



VLAĀKNA TEXTIL

VÚTCHE



CHEMITEC



TECHNICKÁ UNIVERZITA
LIBEREC
FAKULTA TEXTILNÍ



VÚCHV



Spoločnosť pre myselnej chémie
SVTS



Trenčianska univerzita
Fakulta priemyselných technológií v Púchove
Alexandra Dubčeka v Trenčíne



**Ročník 11.
2004**

ISSN 1335-0617

Indexed in:

**Chemical
Abstracts,**

**World Textile
Abstracts**

EMBASE

**Elsevier
Biobase**

**Elsevier
GeoAbstracts**

Vlákna a textil (3) 2004
Fibres and textiles (3) 2004

CONTENTS

FIBRES AND YARNS

- 75 Bolhová E., Ujhelyiová A., Körmendyová E.
The dyeability of blend polypropylene/polyesters fibres using
disperse dyes
- 82 Ujhelyiová A., Bolhová E., Oravkinová J.
Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/polyester
fibres with disperse dyes

TESTING

- 88 Syrová L., Ravas R., Jambrich M., Grman J.
The use of schlieren visualization method in the diagnostic
testing of optically transparent polymeric foils

RESEARCH

- 94 Dipayan D.
Raw material characteristics vis-à-vis rotor spinning
technology – a review
- 99 Hricová M., Marcinčin A.
The influence of pigments on the structure and properties of
synthetic fibres. II. part

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 106 Abstracts of Students master thesis defended at Department
of Textile and Clothing, FIT TnU Alexander Dubček in Púchov
after 5 year's graduate study in 2003/2004

- 110 Separation of oil compounds from waste water

112 NEWS FROM MAGAZINES

114 FROM CONFERENCES

OBSAH

VLÁKNA A PRIADZE

- 75 Bolhová E., Ujhelyiová A., Körmendyová E.
Hodnotenie vyfarbiteľnosti zmesných PP/PES vláken
vyfarbených disperznými farbivami
- 82 Ujhelyiová A., Bolhová E., Oravkinová J.
Kinetika farbenia zmesných polypropylén/polyesterových
vláken disperznými farbivami

SKÚŠOBNÉ METÓDY

- 88 Syrová L., Ravas R., Jambrich M., Grman J.
Použitie šírovej vizualizačnej metódy v diagnostických
testoch opticky priehľadných polymerných fólií

VÝSKUM

- 94 Dipayan D.
Charakteristiky suroviny a technológie rotorového spriadania
– prehľad
- 99 Hricová M., Marcinčin A.
Vplyv pigmentov na štruktúru a vlastnosti syntetických
vláken. II. časť

Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 106 Súhrny diplomových prác obhájených na Katedre textilu a
odievania, FPT TnU so sídlom v Púchove v rámci
inžinierskeho štúdia v školskom roku 2003/2004

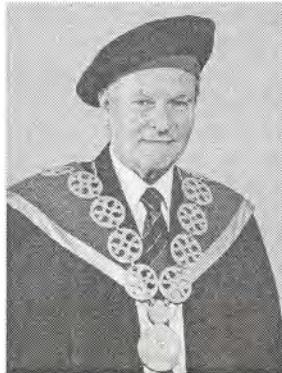
- 110 Separovanie ropných látok z odpadových vôd

112 ZO ZAHRANIČNÝCH ČASOPISOV

114 Z KONFERENCIÍ

Vážení čitatelia

ako ste určite spozorovali, v ostatných dvoch rokoch vychádzania tohto odborného časopisu sa Fakulta priemyselných technológií v Púchove, ktorá patrí do Trenčianskej univerzity Alexandra Dubčeka v Trenčíne, včlenila medzi jeho vydavateľov. Celé vedenie fakulty a všetci jej vedecko-pedagogickí zamestnanci si cenia, že patrime do tohto zoskupenia vydavateľstva a myslím si aj elít, zaoberajúcich sa vedou a výchovou v oblasti vlákien a textilu na Slovensku.



Fakulta priemyselných technológií v Púchove (FPT) je mladá vysokoškolská inštitúcia, široká odborná verejnosť vie o nás málo. Dovoľte mi preto, aby som Vám ju ako dekan fakulty v krátkosti predstavil.

Vznik fakulty iniciovala výrobná sféra regiónu Púchova, ako priemyselnej oblasti.

Aktivita v oblasti vzdelávania zo strany tu pôsobiacich podnikov a prosperujúcich súčasných slovenských producentov vyplynula z dlhodobej perspektívy hospodárskeho rozvoja výrobných akciových spoločností. V ich rozvojových zámeroch totiž chýbali ľudské zdroje, ktoré by splňali špecifické požiadavky nových materiálov a nových technológií, ako nevyhnutných podmienok plánovaného technického rozvoja.

Fakulta priemyselných technológií v Púchove, ktorá začala svoju výchovno – vzdelávaciu činnosť 10. septembra 1996 vo zväzku Žilinskej univerzity v Žiline po vzniku nových krajov a vzniku Trenčianskej univerzity v Trenčíne sa včlenila do komplexu tejto vysokej školy v roku 1997.

Hoci fakulta vznikla z potrieb regiónu, je to vzdelávacia inštitúcia celoštátna, pretože každý rok sa o štúdium na nej uchádzajú študenti z celého Slovenska. V akademickom roku 2003/2004 je zastúpenie študentov z Trenčianskeho kraja 43 %, z ostatných krajov SR 57 %.

Tvorcovia edukačného obsahu fakulty postupným upravovaním a upresňovaním učebných plánov stvárnili fakultu do jej terajšej podoby s definovaním hlavnej úlohy - pripravovať absolventov v študijnom odbore „Materiálové inžinierstvo“.

Študijný odbor Materiálové inžinierstvo je jeden z najperspektívnejších odborov pre 21. storočie, ktoré sa označuje ako „Age of Materials“ je zamerané na výchovu komplexne pripravených inžinierov špecializovaných na tvorivú prácu v oblasti výrobných technológií materiálov, optimálneho využitia vlastností materiálov, kontroly ich akostí a ich spracovania modernými technologickými postupmi.

V súčasnosti má fakulta priemyselných technológií akreditáciu v študijnom odbore Materiálové inžinierstvo vo všetkých troch stupňoch štúdia.

Inžinierske štúdium sa štuje v zameraniach:

- chémia a technológia výroby gumy,
- chémia a technológia výroby skla,
- textilná a odevná technológia,
- fyzikálne inžinierstvo materiálov,
- riadenie materiálovo-technologických systémov,
- environmentálne inžinierstvo a udržateľný rozvoj.

V doktorandskom štúdiu má fakulta priznanú akreditáciu v troch odboroch a to:

- 39-03-9 materiálové inžinierstvo a medzné stavy materiálov,
- 28-02-9 anorganická technológia a materiály,
- 28-11-9 technológia makromolekulárnych látok.

Právo na habilitačné konanie a konanie na vymenúvanie za profesorov má fakulta v prvých dvoch menovaných odboroch.

Prví absolventi inžinierskeho štúdia ukončili štúdium v roku 2001. Čo je príznačné pre našu fakultu, témy všetkých diplomových prác (doteraz 182) sa zadávali na základe požiadaviek z podnikateľskej praxe a ich výsledky nachádzajú uplatnenie v podnikateľskej činnosti. Je to dôkaz úzkej spolupráce FPT s praxou.

Medzinárodná spolupráca Fakulty priemyselných technológií je rozsiahla. Spolupracuje s rôznymi vysokými školami v Čechách, Poľsku, Nemecku, Nórsku, Švédsku, Fínsku, Rakúsku, Taliansku a Rusku.

Pretože v regióne Púchova je výskumno-vývojová základňa vo fabrikách pomerne silná, založili sme na fakulte ústav materiálového a technologického výskumu, ktorý ako organizačný útvar fakulty zabezpečuje okrem iných činností aj prípravné aktivity pre vznik centra excelencie, ako špičkového vedeckého pracoviska v oblasti spracovania gumy.

Úspešné zvládnutie dynamiky zmien v spoločnosti na fakulte znamená akceleráciu adaptačného procesu absolventov v praxi a na druhej strane i pružné prepojenie priemyselných podnikov na výsledky výskumu, kooperačné riešenie výskumných projektov a obojstrannú prosperitu.

V intenciách týchto myšlienok pripravuje FPT svojich absolventov, medzi nimi aj textilákov a verím že aj časopis Vlákna a textil a úzka spojitosť s jeho vydávaním nám k tomu pomôžu.

Doc.Ing.Ondrej Nemčok, PhD.
dekan FPT v Púchove
čestný člen redakčnej rady

THE DYEABILITY OF BLEND POLYPROPYLENE/POLY-ESTER FIBRES BY DISPERSE DYES

Bolhová E, Ujhelyiová A., Körmendyová E., Marcinčin A.

*Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Department of Fibres and Textile Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: eva.bolhova@stuba.sk, anna.ujhelyiova@stuba.sk*

The aim of this work was to study the colour properties of polypropylene fibres modified with various types of polyesters (PES). Polypropylene (PP) was modified by polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), poly(trimethylene terephthalate) (PTT) and a polyester blend (PET/PBT/PTT). The fibres were dyed at the temperature of 98 °C (using the classic process for PET fibres) using disperse dyes C. I. Disperse Red 86 and C. I. Disperse Blue 56. The colour properties (total colour difference ΔE , position data of colour coordinates L^* , a^* , b^*) were evaluated using a CIELAB analysis.

The affinity of the disperse dyes to the blend PP/PES fibre depends on the content of the various PES component in the blend fibre. The polyester dispersed in the PP matrix positively affects the dye uptake in the exhaust process. The disperse dyes are expected to mainly diffuse into the amorphous regions and at the interface of the fibre blend components.

The results obtained indicate the different effects of individual PES on the dyeability of blend PP/PES fibre. Sufficient colour strength of the fibres was achieved for polypropylene modified with PET and PBT.

INTRODUCTION

Dyeing PP fibres using the classic method (in a dye bath) result in a very low yield of dyes and low washability. Recently, the intensity of research work has increased in the field of dyeing PP fibres using classic method. Improvement in the dyeability of PP fibres can be achieved by the chemical and physical modification of PP [1–10]. The new method for the preparation of PP fibres represents its modification by low molecular weight compounds and nanoparticles [8], polymeric additives (copolymers) with suitable groups fixing certain dyes [9–14], dendrimers and hyperbranched polymers [15, 16]. The incorporation of hyperbranched polymer into polypropylene prior to fibre spinning has markedly enhanced the dyeability of PP by disperse dyes [12]. In addition, it is a modification using polymers and the preparation of polymer mixtures (bicomponent PP/PES and PP/PA fibres) [2–7] which are largely used for this purpose.

The blend PP/PES fibre represent a new method of preparing synthetic fibres with improved properties. The modification of polypropylene fibres with polyester is interesting from the viewpoint of better dyeability from a dye bath and a change in some mechanical properties of PP fibres. A polymer additive like a concentrate is added into the melted polymer and usually contains ester groups, which are able to increase the affinity of disperse dyes to the blend PP/PES fibre. The modification of PP fibres by polyesters has an important effect on the dye uptake in the exhaust process, even of a low concentration of polyesters in PP/PES fibres [1–4].

The miscibility of polymer blend components has an essential effect on the dyeability of blend PP/PES fib-

re. The highest colour strength of dyed fibres was obtained using an injection procedure and mixing of blend melts in a dynamic homogeniser before spinning. In this case the internal structure of PP/PES fibres is more accessible to the molecules of disperse dyes. The high dispersity of PET in PP, which was assumed, using a twin-screw extruder for mixing, does not provide the expected increase of the colour strength. The same results were also obtained by the preparation of blend PP/PES fibre using a single screw extruder with the addition of PP chips and concentrate from feedstock and homogenisation of the mixture in an extruder before spinning. For good dyeability of blend PP/PES fibre, it is necessary to unify the positive effect of the polymer additive with optimal conditions during the mixing and spinning of blend PP/PES fibre [3].

In general, the following conditions for dyeing synthetic fibres using the classic method must be fulfilled [5]:

- the spatial accessibility of the molecules of polymer or additive for molecules of dyes, ergo, sufficient content of amorphous areas in polymer with sufficient flexibility of macromolecule chain segments and increased free volume, where the molecules of dyes can diffuse in accordance with the free-volume dyeing theory (usually attained above the temperature of glass transition T_g)
- a sufficient amount of groups able to fix the dye by the formation of strong interactions between the polymer or additive and the dye molecules.

