnosti použitia nanotechnológií pri modifikácii īlu s aplikáciou povrchovo-aktívnych prostriedkov na jeho povrch za pôsobenia tepla a organického rozpúšťadla.

Firma BASF predáva výrobu nehorľavého vlákna Basofil

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 7, s. 27

Firma BASF predáva výrobu vlákna Basofil v Severnej Karoline firme McKinnon-Land-Moran (MLM). Toto nehorľavé melamínové vlákno sa používa na výrobu ohňovzdorných blokačných materiálov určených na sedadlá dopravných prostriedkov, ochranné odevy a technické výrobky pre náročné aplikácie. Firma MLM na výstave Expo 2002 predstavila patentovanú technológiu výroby nehorľavých priadzí a textílií ALESSANDRA s využitím vlákna Basofil. Technológia sa používa pri výrobe matracov, vložkovín a čalúnnických materiálov.

Firma Gore používa nanotechnológiu pri vývoji bezpečnejších antistatických pracovných odevov

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 7, s. 31

Firma W.L.Gore and Associates GmbH používa pri vývoji antistatickej membrány do ochranných odevov nanotechnológie a polytetrafluóroetylén (Teflon) firmy DuPont. Pracovný odev Gore-Tex I chráni nielen pred nepriaznivými poveternostnými vplyvmi, ale aj pred elektrostatickými výbojmi. Membrána je priedyšná, neprepúšťa však vodu ani vietor a účinne rozptyluje statický náboj. Elektricky vodivé nanočastice sú permanentne ukotvené vo fibrilách membrány a vytvárajú elektricky vodivú sieť, ktorá zabraňuje vzniku izolovaných nabitych plôch, ktoré sú bežné u tradičných antistatických materiálov. Textília spĺňa maximálne požiadavky európskych noriem pre odevy pracovníkov vystavených účinkom tepla a plameňov, pre odevy zváračov a odevy do nepriaznivého počasia.

Ničenie roztočov

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 7, s. 30

TOTAL HYGIENE DMI je úprava, ktorá eliminuje roztoče, zabraňuje zamoreniu ošetrových textilných materiálov hmyzom a ich následnému zápachu. Úpravu vyvinula firma Healthguard. Nezávislé skúšky potvrdili jej 99% účinnosť. Úprava vytvára permanentnú bariéru, zabraňujúcu minimálne 6 mesiacov mikrobiálnemu rastu. Likviduje zdroj živín mikroorganizmov. Nanáša sa na matrace, koberce, závesy, čalunený nábytok. Po uplynutí 6 mesiacov sa úprava môže znova aplikovať. (vyčerpávajúce)

Penový obváz s antimikrobiálnym prostriedkom firmy Milliken

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 8, s. 28

Firma Lendell Manufacturing Inc. (USA) vyvinula penový obvázový materiál MICROBISAN s vysokou absorpciou schopnosťou. Obsahuje antimikrobiálny

prostriedok ALPHASAN fy Milliken Chemical, zabráňuje kontaminácii rany. ALPHASAN je netoxický prostriedok vyrobený na báze ionomeničovej živice fosforečnanu zirkoničitého s obsahom striebra. Nevyvoláva alergické reakcie. Má dlhodobú širokospektrálnu účinnosť. Bol schválený Agentúrou pre ochranu životného prostredia pre kontaktné aplikácie. Polyuretanová hmota sa vyrába unikátnym postupom s použitím veľkého množstva vody, ktorý umožňuje dokonalý rozptyl aditíva v pene.

Skúšanie antibakteriálnej účinnosti textílií

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 9, s. 4

S rastúcim použitím antibakteriálnych úprav vznikla požiadavka štandardizácie metód skúšania týchto textílií. Bola ustanovená medzinárodná pracovná skupina ISOTC38-WG23, ktorá vypracovala návrh prvej normy ISO. Tato norma špecifikuje kvantitatívne metódy pre stanovenie antibakteriálnej účinnosti textílií a netkaných výrobkov. Pri jej vypracovaní sa vychádzalo z metód hodnotenia antibakteriálnej účinnosti podľa AATCC 100, JIS L 1902, SNV 195 920, AATCC 147 a z metód hodnotenia protiplesňovej účinnosti podľa BS 6085, AATCC 30 a SNV 195 921. (vyčerpávajúce)