The aim of this work is to study the dyeability of blend PP/PES fibres by classic method and, the effect of various types of PES on colour properties of blend PP/PES fibres.

EXPERIMENTAL

Materials

Synthetic fibres

The following polymers were used for preparing the blend PP/PES fibres:

- Polypropylene Tatren TG 920 (PP), Slovnaft, a.s., Bratislava, melt flow index MFI = 11 g/10 min;
- Polyethylene Terephthalate (PET LFK), Slovenský Hodváb, a. s., Senica, IV = 0,5 l.g⁻¹;
- Polybutylene Terephthalate (PBT) Celanex 2000, Ticona Engineering Polymer;
- Poly(trimethylene)terephthalate (PTT) with an intrinsic viscosity of IV = 9 l.g⁻¹ (measured in a 50/50 mixture of methylene chloride and trifluoroacetic acid at 30 °C),
- Compatibilizer - oligomeric polyester (OLPET) – Licowax E

The blend PP/PES fibres were prepared in two steps – preparation of the PP/PES concentrates and preparation of the blend PP/PES fibres. The composition of the used blend PP/PES fibres are in Table 1.

Table 1 Composition of blend PP/PES fibres

| Sample | Composition of blend PP/PES fibres | | | | |
|--------|------------------------------------|------------------|----------------------|--------------|----------------|
| | PP TG 920 wt. % | PET LFK wt. % | PBT Celanex wt. % | PTT wt. % | OLPET wt. % |
| 1 | 100 | – | – | – | – |
| 2 | – | 100 | – | – | – |
| 3 | 92 | 8 | – | – | – |
| 4 | 92 | – | 8 | – | – |
| 5 | 92 | – | – | 7.88 | 0.12 |
| 6 | 94.34 | – | – | 5.54 | 0.12 |
| 7 | 94.4 | 1.88 | 1.8 | 1.8 | 0.12 |
| 8 | 94.34 | – | 5.54 | – | 0.12 |

Disperse Dyes

- C. I. Disperse Blue 56 (Terasil Blue 3RL)
- C. I. Disperse Red 86 (Terasil Rosa 2GLA)

2.2 Dyeing

A lubricant was removed from the fibres in a bath containing 1.5 g/l Slovapon A and 1 g/l Na₃PO₄ at 75 °C for 20 min.

The fibres were dyed using Colortest laboratory equipment at a temperature of 98 °C. The dye bath contained 1 g/l Kortamol NNO as a dispersant, 2 g/l (NH₄)₂SO₄, 3 g/l Na₂SO₄, acetic acid for adjusting the pH = 5, and 2 wt. % disperse dye. The dyeing regime for PET fibres was used.

Colour characteristics

The colour characteristics of the dyed fibres were evaluated using the CIE Lab method. The colour para-

meters were estimated by measuring the reflective curves by the Ultrascan XE spectrophotometer equipment. The K/S values from the Kubelka-Munk equation were calculated by the equation:

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (1)$$

where K – absorption coefficient, S – scattering coefficient, and R – reflectance value.

The colour coordinates, RCS – the relative colour strength, ΔL* – the difference in lightness between the standard and sample, Δa*, Δb* – the differences in the colour coordinates between the standard and sample, ΔE* – the colour difference between the standard and sample, and ΔC* – the difference in chroma between the standard and sample were defined using the software for a colorimeter, the D₆₅ 10° standard illuminant observer.

Determination of the dye uptake

The dye uptake of the blend PP/PES fibres was determined indirectly by determining the concentration of the dye in the bath. The process of dyeing took 90 minutes. After the removal of the fibre from dyebath, a 5 ml dyebath was completed by adding ethanol to a 25 ml flask. The quantity of the remaining dye in the bath was estimated from the absorption of a dye solution measured at λ_{max1} = 590 nm for Disperse the Blue 56 and λ_{max2} = 520 nm for Disperse Red 86 by the SPEKOL equipment and the calibration curves.

RESULTS AND DISCUSSION

The fibres from blend PP/PES fibres were dyed using the standard method designated for PET fibres at 98 °C by two dyes – C.I. Disperse Red 86 and C.I. Disperse Blue 56. The results of the colour measurements obtained by evaluation of the CIE Lab parameters are in Tables 2 and 3 and Figs. 1–4.

In order to dye of blend PP/PES fibres using disperse dyes from a solution, the assumption that disperse dyes diffuse primarily into the amorphous regions of fibre blends is accepted. Based on the experimental results, it is possible to state that affinity of disperse dyes to a blend PP/PES depends on the type of polyester used and the molecular structure of the disperse dye used. A comparison of the dye uptake of C. I. Disperse Blue 56 between standard PP fibres and blend PP/PES fibres (Fig. 1) shows that the dye uptake of C. I. Disperse Blue 56 increases for all the PP/PES fibres. The highest dye uptake of C. I. Disperse Blue 56 (60%) is achieved in blend PP/PES fibres modified by PET (Fig. 1, PP/PET, sample 3). The increase in PTT content in blend PP/PES fibres does not affect the dye uptake (Fig. 1, PP/PTT, samples 5 and 6). Both blend PP/PTT/OL-

PET fibres achieve the same dye uptake. We can assume that the difference in the content of PTT in blend fibres is small to show the higher effect on their dyeability. The higher content of PTT in blend PP/PES fibres damages the supermolecular structure of PP as well as the lower content of PTT. The dye uptake for blend PP/PES fibres dyed by C. I. Disperse Blue 56 moves in a range from 35 to 45 % and is approximately 4 times higher as for PP fibres (Fig. 1).

The dye uptake of blend PP/PES fibres dyed with C. I. Disperse Red 86 is about 65–70% (Fig. 3). The blend PP/PBT and blend PP/PET/PBT/PTT fibres achieve the highest dye uptake. The molecular structure and size of the particles of disperse red dye have a result on a higher dye uptake in comparison with disperse blue dye. The particles of disperse red dye diffuse into fibres during the dyeing process faster than particles of disperse blue.

For dyeing of blend PP/PES fibres with C. I. Disperse Blue 56, the dependency of K/S on the composition is in Fig. 2. From the results, it follows, that K/S acquires the highest values for PP fibres modified with PET and PBT and the lowest for unmodified PP fibres. The K/S of blend PP/PET and blend PP/PBT fibres is several times higher than for other blend PP/PES fibres. We assume the PTT polyesters with (OLPET), PBT with (OLPET) and a blend of PES (PET/PBT/PTT) do not affect change in the crystalline part as much (the supermolecular structure is not changed sufficiently) and the dye is not able to diffuse into the fibres and is mainly caught on the surface of the fibre. The various amounts

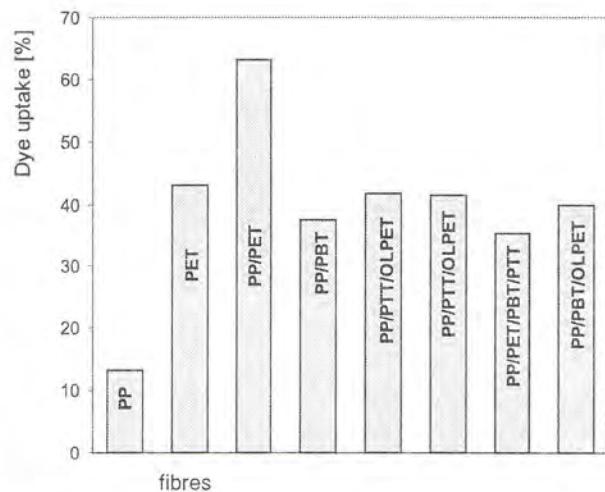


Fig. 1 The dye uptake of Disperse Blue 56 for unmodified PP and blend PP/PES fibres at 98 °C

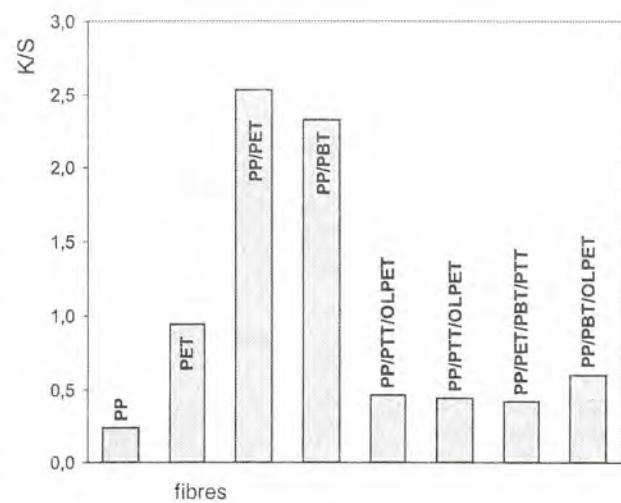


Fig. 2 The K/S values for unmodified PP and blend PP/PES fibres at 98 °C, Disperse Blue 56

of PTT (7.88 and 5.54 wt. %) do not affect their dye uptake (Fig. 2).

On the base of the knowledge [1–4] gained and the experimental results (Figs. 1–4), it is possible to state that the PET additive disperse in the PP matrix of blend PP/PES fibres is able to increase the dyeability of blend PP/PES fibres several times at a temperature of 98 °C in comparison with the unmodified PP fibres. A comparison of the dyeing ability of blend PP/PET fibres with PET fibres is more interesting; blend PP/PET fibres achieve better dye exhaustion at 98 °C than PET fibre (the temperature of 98 °C is not sufficient). It is possible to predict that the PET additives change the stable crystalline structure of PP, and a higher diffusion of the disperse dyes into the fibres is allowed [3–4].

The K/S values of the C. I. Disperse Red 86 are comparable to all the blend PP/PES fibres (Fig. 4). The highest K/S was measured for the PP/PET and blend PP/PET/PBT/PTT fibres. The lowest values were achieved

Table 2 CIE Lab characteristics of unmodified PP and blend PP/PES fibres dyed using C.I. Disperse Blue 56, standard PP fibre is sample No 1.

| Sample | a* | b* | ΔL* | ΔE* | ΔC* | RCS [%] |
|--------|------|-------|-------|-------|------|---------|
| 1 | -1.2 | -8.7 | - | - | - | - |
| 2 | -1.5 | -34.0 | -31.3 | 40.29 | 25.3 | 392 |
| 3 | 2.3 | -40.6 | -35.3 | 47.74 | 31.9 | 1058 |
| 4 | 2.0 | -41.0 | -34.1 | 47.13 | 32.3 | 971 |
| 5 | 3.7 | -39.6 | -37.2 | 48.60 | 31.0 | 192 |
| 6 | 3.1 | -39.8 | -36.4 | 48.09 | 31.2 | 185 |
| 7 | 4.2 | -38.1 | -38.4 | 48.71 | 29.6 | 172 |
| 8 | 3.4 | -38.6 | -38.3 | 48.84 | 30.0 | 251 |

Table 3 CIE Lab characteristics of unmodified PP and blend PP/PES fibres dyed using C.I. Disperse Red 86, the standard PP fibre is Sample No 1.

| Sample | a* | b* | ΔL* | ΔE* | ΔC* | RCS [%] |
|--------|------|------|-------|------|------|---------|
| 1 | 7.9 | 1.8 | - | - | - | - |
| 2 | 22.0 | 0.4 | -8.3 | 11.5 | 13.9 | 335 |
| 3 | 40.5 | -0.6 | -20.5 | 30.1 | 32.4 | 1224 |
| 4 | 34.4 | -0.9 | -17.8 | 44.3 | 26.3 | 894 |
| 5 | 35.2 | -4.5 | -22.1 | 41.3 | 27.3 | 1212 |
| 6 | 34.9 | -2.2 | -20.8 | 41.0 | 26.8 | 1104 |
| 7 | 36.7 | -3.2 | -21.0 | 41.0 | 28.7 | 1181 |
| 8 | 33.9 | -3.8 | -20.4 | 42.3 | 26.0 | 1058 |

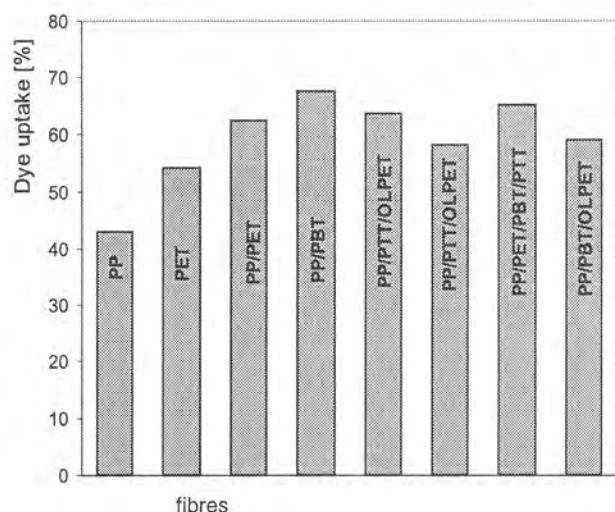


Fig. 3 The dye uptake of Disperse Red 86 for unmodified PP and blend PP/PES fibres at 98 °C

for the unmodified PP and PET fibres as well. The unmodified PP fibres have a very low affinity to the disperse dyes. The conditions for dyeing the PET fibres were not sufficient (a low dyeing temperature, dyeing without carriers) for the good colouring of these fibres which corresponds with the lower values of K/S in comparison with blend PP/PES fibres. The dependences of the dye uptake and K/S on the composition of blend PP/PES fibres are similar (Figs. 3 and 4). The change occurs at blend PP/PBT fibres. At the dyeing temperature of 98 °C, the motion of the segments in the polymeric chain increases. This causes the pores to become bigger, and the dyes are able to diffuse from the surface into the mass of fibres. This corresponds with the dye uptake for a blend PP/PBT fibres (Fig. 3). The dye was able to penetrate and fix itself into fibre at a temperature of 98 °C. After the dyeing process is finished the temperature decreased and with the lowering temperature, the size of the pores reduced. The back dye diffusion into the dyebath was worse and lower. It confirms the difference between the dye uptake, which was measured at 98 °C, and the K/S, which was measured directly from the dyeing fibres by DATACOLOR equipment (Fig. 4).