Pružné a ľahké slnečné články na textíliach

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 10, s. 5–6

Pracovníci z Heriot-Wattovej Univerzity (VB) sa zaberajú aj výskumom alternatívnych zdrojov energie. Overili vhodnosť použitia tkanín a netkaných textílií z polyesterových a sklenených vláken ako ľahkých pružných substrátov pre fotoelektrické prvky, vyrábajúce elektrinu priamou konverziou slnečného žiarenia. Slnečné žiarenie absorbuje mimoriadne tenká vrstvička silikónu, nanesená na textilný substrát s využitím nanotechnologických postupov. Silikón sa usadzuje zo zlúčeniny vo forme chemickej pary pri teplote do 200 °C. Fotoelektrické články majú široké možnosti uplatnenia. V textilnej oblasti je možné zabudovať ich napr. do temperovaných odevov dojčiat, chorých a starých ľudí.

Pokrok v technológií polyolefínových vlákien

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 10, s. 7–12

Výskumníci z Univerzity of Massachusetts navrhli nový prístup k riešeniu problémov spojených s farbením polyolefínových materiálov s využitím nanotechnológií. Nanočastice īlu modifikovali katiónaktívnymi povrchovo-aktívnymi prostriedkami, čím sa dosiahlo efektívne viazanie kyslých farbív. Ďalšou možnosťou je tvorba orientovaných nanočastic v polymérnom systéme. Zlepšuje farbenie disperznými farbivami, pretože sa zvyšuje tepelná odolnosť polypropylénového nanokompozitu. Zlepšenie farbiteľnosti polypropylénu modifikovaného nanoílom je možné tiež pripísť vodíkovým a van der Walsovým väzbám medzi nanoílom a farbivami. Egalieta vyfarbenia závisí od rovnomenného rozloženia nanočastic v polypropylénovej matrici.

Perspektívy v oblasti povrstvovania a laminácie

TECHNICAL TEXTILES, 11, 2002, č. 10, s. 13–16

Textilný priemysel vstupuje do éry tzv. „inteligentných“ materiálov. Vrstva akejkoľvek látky alebo plošný útvar je možné laminovať na textíliu a vytvoriť tak laminát, ktorý v sebe spája výhody oboch materiálov. Ako príslušady do plniva sa už bežne používajú látky s fázovou premenou, biocídy, chemikálie v zapuzdrenej forme i tuhé látky, mikroprocesory alebo fotoelektrické prvky. Ďalšie trendy v tejto oblasti: ochrana spotrebiteľa a životného prostredia, označovanie environmentálne vhodných výrobkov eko-značkami, u odevných materiálov zvyšovanie komfortu nosenia, dôraz na univerzálny charakter povrstvovacích a laminačných strojov.

Požiadavky kladené na materiály určené na výrobu špeciálnych ochranných odevov a metódy ich skúšania

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 1, s. 27–28

Autori príspevku definujú vlastnosti, ktoré musí splňať špeciálny odev, určený na ochranu človeka pri kontakte s vysokou teplotou a ohňom. Špecifikujú ochrannú funkciu ako prioritnú požiadavku kladenú na odevy tohto typu a uvádzajú prehľad materiálov, spĺňajúcich túto funkciu. Charakterizujú tepelnú odolnosť a uvádzajú tri základné kritéria hodnotenia ochranných materiálov: maximálna prípustná teplota na vnútornej strane materiálu, zmena fyzikálno-mechanických parametrov materiálu pri dosiahnutí maximálnej prípustnej teploty, poškodenie materiálov teplom a čas, za ktorý k nemu dôjde. Pokial ide o konkrétné prípustné hodnoty, postupy a metodiky hodnotenia, autori odkazujú na príslušné platné normy.

Vplyv boritanov a biologicky aktívnych látok na efektívnosť farbenia celulózových materiálov priamymi a reaktívnymi farbivami

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 2, s. 21–22

Autori príspevku sledovali vplyv prípadku boritanov na zmeny sorpcie priamych farbív rôznej štruktúry. Ako substrát použili bavlnenú tkaninu, pomer kúpeľa 1:50 a obsah farbiva v kúpeľi 5 °C. Skúšky potvrdili pozitívny vplyv tetraboritanu sodného na zvýšenie farbítelnosti textílie, pričom významnú úlohu zohrávala aj použitá technológia farbenia. V ďalšej časti autori študovali vplyv enzymov amylolytického typu na procesy farbenia celulózových vlákien reaktívnymi farbivami s pomerom kúpeľa 1:40 a koncentráciou farbiva 1 %. Enzymy pohlcované celulózovými vláknenami menia ich povrchové vlastnosti a zvyšujú tým ich farbítelnosť. Na základe výsledkov skúšok bola stanovená optimálna koncentrácia preparátu.