The results that followed indicated that the dye uptake and K/S values are dependent on the composition of the blend PP/PES fibres, the molecular structure and size of the dye particles, and the size of the pores on/in the fibres. The blend PP/PES fibres reached dyeability much higher than corresponds to the amount of PES present in PP.

Through appraisal of the effect of PES in blend PP/PES fibres on colour properties (Tables 2 and 3), it emerged that all the blend PP/PES fibres are dimmer than unmodified PP fibres with both using disperse dyes. The ΔE^* colour difference is the measure of the difference in colour between the standard (unmodified PP fibres) and samples of blend PP/PES fibres. The ΔE^*

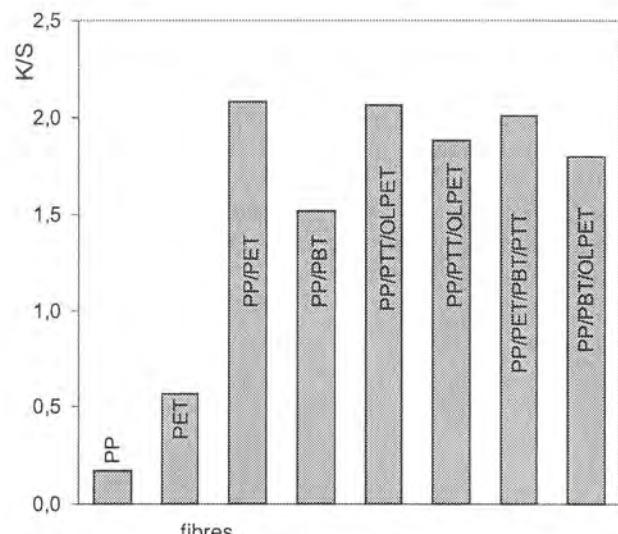


Fig. 4 The K/S values for unmodified PP and blend PP/PES fibres blends at 98 °C, Disperse Red 86

values are high because unmodified PP fibres were used and they have no affinity to the disperse dyes. The yield of disperse dyes using the PP fibres was very low at the given conditions (Fig. 1 and 3) and it is not comparable to the blend PP/PES fibres. The deviation of the ΔC^* chroma indicate that all shades of blend PP/PES fibres are deeper than unmodified PP fibres. The colour coordinates a^* and b^* represent the position of the samples in the a^*b^* diagram. They show that the samples are eventually bluer or redder than the unmodified PP fibres. The blend PP/PES fibres have a dimmer shade in comparison with the PP fibres because very low dye uptake of the unmodified PP fibres.

CONCLUSION

Blend PP/PES fibres were dyed using exhaust method with C. I. Disperse Blue 56 and C. I. Disperse Red 86 dyes. From the colour characteristic of blend PP/PES fibres obtained follows that:

1. The dyeability of all blend fibres was excellent.
2. PP fibres modified by all the polyester additives show a much better adsorption and diffusion of disperse dyes than into the unmodified PP fibres and much better dyeability as well.
3. The highest colour strength was obtained by the modification of the PP with PET and PBT.
4. Streakiness was not observed.

Acknowledgement

Support of the APVT (Grant No 20-010101) and Vega (grant No A926-FCHPT, STU) grant agencies is appreciated.

REFERENCES

- [1] Ruys, L.: Chemical Fibres International, 47, 1997, pp. 376–384

- [2] Marcinčin, A., et al.: Polypropylene fibres dyeable by an exhaustion process, in 38th Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria, 1999
- [3] Marcinčin, A., Brejka, O., Murárová, A., Hodul, P., Brejková, A.: Vlákna a textil/Fibres and Textile 6, 1999, pp. 119–124
- [4] Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Marcinčinová, T.: Macromol. Symp., 176, 2001, pp. 65–72
- [5] Prchal, V., Marcinčin, A., Krištofič, M., Ondrejmiška, K.: Vlákna a textil, 3, 1994, pp. 136–138
- [6] Seves, A.; Testa, G. at al.: Dyes and Pigments, 35, 1997, pp. 367–373
- [7] Prchal, V., Hodul, P.; Marcinčin, A., Jambrich M.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2, pp. 42–44, 1994
- [8] <http://www.ntcresearch.org/current/year10/Projects/C01-D20.htm>
- [9] Jap. Pat. č. 19173/1967: Hol. pat. č. 6502104
- [10] Maňásek, Z., Borsig, E., Romanov, A., Sláma, P., Capuliak, J.: Chemické vlákna, 37, č. 1, 1988, pp. 1–10
- [11] Maňásek, Z., Romanov, A., Borsig, E., Sláma, P., Capuliak, J.: Chemické vlákna, 37, č. 3, 1987, pp. 189–200
- [12] Krištofič, M.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2, 1994, pp. 38–39
- [13] Marcinčin, A., Košťalová, A., Krištofič, M.: Vlákna a textil, 5, 1998, pp. 210–212
- [14] Prchal, V., Krištofič, M., Lapčík, L., jr., Havlíková, B.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 5, 1997, pp. 48–50
- [15] Froehling, P., E., Burkinshaw, S.: Man-Made Fiber Year Book, August, 2001, pp. 19–20
- [16] Burkinshaw, S., M., Froehling, P., E., Mignanelli, M.: Dyes and Pigments, 53, 2002, pp. 229–235

Received: September 2004

Hodnotenie vyfarbiteľnosti zmesných PP/PES vláien vyfarbených disperznými farbivami

Translation of Article:

The dyeability of blend polypropylene/polyester fibres by disperse dyes

Práca sa venuje štúdiu koloristických vlastností polypropylénových (PP) vláien modifikovaných s rôznymi typmi polyesterov (PES) farbených disperznými farbivami (C. I. Disperse Red 86 a C. I. Disperse Blue 56). Polypropylén bol modifikovaný polyetyléntereftalátom (PET), polybutylén-tereftalátom (PBT), polytrimethyléntereftalátom (PTT) a zmesou polyesterov PET/PBT/PTT. Zmesné PP/PES vlákna boli vyfarbené disperznými farbivami vytáhovacím postupom pre PET vlákna pri 98 °C. Koloristické vlastnosti boli hodnotené CIE Lab analýzou.

Afinita disperznych farbív ku zmesným PP/PES vláknam je závislá od obsahu a povahy PES aditíva v zmesných PP/PES vláknach. Polyester rozdispergovaný v polypropylénovej matrice podstatne zvýšil silu vyfarbenia zmesných PP/PES vláien pri farbení vytáhovacím postupom. Difúzia disperzného farbiva prebieha hlavne do amorfnych oblastí a medzifázového rozhrania PP a PES zložky zmesných PP/PES vláien.

Získané výsledky poukazujú na rozdielny vplyv PES na vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vláknach. Dostatočná farebná sila a percento vytiahnutia farbiva bolo dosiahnuté pri zmesných vláknach s obsahom PET a PBT.

ÚVOD

Farbenie PP vláien klasickým postupom (z kúpeľa) dáva veľmi nízku výtažnosť farbiva a nízke stálosťi v prani. V poslednom období sa zvýšila intenzita výskumných prác v oblasti klasického farbenia PP vláien. Zlepšenie vyfarbiteľnosti polypropylénových (PP) vláien z kúpeľa sa dá dosiahnuť ich chemickou a fyzikálou modifikáciou [1–10]. Nový spôsob prípravy PP vláien farbitel'nhých z roztoku predstavuje modifikácia nízkomolekulovými látkami a nanočasticami [8], polymérnymi aditívami s vhodnými funkčnými skupinami (kopolymery), ktoré majú dobrú afinitu k disperzným farbivám

[9–14], dendrimérm a rozvetvenými polymérmi [15, 16]. Začlenenie rozvetvených polymérov do PP matríce počas tavenia zmesi značne zvýšilo vyfarbiteľnosť PP vláien disperzným farbivom [12]. Okrem toho je to modifikácia polymérmi a príprava polymérnych zmesí (bikomponentné PP/PES a PP/PA vlákna) [2–7].

Zmesné PP/PES vlákna reprezentujú nový spôsob prípravy syntetických vláien s vylepšenými vlastnosťami. Modifikácia polypropylénu polyestermi je zaujímavá z hľadiska lepšej vyfarbiteľnosti týchto vláien z roztoku a zmien niektorých mechanických vlastností PP vláien. Polymérne aditívum, ktoré je pridávané ako koncentrát do taveniny polyméru,

obsahuje esterovú skupinu, ktorá zvyšuje afinitu disperzných farbív k zmesným PP/PES vláknam. Modifikácia polypropylénových vlákien polyesterom má významný vplyv na silu vyfarbenia už pri jeho nízkych koncentráciách v zmesných vláknoch [1–4].

Na vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vlákien má vplyv aj miešanie polymérnej zmesi pri ich príprave. Najvyššia farebná sila farbených PP/PES vlákien sa získala za použitia vstrekovacieho procesu a miešania taveniny zmesi polymérov v dynamickom homogenizéri pred ich zvlákňovaním. Vnútorná štruktúra takto pripravených zmesných PP/PES vlákien je prístupnejšia pre molekuly disperzného farbiva. Vysoký stupeň dispergácie PES v PP, ktorý sa dosiahlo použitím dvojzávitkovového exdrúdera pri miešaní, neposkytol očakávaný vzrast farebnej sily. Rovnaké výsledky boli získané aj pri príprave zmesných PP/PES vlákien použitím rovnakého exdrúdera s pridávaním granúl a koncentrátu z podávacieho zásobníka taveniny a homogenizácie zmesi pred zvlákňovaním. K dosiahnutiu vyššieho stupňa vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien je potrebné zjednotiť pozitívny vplyv polyméneho aditíva (PES) s optimálnymi technologickými podmienkami pri príprave zmesných PP/PET vlákien [3].

Vo všeobecnosti platí, že pre schopnosť vyfarbenia syntetických vlákien klasickým postupom musia byť splnené nasledovné podmienky [5]:

- priestorová prístupnosť vo vlákne pre molekuly farbiva, teda dostatočná amorfá časť polyméru s pohyblivými polymérnymi segmentami, pri teplote farbenia nad teplotou sklovitenia (pri farbení polyesterových vlákien sa vyžaduje tlakové farbenie bez alebo s prenášačmi);
- tvorba interakcií medzi polymérom a farbivom.