Tkanina – chameón

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 3, s. 36

Armády viacerých západných krajín budú v blízkej budúcnosti vybavené „inteligentnými“ uniformami, ktoré budú meniť farbu a vzhľad podľa vonkajších podmienok prostredia. Tieto podmienky budú snímať senzory zabudované do odevu a údaje budú postupovať do mikroprocesora, ktorý zabezpečí zmenu vzhľadu uniformy - tvar a veľkosť maskovacieho vzoru, jeho farbu a sýtosť. Ako vstupné údaje sa využijú digitálne fotografie rôznych typov prostredia. V súčasnej dobe prebieha vývoj príslušných technológií a vhodných textilných materiálov, aby sa čo najskôr mohla rozbehnuť masová výroba týchto maskovacích odevov pre armádu.

Úloha chémie pri výrobe textilu

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 4, s. 18–20

Pri výrobe textilií sa využíva množstvo fyzikálno-chemických javov a prebieha celý rad chemických reakcií. Autor príspevku postupne rozoberá jednotlivé procesy úprav textilií, špecifikuje chemické reakcie a javy, ktoré sú pre ne charakteristické. Podrobnejšie sa venuje technológiám farbenia. V závere podáva prehľad rozvoja textilnej chémie s dôrazom kladeným na významné evolučné medzníky modernej doby.

Farbenie textilných materiálov kyslými farbivami pri zníženej teplote

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 4, s. 25–26

Pri farbení textilných materiálov kyslými farbivami za varu môže dochádzať k viacerým nežiadúcim javom. Autori príspevku farbili vlnené vlákna, prírodný hodváb a PA v skrátenom cykle pri teplote o 15–20 °C nižšej ako bod varu s použitím vhodných intenzifikátorov, ktoré ovplyvnili štruktúru povrchu vlákenného materiálu tak, že došlo k zlepšeniu sorpcie farbiva. Intenzita vyfarbenia bola rovnaká ako pri farbení za varu. Proces farbenia pri zníženej teplote umožnil dosiahnuť zníženie zrážavosti, úsporu elektrickej energie a farbiva. Znížili sa straty vlákenného materiálu a začaženie odpadových vôd farbivami.

Vývoj polymérnej zmesi ako súčasti šlichtovacieho prostriedku

TEKSTIL'NAJA PROMYŠLENNOST', 2002, č. 5, s. 20–21

Autori príspevku študovali možnosti náhrady deficitného kukuričného škrobu v šlichtovacom prostriedku ryžovým škrobom získaným z odpadu s príďavkom syntetických polymérov, polyakrylátov s vysokou adhézou schopnosťou. V rámci popisovaných prác bola navrhnutá receptúra a vykonané skúšky fyzikálno-mechanickej vlastností bavlnenej priadze šlichtovanej overovanou zmesou. Jej zloženie bolo optimalizované na základe dosiahnutých výsledkov. Výskum ukázal, že testované polymérne zmesi je možno použiť ako efektívnu súčasť šlichtovacích prostriedkov, odporúčaných pre zavedenie do praxe.

Odev s elektronikou

TEKSTILNAJA PROMYŠLENNOST, 2002, č. 5, s. 26

Holandská firma Royal Philips vyvinula v spolupráci s americkou spoločnosťou NIKE športové odevy s integrovanými elektronickými prístrojmi. V ich štruktúre sú zabudované prehrávače CD a MP3, telefóny, zariadenia na monitorovanie tlaku, pulzu a pod. „Inteligentné“ textílie s mikroelektronickými prvkami predstavila aj

nemecká firma Infineon Technologies AG. Mikročipy všité do odevov využívajú elektrickú vodivosť materiálu. Umožňujú uchovávanie a prenos informácií. Textílie sa môžu prať v práčke, pretože elektronické komponenty sú chránené plastovými obalmi. Použitie podobných výrobkov sa predpokladá v oblasti medicíny, bezpečnosti a ochrany.

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

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.kristofic@stuba.sk