V práci sme sa zamerali na hodnotenie vyfarbitelnosti zmesných PP/PES vlákien klasickým postupom a vplyvu rôznych polyesterov na koloristické vlastnosti týchto vlákien.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Vlákna zo zmesných PP/PES vlákien boli vyfarbené štandardným postupom určeným pre PET vlákna pri 98 °C dvojma farbivami C.I. Disperse Red 86, C.I. Disperse Blue 56. Výsledky koloristických meraní, ktoré sa získali hodnotením CIE Lab parametrov vyfarbených vlákien, sú v tab. 2 a 3 a na obr. 1–4.

Pri vytahovacom spôsobe farbenia zmesných PP/PES vlákien disperzným farbivom sa predpokladá, že disperzne farbivo difunduje hlavne do amorfnych oblastí. Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že afinita disperzneho farbiva ku zmesným PP/PES vláknam je závislá od typu polyesteru a molekulovej štruktúry farbiva. Pri porovnaní % vytiahnutia farbiva C.I. Disperse Blue 56 na štandard (PP vlákno, obr. 1) a vzoriek zmesných PP/PES vlákien (obr. 1) je vidieť, že % vytiahnutia farbiva viditeľne stúplo pre všetky zmesné PP/PES vlákna. Najvyššie % vytiahnutia farbiva C.I. Disperse Blue 56 sa dosiahlo pri zmesnom PP/PES vlákne modifikovanom PET – okolo 60% (obr. 1, PP/PET- vz. 3). Zvýšenie obsahu PTT v zmesných PP/PES vláknach nemá vplyv na % vytiahnutia farbiva (obr. 1, vz. 5 a 6). Pri obidvoch zmesných PP/PTT/OLPET vláknach sa dosiahli rovnaké % percentá vytiahnutia farbiva. Môžeme predpokladať, že rozdiel v obsahu PTT v zmesných vláknach je malý na to, aby sa prejavil vyšší vplyv na zmenu ich vyfarbitelnosti. Predpokladá sa, že vyšší obsah PTT (7,88 %) v zmesnom PP/PES vlákne narúší nadmolekulovú štruktúru rovnako ako nižší obsah PTT. Pri farbení ďalších zmesných PP/PES vlá-

kien farbivom C. I. Disperse Blue 56 sa % vytiahnutia farbiva pohybuje v intervale 35–45% (obr. 1) a je cca štvornásobne vyššie ako pri čistom PP vlákne.

Pri použití farbiva C. I. Disperse Red 86 sa % vytiahnutia na zmesné PP/PES vlákna pohybuje v rozmedzí 65 až 70% (obr. 3). Prícom najvyššie % sa dosiahlo u zmesných PP/PBT a PP/PET/PBT/PTT vláknach. Toto vyššie % vytiahnutia červeného disperzneho farbiva má za následok jeho molekulová štruktúra a veľkosť častic. Časticie červeného farbiva ľahšie difundujú do vlákna počas farbiaceho procesu ako disperzne modré farbivo.

Na obr. 2 sú hodnoty K/S pre C. I. Disperse Blue 56 v závislosti od typu farbených zmesných PP/PES vlákien pri 98 °C. Z výsledkov vyplýva, že K/S nadobúda najvyššie hodnoty pri modifikácii s PET a PBT a najnižšie pre PP vlákno. V porovnaní s PP/PET a PP/PBT vláknami je niekolkokrát nižšia aj K/S pri ďalších zmesných PP/PES vláknach. PTT s OLPET, PBT s OLPET a zmes PES (PET/PBT/PTT) ovplyvňujú len veľmi málo nadmolekulovú štruktúru zmesných PP/PES vlákien v porovnaní s PET a PBT a ich vplyvom nedochádza k takej zmene kryštalického podielu PP, aby farbivo mohlo difundovať do vnútra vlákna. Zachytáva sa iba na povrchu. Rôzne percentuálne zastúpenie PTT (7,88 a 5,54 hmot. %) v zmesných PP/PTT vláknach nemá vplyv na silu vyfarbenia (obr. 2), modrým farbivom.

Na základe poznatkov [1–4] a získaných experimentálnych výsledkov (obr. 1–4) je možné konštatovať, že PES rozdispergovany v PP matrici zmesného PP/PES vlákna zvyšuje možnosť jeho vyfarbenia niekolkonásobne pri 98 °C v porovnaní s nemodifikovaným PP vláknom. Porovnatanie schopnosti vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien s PET vláknom je zaujímavejšie z toho hľadiska, že u zmesných PP/PES vlákien sa dosiahlo lepšie vyfarbenie pri 98°C ako pri PET vlákne (pri farbení PET vlákien nie je teplota farbenia 98°C postačujúca). Je možné predpokladať, že rôzne PES narúšajú rozdielne stabilnú kryštalickú štruktúru PP a tým umožňujú vyššiu difúziu disperzneho farbiva do vnútra zmesných PP/PES vlákien [3–4].

Pri použití disperzneho farbiva C. I. Disperse Red 86 bola sila vyfarbenia K/S porovnatelná u všetkých zmesných PP/PES vláknach (obr. 4). Najvyššie K/S boli namerané pre zmesné PP/PET a PP/PET/PBT/PTT vlákna. Najnižšie hodnoty sa dosiahli pri PP a PET vlákne. Nemodifikované PP vlákno má nízku afinitu ku disperznému farbivu. Pre farbenie PET vlákna neboli postačujúce podmienky (nízka teplota farbenia, farbenie bez prenášača) na dostatočné vyfarbenie, čo korešponduje s nižšími hodnotami K/S ako u zmesných PP/PES vláknach. Priebeh % vytiahnutia farbiva a K/S v závislosti od zloženia vlákien (obr. 3 a 4) je podobný a k zmene dochádza len pri zmesnom PP/PBT vlákne. Pri teplote farbenia 98 °C dochádza k zväčšeniu pórov a k zvýšenému pohybu segmentov v polymérnom reťazci. Molekuly farbiva ľahšie difundujú z povrchu do vnútra vlákna, čo korešponduje s % vytiahnutia farbiva pre PP/PBT vlákno (obr. 3). Farbivo bolo schopné udržať sa vo vlákne pri danej teplote 98 °C. Po ochladení kúpeľa, na konci farbenia, dochádza k zníženiu veľkosti pórov znížením teploty farbiaceho kúpeľa a farbivo difunduje z vlákna späť do farbiaceho kúpeľa. To potvrzuje aj rozdiel medzi % vytiahnutia farbiva nameraným pri teplote farbenia 98 °C a K/S, ktorá bola hodnotená priamo z vyfarbeného vlákna na prístroji Datacolor (obr. 4).

Z výsledkov vyplýva, že K/S ako aj percento vytiahnutia farbiva na vlákno závisí od zloženia zmesných PP/PES vlákien, molekulovej štruktúry farbiva, veľkosti jeho častic a veľkosti

pórov vo vlákne. Zmesné PP/PES vlákna dosiahli oveľa vyššie vyfarbenie ako zodpovedá danému percentuálnemu začúpeniu polyesterového (PET, PBT a PTT) aditíva v PP.

Pri posudzovaní vplyvu PES v zmesných PP/PES vláknach na koloristické vlastnosti (tab. 2 a 3) vyplýva, že na základe odchýlky jasu ΔL^* , ktorá má pre všetky zmesné PP/PES vlákna zápornú hodnotu vyplýva, že všetky vlákna sú matnejšie ako štandard (PP vlákno) pri obidvoch použitých farbivách. Celková farebná differencia ΔE^* je mierou veľkosti farebného rozdielu medzi štandardom a vyfarbenými zmesnými PP/PES vláknami. Hodnoty ΔE^* sú vysoké z toho dôvodu, že ako štandard sa použilo PP vlákno vyfarbené danými disperznými farbivami. Výtažnosť farbiva PP vláknom bola za daných podmienok veľmi nízka (vid. obr 1 a 3.) a neporovnatelná so zmesnými PP/PES vláknami. Odchýlka sýtosti vyfarbenia ΔC^* nám hovorí o tom, že všetky vyfarbené zmesné vlákna majú sýtejší odtieň ako štandard. Koloristické koordináty a^* a b^* znázorňujú pozíciu jednotlivých vzoriek v a^*b^* diagrame. Hovoria o tom či je vzorka modrej-

šia prípadne červenejšia ako štandard. Všetky zmesné PP/PES vlákna majú matnejší odtieň ako PP vlákno, pretože PP vlákno má nízke vyfarbenie.

ZÁVER

PP/PES zmesné vlákna sa vyfarbili dvoma farbivami C. I. Disperse Blue 56 a C. I. Disperse Red 86 a vyhodnotili sa základné koloristické vlastnosti vlákien. Zo získaných výsledkov je možné konštatovať, že:

- Rovnomernosť vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien bola výborná bez pruhovitosti.
- Vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vlákien je oveľa lepšia ako nemodifikovaných PP vlákien. Zlepšila sa adsorpcia a prenikanie molekúl farbiva do modifikovanej PP zložky so všetkými použitými PES.
- Najlepšie vyfarbenie sa dosiahlo pri modifikácii PP s PET a PBT.

KINETICS OF THE DYEING PROCESS OF BLEND POLYPROPYLENE/POLYESTER FIBRES WITH DISPERSE DYES

Ujhelyiová A., Bolhová E., Oravkinová J., Marcinčin A.

*Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology
Radlinského 9, 812 37 Bratislav, SK
e-mail: anna.ujhelyiova@stuba.sk, eva.bolhova@stuba.sk*

The dyeing of unmodified polypropylene (PP) fibres by the exhaustion method is characterized by the low affinity of dyes to the PP and the low colour parameters (low colour fastness, low washing and dry-cleaning fastnesses) of the dyed fibres. The preparation of blend polypropylene/polyester (PP/PES) fibres is interesting from the point of view of the dyeability of these fibres in the bath. A polyester additive in the PP matrix is able to fix the dispersed dyes and increase the take-up of the dye from the bath. This paper presents the effect of two polyesters (polyethylene terephthalate – PET – and polybutylene terephthalate – PBT) on the kinetics of dyeing blend PP/PES fibres with C.I. Disperse Red 86 dispersed dye. The dye uptake, dyeing rate constants, diffusion coefficients and activation energy of the dyeing of blend PP/PES fibres are defined.

1. INTRODUCTION

The modification of polypropylene with polyesters in order to prepare blend PP/PES fibres with mostly PP components is interesting from the point of view of the properties of the PP fibres. PES in the blend PP/PES fibres provides an improvement in dyeability using the classic exhaust dyeing process, elasticity and sorption properties as well [1–3]. The morphology and interface created between the polymer components in the blend, which can be considered as a third phase, play a predominant role in the improvement of the dyeability of the blend PP/PES fibres [4–6].

The current theoretical knowledge about the diffusion of dyestuffs from a solution into fibres as well as the effect of a fibre's superstructure on its dyeability makes it possible to observe that disperse dyes diffuse primarily into the amorphous regions of blend PP/PES fibres, mainly at their interface. Then PES, which is disperse in a PP matrix, makes possible the creation of a less ordered superstructure of blend PP/PES fibres as well as the creation of an interface – the third phase, of the polymeric system and thereby increases the dyeability of blend PP/PES fibres. This corresponds with a decrease in the total crystallinity of blend PP/PES fibres (the effect of PES) in comparison with the total crystallinity of the original PP and PES components [7, 8].

The dyeing process of fibres and textiles consists of four consistent processes: the diffusion of a dye in a solution, uptake at the fibre's surface, diffusion into the fibre, and fixation of the dye in the fibre. The diffusion of the dye into the fibre also depends on the pH, temperature and auxiliary agents used. In a series of processes joined by successive reactions, the slowest is this determining the rate of the whole process and, consequently, this setting the order of the reaction [9].

Many theoretical equations describing the overall rate of dyeing have been derived by assuming that the entire dyeing process is determined by the rate of dye diffusion into a fibre [10–14]. The diffusion of dyes into polyester fibres can occur under both infinite and finite dyebath conditions during the dyeing process. In the case of an infinite dyebath, the dye concentration in the bath does not change during the sorption process. In the case of a finite dyebath, the dye concentration at the fibre's surface continuously decreases during the sorption process until equilibrium between the dye concentration in the polyester fibres and the bath is achieved [15]. The diffusion rate of the dye molecules into the polyester fibres from a well-stirred solution is expressed by Wilson's equation for a finite dyebath and Hill's equation for an infinite dyebath.

The kinetics of the dyeing of polyester fibres by disperse dyes have been studied by several authors [11–15]. Various mathematical models were used (Vickerstaff [9, 14], Patterson and Sheldon [9], Crank [12], Fick [11] on diffusion equations, Hill [14] on equations) for a description of the time-dependent dye uptake of blend PP/PES fibres in the dyeing process.

This paper presents the effect of two polyesters (polyethylene terephthalate – PET – and polybutylene terephthalate – PBT) on the kinetics of dyeing blend PP/PES fibres by C.I. Disperse Red 86 disperse dye (Terasil Rosa 2GLA).

2. Experiments

2.1 Materials

Synthetic fibres

blend PP/PES fibres (PP fibres modified by polyethylene terephthalate – PET – and polybutylene tere-

phthalate – PBT Celanex) were analysed and used for exhaust dyeing (Table 1). The amount of the PES dispersed phase in the blend PP/PES fibres was 8 wt. %. The blend PP/PES fibres were prepared in two steps – preparation of the PP/PES concentrates and preparation of the blend PP/PES fibres. The characteristics of the blend fibres used are in Table 1.

Table 1 Characteristics of blend PP/PES fibres

| Sample | Composition of fibres | | |
|--------|-----------------------|----------------|-----------------------------|
| | PP TG 920 wt. % | PES 8 wt. % | Compatibilizer 1,5 wt. % |
| 1 | 90.5 | PET | OLPET |
| 2 | 90.5 | PET | EDSA |
| 3 | 90.5 | PBT | EDSA |

EDSA – ethylenedistearamide, OLPET – oligomeric polyester

Disperse Dyes

– C.I. Disperse Red 86 (Terasil Rosa 2GLA).

2.2 Dyeing

A lubricant was removed from the fibres in the bath (1.5 g/l Slovapon A a 1 g/l Na₃PO₄) at 75 °C for 20 min. The fibres were dyed in Colortest laboratory equipment at temperatures of 82, 90 and 100 °C respectively. The dyeing bath contained 1 g/l Kortamol NNO – dispersant, 2 g/l (NH₄)₂SO₄, 3 g/l Na₂SO₄, formic acid for pH = 5, and dispersed dye 1 %. The dyeing procedure for PET fibres was used.

Kinetics of the dyeing and determination of the dye exhaustion

For an evaluation of the kinetics of the exhaustion process of blend PP/PES fibres an increased (decreased) concentration of dye on the fibre (in the bath) depending on the time is significant. The dyeing process was finished at a certain time interval (3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 and 130 min.). After removal of the fibre from a dyebath, the dyebath was completed by half and half ethanol. The quantity of exhausted dye by the fibre was estimated indirectly from the absorption of the dye solution measured at its λ_{max} on SPEKOL equipment and from the calibration curve. The dependence of the dye is exhaustion on time was used to calculate the dyeing rate constants (K) and diffusion coefficients (D). The kinetics of the dyeing of polyester with disperse dyes have been studied by several authors – Fick [5], Vickerstaff [8–10], Patterson [8], Crank [6] and Hill [9]. The rate of dyeing was determined from Vickerstaff's hyperbolic equation:

$$c_t = \frac{K_{\text{VR}} \cdot t \cdot c_{\infty}^2}{K_{\text{VR}} \cdot t \cdot c_{\infty} + 1} \quad (1)$$

The diffusion coefficients D were obtained from Hill's

empirical equation and Fick's equation. The principle of calculating for apparent diffusion coefficients from Hill's equation is an assumption of the identification of the halftime of the dyeing $t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ is the time required for absorbing half the quantity of dye absorbed in a state of equilibrium) and the half-time of the diffusion. The diffusion coefficients were calculated by equation (2):

$$D_{\text{Hill}} = 6,324 \cdot 10^{-2} K_{\text{VR}} \cdot c_{\infty} \cdot r^2 \quad (2)$$

where: r – radius of the fibre (m), D – diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), K_{VR} – dyeing rate constant (s^{-1}) using Vickerstaff's equation, c_t – concentration of dye in fibre after time t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_{∞} – concentration of dye in equilibrium ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

The diffusion coefficient (D) from Fick's equation was determined from the following equation (3):

$$c_t/c_{\infty} = 4 \cdot (D \cdot t / \pi \cdot r^2)^{0.5} \quad (3)$$

where: r , D , c_t and c_{∞} are the same as the above mentioned.

3. Results and Discussion

This paper investigated the effect of two types of polyesters and compatibilizers as well on the dyeability and dyeing kinetics of blend PP/PES fibres as dependent on time and the dyeing temperature.

It is evident from Fig. 1 that the amount of exhausted C.I. Disperse Red 86 dyestuff (in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) by the blend PP/PES fibres increases with a higher time and temperature of dyeing. The dyestuff is firstly absorbed on the surface of the PP/PES fibres and when a state of equilibrium is attained (between the absorption and diffusion of the dyestuff) and the dyestuff penetrates into the fibre pores. At all the dyeing temperatures (82, 86, 90, 94 and 100 °C) of the blend PP/PES fibres the absorption of the dyestuff is faster at the beginning, and equilibrium is reached later (Fig. 1). The type of dependence (at a certain temperature) depends on the type of polyester used for the modification as well as the compatibilizer. The time dependencies of the dye uptake confirm theoretical experience about the exhaust dyeing of textile materials. The differences among the mentioned dependencies (Figs. 1a–e) at certain dyeing temperatures were caused only by the different PP/PES fibre compositions. At lower temperatures (82–90 °C) blend PP/PET (OLPET) fibres absorbed most of the disperse dyestuff (Figs. 1a–c). At higher temperatures the highest dyeuptake is exhibited by blend PP/PBT (EDSA) fibres (Figs. 1d–e). At a tested time interval during the PP/PBT dyeing a relative equilibrium between the absorption and diffusion of the dyestuff is not attained (the curve does not approach the constant values of the dye uptake – Fig. 1e). The morphology of synthetic fibre (blends) has a crucial importance for dyeing because the dyestuff preferably diffuses into amorphous or less ordered fib-

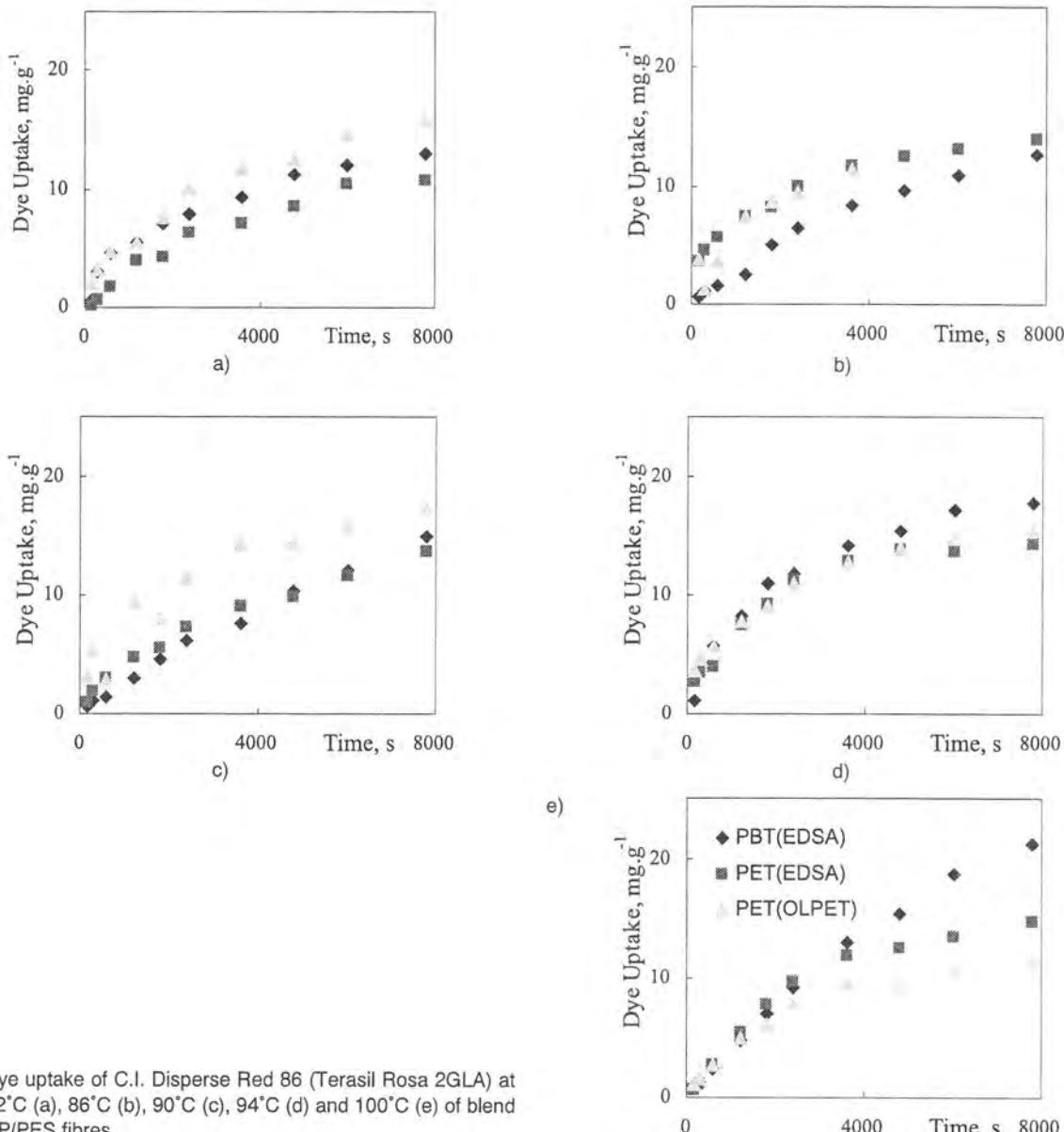


Fig. 1 Dye uptake of C.I. Disperse Red 86 (Terasil Rosa 2GLA) at 82°C (a), 86°C (b), 90°C (c), 94°C (d) and 100°C (e) of blend PP/PES fibres

re regions. The difference in the dye uptake of blend PP/PET and blend PP/PBT fibres can be caused by the creation of the different morphologies of these fibres, which corresponds with the better dyeability of the blend PP/PBT fibres, mainly at higher temperatures [16]. The higher the temperature, the more open the fibre pores and the higher is the dye uptake of blend PP/PES fibres modified by both PET and PBT.

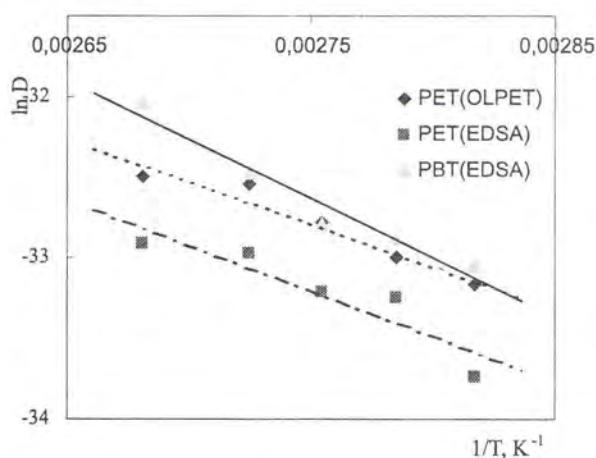
A similar temperature effect as PET and PBT is achieved by the utilization of different compatibilizers (EDSA and OLPET) in blend PP/PET fibres. At lower temperatures the dye uptake of disperse C.I. Disperse Red 86 is higher with OLPET in comparison with EDSA and vice versa at higher temperatures.

According to Vickerstaff's equation (1) the constant dyeing rate K_{VR} was evaluated and diffusion coefficients were calculated as well from Fick's equation (3) and Hill's equation (2). The values of these characteristics

are reported in Table 2 with the activation energies of the dyeing of PP/PES fibres with C.I. Disperse Red 86. The results show that constant K_{VR} dyeing rate and diffusion coefficient according to Hill (D_{Hill}) rise with a higher dyeing temperature for all blend PP/PES fibres. A significant increase in the constant K_{VR} dyeing rate is observed for the blend PP/PES fibres modified with PBT and PET (OLPET). The rate of dyeing depends on a sufficient amount of pores in the morphological fibre structure capable of accepting dyestuff molecules. Higher values of the constant K_{VR} rate for blend PP/PBT, PP/PET (OLPET) blends as well as PP/PET (EDSA) indirectly confirm the creation of less ordered structures and structures with a higher amount of pores for the sorption of dyestuff respectively. Diffusion coefficients according to Hill (D_{Hill}) refer to the higher diffusion of disperse dye molecules during the dyeing of blend PP/PES fibres modified by PBT and PET (OLPET). Higher

Table 2 Diffusion coefficients (D), dyeing rate constants (K) and activation energies of dyeing (E) of blend PP/PES fibres dyed with disperse dye C.I. Disperse Red 86

| Sample | Temperature of dyeing, °C | Vickerstaff's model K.10 ⁵ s ⁻¹ | D.10 ¹⁵ m ² .s ⁻¹ | Fick's model D.10 ¹⁵ m ² .s ⁻¹ | E, kJ.mol ⁻¹ |
|--------------------|---------------------------|---|---|---|-------------------------|
| PP/PET LFK (OLPET) | 82 | 1.48 | 3.95 | 8.00 | 43.9 |
| | 86 | 1.72 | 4.64 | 7.61 | |
| | 90 | 1.89 | 5.76 | 7.51 | |
| | 94 | 2.62 | 7.30 | 8.39 | |
| | 100 | 2.76 | 7.69 | 7.30 | |
| PP/PET LFK (EDSA) | 82 | 0.85 | 2.24 | 7.93 | 46.6 |
| | 86 | 1.09 | 3.61 | 11.0 | |
| | 90 | 1.14 | 3.77 | 7.04 | |
| | 94 | 1.39 | 4.79 | 11.50 | |
| | 100 | 1.47 | 5.03 | 9.80 | |
| PP/PBT (EDSA) | 82 | 1.59 | 4.41 | 8.63 | 61.5 |
| | 86 | 1.97 | 5.24 | 6.59 | |
| | 90 | 1.80 | 5.67 | 5.42 | |
| | 94 | 2.07 | 7.84 | 9.34 | |
| | 100 | 2.70 | 12.17 | 6.04 | |

**Fig. 2** Values of ln D at different dyeing temperatures for blend PP/PES fibres

diffusion coefficients (D_{Hill}) as well as the highest activation energies (E) of blend PP/PBT fibres at the range of 82–100 °C indicate better diffusion of C.I. Disperse Red 86.

4. Conclusion

- The higher the temperature, the higher the dyeability of blend PP/PES fibres by C.I. Disperse Red 86;
- Dyeability at higher temperatures is better for blend PP/PBT fibres;
- Dyeability at lower temperatures is better for PP/PET (OLPET) fibres;
- Higher dyeing temperatures favor higher values of dyeing rate constants and diffusion coefficients as well.

Acknowledgement

Support of the National Grant Agency of Slovakia APVT – Grant No 20-010102 and VEGA (Grant FCHFT 927) is appreciated.

References

- [1.] Ruys, L.: *Chemical Fibres International*, 47 (1997) pp. 376–384
- [2.] Sengupta, A.K., Senk, Mukhopadhyaya A.: *Text. Res. J.*, 56 (1986) p. 511
- [3.] Marcinčin, A., Brejka, O., et al.: *Vlákna a textil (Fibres and Textile)*, 6 (1999) pp. 119–124
- [4.] Housti-Miettinen R., Seppälä J., Ikkala O.T.: *Polym. Eng. Sci.* 32 (1993) p. 868
- [5.] Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J., Hourston D.J., Song M.: *Polymer* 41 (2000) p. 357
- [6.] Okoroafor E.U., Villemaire J.P., Agassant J.F.: *Polymer* 33 (1992) p. 5264
- [7.] Ujhelyiová A., Marcinčin A.: Morphology and Properties of Blend PP/PET Fibres. In: Proceedings of the 1st International Textile, Clothing and Design Conference, October 2002, Dubrovnik, Croatia, University of Zagreb, 2002, pp. 127–129, ISBN 953-96408-8-1
- [8.] Ujhelyiová A., Bolhová E.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)* 10(4) (2003) pp. 163–167
- [9.] Cegarra, J., Puente, P.: *Textile Research Journal*, 37 (1967) pp. 343–350
- [10.] Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Marcinčinová, T.: *Macromol. Symp.*, 176 (2001) pp. 65–72
- [11.] Peters, R., H.: *Textile Chemistry*, 3, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam (1975)
- [12.] Crank, J., Park, G., S.: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London (1968)
- [13.] Wang, P., Y., Ma, J., F.: *Dyes and Pigments*, 37 (1998) pp. 121–127
- [14.] Etters, J., N.: *Textile Chemist and Colorist*, 26 (1994) pp. 17–23
- [15.] Park, K.H., Koncar, V.: *AUTEX Res. J.* 4(1) (2004) pp. 45–51
- [16.] Marcinčin, A., Brejka, O., Ujhelyiová, A., Körmedyová, E., Starúch, R.: *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)* 10(1) (2003) pp. 3–8

Received: August 2004

KINETIKA FARBENIA ZMESNÝCH POLYPROPYLÉN/ POLYESTEROVÝCH VLÁKNIEN DISPERZNÝMI FARBIVAMI

Translation of Article:

Kinetics of dyeing process of blend polypropylene/polyester fibres with disperse dyes

Vzhľadom k hydrofóbnemu reťazcu majú polypropylénové (PP) vlákna veľmi malú až zanedbateľnú afinititu k farbivám, a preto ich vyfarbenie klasickým vytahovacím postupom z kúpeľa dáva nízku výtažnosť farbiva a nízke stálosťi v praní. Príprava zmesných polypropylén/polyesterových (PP/PES) vláken je zaujímavá z hľadiska lepšej vyfarbitelnosti týchto vláken vytahovacím postupom. PES rozdispergovany v PP matrici umožňuje fixáciu disperzných farbív a zvýšenie výtažnosti farbiva z kúpeľa. Článok sa zoberá vplyvom dvoch typov polyesterov (PET LFK a PBT) na kinetiku farbenia zmesných PP/PES vláken disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86 (Terasil Rosa 2GLA). Bola sledovaná možnosť vyfarbenia zmesných PP/PES vláken a boli vyhodnotené rýchlosťné konštanti, difúzne koeficienty a aktivačná energia procesu farbenia zmesných PP/PES vláken disperzným farbivom.

1. Úvod

Modifikácia polypropylénu (PP) rôznymi typmi polyesterov (PES) za účelom prípravy zmesných PP/PES vláken s majoritným obsahom PP zložky je zaujímavá z pohľadu zlepšenia niektorých preferujúcich vlastností PP vláken. PES v zmesných PP/PES vláknach umožňuje zlepšenie vyfarbenia klasickým vytahovacím spôsobom, zvýšenie elasticity a sorpčných vlastností [1–3]. Pre zlepšenie vyfarbitelnosti zmesných PP/PES vláken má dôležitú úlohu vzniknutá morfológia a medzifázová vrstva medzi polymérnymi zložkami, ktorá môže byť považovaná aj „tzv. treťu fázu“ [4–6].

Na základe teoretických poznatkov o difúzii farbiva z roztoku do vlákna ako aj na základe vplyvu nadmolekulovej štruktúry vlákna na jeho vyfarbenie je možné konštatovať, že difúzia disperzných farbív prebieha primárne do amorfín menej usporiadanych oblastí vláken. Potom PES, ktorý je rozdispergovany v PP matrici, umožňuje tvorbu menej usporiadanej nadmolekulovej štruktúry zmesných PP/PES vláken ako aj tvorbu medzivrstvy – „tzv. tretej fázy“ takého polymérneho systému a tým zvyšuje aj vyfarbitenosť zmesných PP/PES vláken. To korešponduje aj so znižením celkovej kryštalinitu zmesných PP/PES vláken vplyvom PES v porovnaní s celkovou kryštalinitou čistých PP a PES zložiek [7, 8].

Proces farbenia vláken resp. textilií sa obvykle rozdeľuje do štyroch následných dejov – difúzia farbiva v roztoku, adsorpcia farbiva na vlákno, difúzia vo vlákne a fixácia farbiva na vlákno. Prechod farbiva na vlákno je okrem afinity farbiva k vláknu ovplyvňovaný i ďalšími faktormi (pH, teplota, elektrolyty, TPP) a vyjadruje sa stupňom vytiahnutia farbiva v časovej závislosti. Všetky procesy prebiehajú súčasne až do dosiahnutia rovnováhy a najpomalší stupeň určuje rýchlosť celého procesu [9].

Najviac teoretických rovníc opisujúcich rýchlosť farbenia je odvodených za predpokladu, že difúzia farbiva počas celého procesu farbenia je určovaná rýchlosťou difúzie farbiva vo vlákne [10–14]. Rýchlosť difúzie farbiva do vlákna bola študovaná za rôznych počiatočných podmienok. Tie sú charakterizované ako neohraničený (vysoký pomer kúpeľa a substrátu) a ohraničený (malý pomer kúpeľa a substrátu) farbiaci kúpel. Pri farbení z neohraničeného kúpeľa sa koncentrácia farbiva v kúpeľi nemení počas celého procesu farbenia. Ak sa farbí z ohraničeného farbiaceho kúpeľa, koncentrácia farbiva na povrchu vlákna sa kontinuálne znižuje počas celého sorpčného procesu až do dosiahnutia rovnováhy koncentrácie farbiva vo vlákne a v kúpeľi [15]. Rýchlosť difúzie

molekúl farbiva do polyesterového vlákna pri dokonalom miešaní je možné popísať Wilsonovou rovnicou pre ohrazený kúpel a Hillovou rovnicou pre neohraničený kúpel.

Kinetika farbenia PES vláken disperznými farbivami bola študovaná viacerými autormi [11–15]. Na popis závislosti množstva vytiahnutého farbiva od času pri farbení PES vláken boli použité rôzne matematické modely (Vicestaffov [9, 14], Pattersonov a Sheldonov [9], Crankov [12], Fickov [11], Hill [14] a iné).

Článok sa zoberá vplyvom dvoch typov polyesterov (PET LFK a PBT) na kinetiku farbenia zmesných PP/PES vláken disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86 (Terasil Rosa 2GLA).

3. Výsledky a diskusia

V práci sa hodnotil vplyv rôznych polyesterov a kompatibilizátorov na vyfarbitenosť a kinetiku farbenia zmesných PP/PES vláken v závislosti od času a teploty farbenia (Obr. 1).

Z obr. 1 je evidentné, že množstvo vytiahnutého farbiva ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) C.I. Disperse Red 86 zmesnými PP/PES vláknami sa zvyšuje so zvyšujúcim sa časom i teplotou farbenia. Farbivo je najprv absorbované na povrch zmesných PP/PES vláken a potom, keď sa ustáli rovnovážny stav medzi absorbovaným a difundujúcim farbivom, farbivo vchádza aj do pórov vlákna. Pri všetkých teplotách farbenia (82, 86, 90, 94 a 100 °C) zmesných PP/PES vláken v závislosti od času dochádza v začiatkoch farbenia k rýchlejšej absorpcii farbiva vláknom a neskôr nastáva rovnováha (Obr. 1). Tvar závislosti pri jednotlivých teplotách farbenia závisí od typu polyestera použitého na modifikáciu ako aj od použitého kompatibilizátora. Získané závislosti % vytiahnutého disperzného farbiva zmesnými PP/PES vláknami potvrdzujú teoretické poznatky o farbení textilných materiálov z kúpeľa. Rozdiely medzi spomínanými závislosťami (Obr. 1a–e) pri jednotlivých teplotách farbenia spôsobilo len iné zloženie zmesných PP/PES vláken. Pri nižších teplotách (82–90 °C) v sledovanom časovom intervale zmesné PP/PET(OLPET) vlákno naabsorbovalo najviac disperzného farbiva (Obr. 1a–c). Pri vyšších teplotách sa najvyššie percento vytiahnutého farbiva naviazalo na zmesné PP/PBT(EDSA) vlákno (Obr. 1d–e). Pri farbení PP/PBT v sledovanom časovom intervale nedochádza ani k vytvoreniu relatívnej rovnováhy medzi absorpciou a difúziou farbiva (krivka nedosahuje limitné približovanie ku konštantnej hodnote vytiahnutého farbiva – Obr. 1e). Farbivo pri farbení syntetických vláken disperzný-

mi farbivami prednoste difunduje do amorfnych resp. menej usporiadanych oblastí vlákna, a preto morfológia hrá významnú úlohu pri ich farbení. Rozdiel v sorpcii farbiva zmesnými PP/PES vláknami modifikovanými PET a PBT môže byť spôsobený vznikom rozdielnej morfológie týchto vláken vplyvom PET a PBT [16]. Vplyvom PBT sa predpokladá vznik neusporiadanejšej štruktúry zmesných PP/PES vláken, čo korešponduje i s lepšou vyfarbitelnosťou PP/PES vláken modifikovaných PBT hlavne pri vyšších teplotách. So zvyšovaním teploty dochádza k výraznejšiemu otvoreniu pórov a tým i k absorpcii väčšieho množstva farbiva zmesnými PP/PES vláknami modifikovanými PET i PBT.

Podobný vplyv ako PBT a PET na vyfarbenie v závislosti od teploty má i použitie rozdielneho kompatibilizátora (EDSA a OLPET) pri modifikácii PP s PET. Vlákna PP/PES s OLPET pri nižších teplotách dosahujú lepšie vyfarbenie disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86 ako vlákna s EDSA. Pri vyšších teplotách je to naopak.

V ďalšom bola vypočítaná rýchlosťná konštantă K_{VR} z hyperbolickej Vickerstaffovej rovnice (1) a difúzne konštanty z rovníc podľa Ficka (3) a podľa Hilla (2). Výsledky sú v Tab. 2, kde sú tiež hodnoty aktivačnej energie pre farbenie zmesných PP/PES vláken disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86. Výsledky ukazujú, že rýchlosťná konštantă (K_{VR}) a difúzny koeficient podľa Hilla (D_{Hill}) sa zvyšujú so zvyšujúcim sa teplotou farbenia pre všetky zmesné PP/PES vlákna. K výraznému nárostu rýchlosťnej konštanty K_{VR} dochádza pri farbení zmesných PP/PES vláken modifikovaných PBT a PET s OLPET. Rýchlosť farbenia je závislá od dosta-

točného počtu pórov vo vlákne (morphologickej štruktúre), ktoré sú schopné prijať molekuly farbiva. Vyššie rýchlosťné konštanty K_{VR} pre zmesné PP/PES vlákna s PBT i PET(OLPET) ako pre vlákna s PET(EDSA) nepriamo potvrdzujú vznik neusporiadanejšej štruktúry resp. štruktúry s vyšším počtom pórov pre sorpciu molekúl farbiva C.I. Disperse Red 86. Difúzne koeficienty (D_{Hill}) vypočítané podľa Hilla poukazujú na vyššiu difúziu molekúl disperzného farbiva C.I. Disperse Red 86 pri farbení zmesných PP/PES vláken modifikovaných PBT a PET(OLPET). Vyšší difúzny koeficient (D_{Hill}) ako aj najvyššia aktivačná energia (E) zmesných PP/PES vláken modifikovaných PBT v teplotnom intervale 82 – 100 °C tiež poukazuje na relatívne lepšiu difúziu disperzného farbiva C.I. Disperse Red 86.

4. Záver

- So zvyšujúcim sa teplotou sa zvyšuje vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vláken disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86.
- Pri vyšších teplotách je lepšia vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vláken modifikovaných PBT za použitia disperzného farbiva C.I. Disperse Red 86.
- Pri nižších teplotách je lepšia vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vláken modifikovaných PET(OLPET) za použitia disperzného farbiva C.I. Disperse Red 86.
- So zvyšujúcim sa teplotou farbenia zmesných PP/PES vláken sa zvyšujú rýchlosťné konštanty i difúzne koeficienty.

THE USE OF THE SCHLIEREN VISUALIZATION METHOD IN THE DIAGNOSTIC TESTING OF OPTICALLY TRANSPARENT POLYMERIC FOILS

Syrová L.*, Ravas R.*, Jambrich M.**, Grman J.*

*Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Bratislava

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

The article discusses the principles of the Schlieren optical visualization method as applied to an evaluation of the properties of optically transparent materials, especially transparent polymeric foils. The quality of images is a very important factor during visual evaluation, especially when to use quantitative methods in the description of images of foils.

One of the ways to affect the subsequent quality of an image achieved by visualization methods is the correction of the inhomogeneous brightness of the image, the sharpening of images and the adjustment of the Schlieren optical apparatus. In this way we can acquire images that are suitable for the identification, comparison and defectoscopy of transparent polymeric foils.

INTRODUCTION

Optical visualization methods offer numerous advantages in studies of the hydrodynamic properties of fluids [1,2], but they can provide useful information on visually inaccessible objects such as optically transparent polymers, especially, polymeric foils [3, 4]. The most common means of visualizing transparent materials is to record their refractive behavior when illuminated by a beam of visible light. The material density is a function of the refractive index of the tested foil which now represents, in optical terms, a phase object. A light beam transmitted through the tested object is affected with respect to its optical phase, but the density or amplitude of the light remains unchanged after the passage. Optical methods which are sensitive to changes in the refraction index in the tested field can provide information on the density distribution and from the thus determined density values further information on the properties of the tested material. The intensity and direction of the optical beam leaving the object tested depends on the material's depth. The main advantage of these methods is that they provide information that can be used for further processing after photographic or digital recording.

From the many optical visualization methods (shadowgraph, interferometric method) [5], we have chosen the Schlieren method. In the fundamental arrangement, mostly referred to as the Toepler system [1], a parallel

light beam traverses the test object and is focused thereafter by means of a lens or spherical mirror, named the Schlieren head. A knife edge is placed in the plane of the light source image to cut off part of the transmitted light. This Toepler Schlieren system has developed a great variety of modifications. An optical apparatus constructed after J.Bolf utilizes a modified Schlieren head in the form of a small circular diaphragm. Light is deviated along the optical path from its nominal course in the absence of refractive – index variations. The amount of the light deflection generated by the transparent optical phase is measured. [3].

Fig.1 contains the fundamental optical arrangement of the Schlieren system.

The apparatus consists of the light source located at the focal point of the condenser lens K. Beyond this lens focal point D is on the optical axis as the common point of the lens K and the objective O₁. The collimated light passes through the test object O_o (polymeric foil) and enters the objective O₂, which focuses the light to form an image of the light source. The diaphragm D₂ (a knife edge in the original arrangement, mostly referred to as the Toepler system) is located at the focal point of the second objective. A camera lens is positioned beyond the diaphragm and located to form an image of the light source. The camera objective focuses the test object onto the recording plane, where a reduced intensity of the light, depending on the amount of light cut off by the carefully adjusted diaphragm, can be observed. Without any disturbances in the optical path, the original light source will have a uniform reduction in its intensity due to the light cutoff by the diaphragm. When there is a disturbance in the optical path, the light rays will be deflected.

The conclusions of papers [6, 7] refer to possibilities of the use of the Schlieren visualization method in the field of the diagnosing optically transparent polymeric foils.

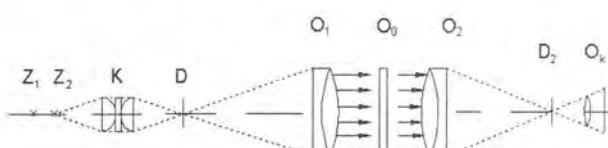


Fig.1 The optical arrangement of the Schlieren system

RECORDING AND IMAGE PROCESSING OF VISUALIZED POLYMERIC FOILS

In order to do image processing it is necessary to correct effect of the light source's inhomogeneity, the effect of the optical string and the sensing device for the evaluation of images achieved by the optical visualization of polymeric foils.

The disturbances in brightness can be caused by the inhomogeneity of the light source, by impurities in the optical path and by the noncollinearity of the optical axes of objectives O_1 and O_2 (fig. 1). Experiments have shown, that the latter factor has a substantial effect on the homogeneity of the image obtained by the Schlieren apparatus.

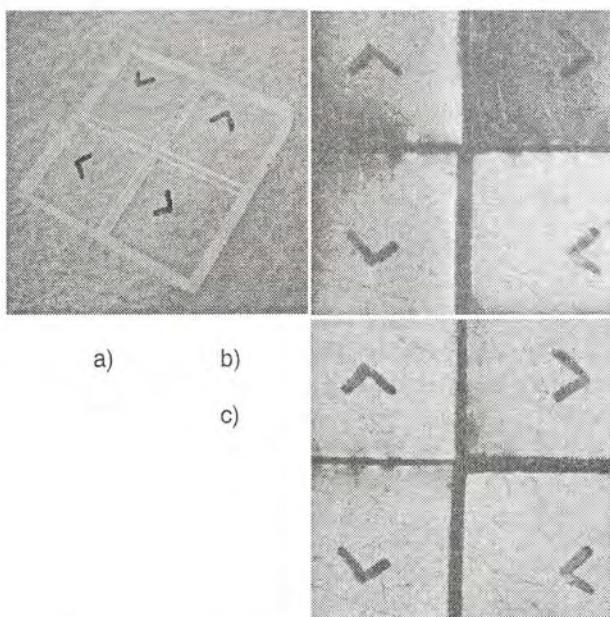


Fig. 2 a) Image of a helpful tool, b) Image of a visualized tool in the case of the inaccurate adjustment of an optical axis, c) Image of a visualized tool in the case of an accurate adjustment of an optical axis

In order to rectify this error, a useful tool consisting of four square areas one another 90° turned round was produced. Areas were carved out of the suitable choice perspex. Sense of areas direction is such adjusted, that the change in brightness of the respective area marks the direction of the adjustment of the optical axis of the objective O_2 in the Schlieren apparatus. Fig. 2 contains an image of a helpful tool with the effects of different adjustment of the optical axis.

In addition to this effect the experiments showed that as in the process of the visualization of optically transparent polymeric foils, this factor causes substantial deformations in the character of the visualized structures that can be revealed by rotating the foil sample. Fig. 3 shows the effect of turning the transparent foil sample on the image obtained by the Schlieren appa-

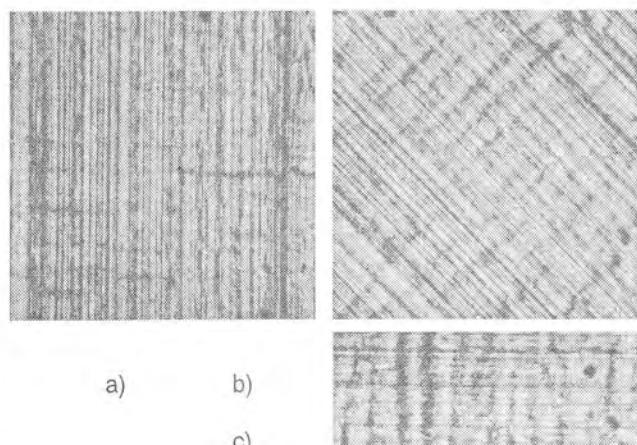


Fig. 3 Image of the visualized rotated foil in case of inaccurate adjusted optical axis. a) angle of rotation 0° , b) 45° , c) 90°

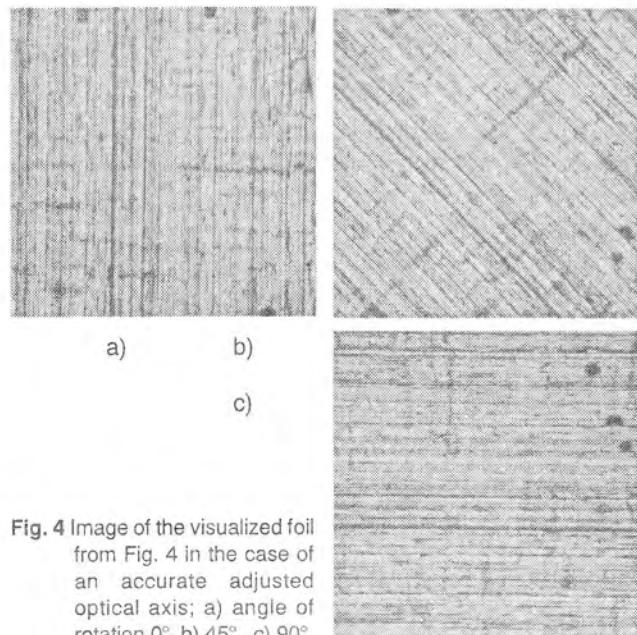


Fig. 4 Image of the visualized foil from Fig. 4 in the case of an accurate adjusted optical axis; a) angle of rotation 0° , b) 45° , c) 90°

ratus in the case of an inaccurate adjustment of the optical axis of the objective of the apparatus illustrated. Fig. 4 contains images of the same sample which correspond to the various turnings in the case of proper adjustment of the Schlieren apparatus.

It is necessary in image processing to correct the effect of the light source's inhomogeneity, the effect of the optical string and the sensing device for the evaluation of images achieved by the optical visualization of polymeric foils. One of the possibilities is to use reference image picked up without the presence of the test object. The referenced image can be taken as an image of the errors of the whole optical system on the assumption that we have used a virtual light source [6]. The correc-

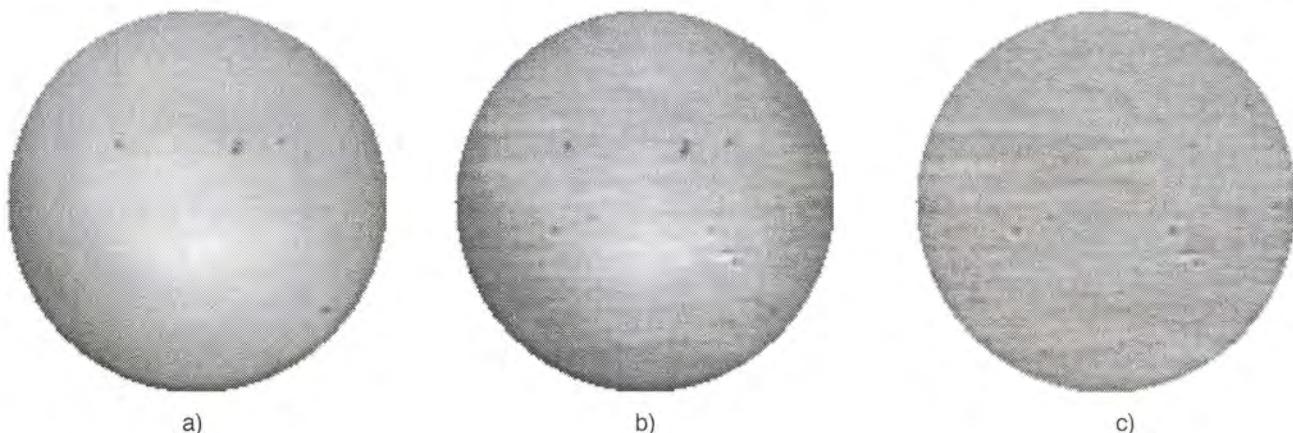


Fig. 5 Examples of images: a) image without tested foil, b) with tested foil, c) image of the same foil after correction

tion of brightness errors is necessary for further image processing by statistical methods. The correction of brightness can be evaluated from [8],

$$g(i,j) = \frac{c}{f_c(i,j)} \cdot f(i,j) \quad (1)$$

where $f(i,j)$ are values of the brightness of the tested foil; (fig. 5.b), $f_c(i,j)$ are values of the referenced image's brightness at the same point (fig. 5.a), c is a suitably selected constant, and $g(i,j)$ is the grey level of the resulting image (fig. 5.c).

It is suitable to modify the image contrast for visual assessment. One of the possibilities is to use image sharpening by Laplacian (2)

$$\nabla^2 f(x,y) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \quad (2)$$

The pixels of the sharpened image can be obtained from

$$\begin{aligned} g(x,y) &= f(x,y) - \alpha \nabla^2 f(x,y) = \\ &= f(x,y) - \alpha \cdot f(x,y) * h_L(k,l) \end{aligned} \quad (3)$$

where $g(x,y)$, $f(x,y)$ is the output and input values of the grey level; α is the sharpening intensity; and product $f * h_L$ is the convolution. Fig. 6 illustrates effect of the sharpening intensity on the resulting image.

In an ideal image of visualized foils the changes in brightness reflect changes in the refractive index of the transparent foil. The refractive index depends on the density of the material through which the light beams traverse, and the Schlieren system visualizes changes in the first derivative of the density. Fig. 7.a and 7.c display the sharpened corrected images of two different BOPP foils (AG36 and AC700). From the images it can be seen that various foils have different characteristic features that are well observed; the images of the different foils can be distinguished and to the contrary, the

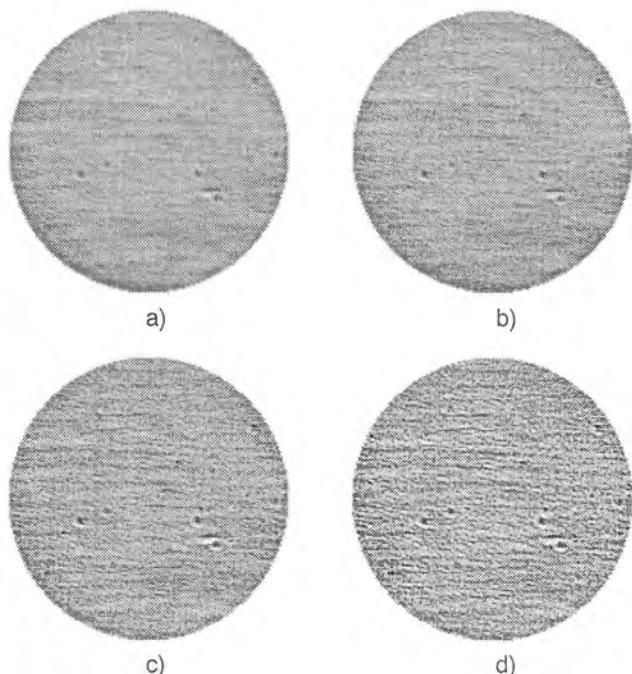


Fig. 6 Effect of the sharpening intensity α (0.5, 1, 2 a 4)

images of various samples show some similarity. The features show some regularity of a stochastic character. One of the possibilities for describing the character of the foils' images is to use their statistical characteristics. Figures 7.b and 7.d contain histograms of the relative occurrences of grey levels.

It can be seen that there are differences among histograms with regard to their positions and shapes. The attributes of histograms can be numerically characterized using moments of distribution as the mean value of the grey level.

EVALUATION OF POLYMERIC FOILS

The physical properties of plastic foils are related to their production. Many foils have scratches, most of

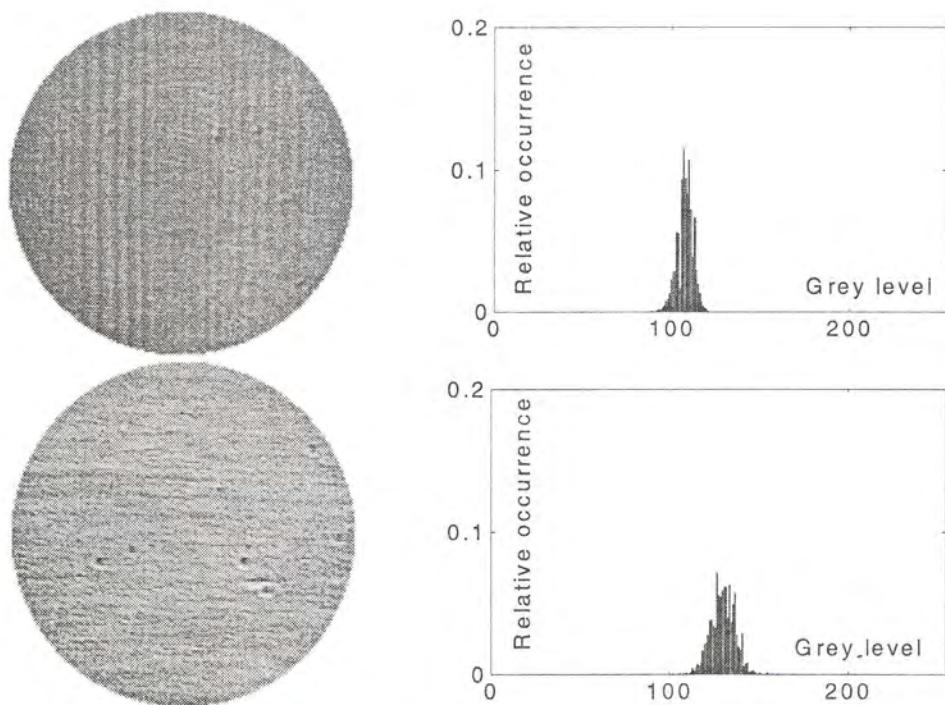


Fig. 7 Modified image of AG36 and AC700 foils and their histograms

which are derived from manufacturing processes where the polymeric film runs over rollers [9].

The evaluation of the quality of polymeric foils is an important part of their production. Naturally, the parameters which a given foil has to exhibit depend on its application. For the purposes of testing we have chosen samples of foils which are commonly available on our market, namely safety window foils (for house and vehicular windows) and foils used in the food industry.

Assessing visual quality permits locating places with elastic strains and stress regions on a pre-processed picture which are marked by variations in the level of brightness (grade of grey). This method is suitable for an on-line evaluation of the quality of foils during their production. There are samples of tested foils with and without defects. On some types of foils we have deliberately

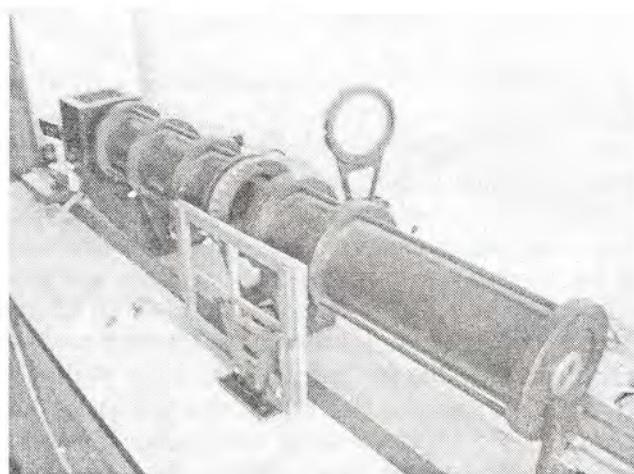


Fig. 8 Schlieren apparatus used for the visualization of polymeric foils

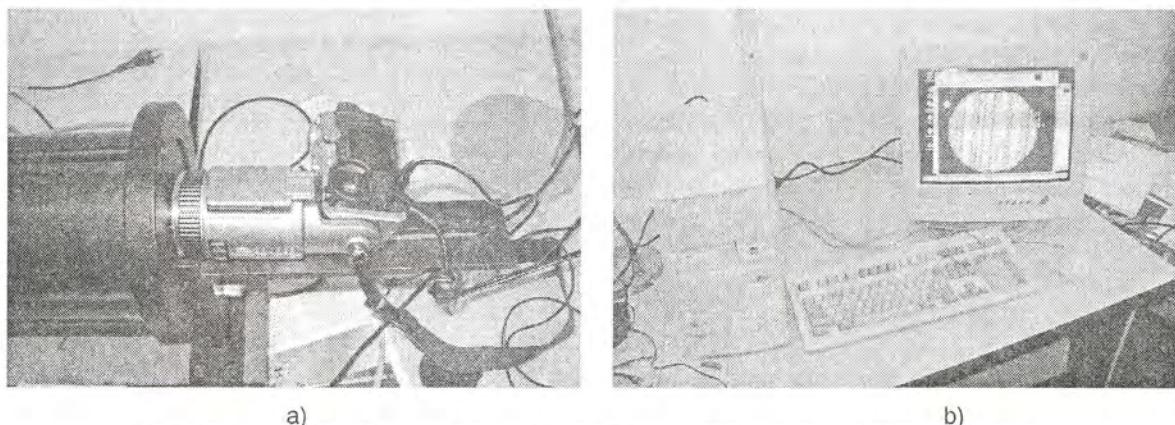


Fig. 9 Parts of equipment for evaluating a) Digital CCD camera b) computer for image processing



Fig. 10 Samples of tested BOPP foils wit and without defects

rately created defects for the purpose of visualizing the area of strain as is illustrated in fig. 10.

Using image processing and a statistical approach the Schlieren method can be successfully used in the field of the identification and defectoscopy of polymeric foils [10, 11]. To evaluate the homogeneity of foils we have used a method based on comparing the local properties of pictures. The comparison of sections of images consists in comparing statistical characteristics calculated from the grey level of the corresponding section such as average brightness, standard deviation, etc.

The comparison of image histograms consists in comparing the histograms of several samples of the same type of foil. This method is suitable for the identification of foils, because the shape of the histogram uniquely reflects the structure of the foil and does not depend on the intensity of the illuminating light.

At a lower intensity of light, the histogram is shifted to the right, which is brought about by a lowered mean illumination. Figure 7 shows the histograms of two different foils.

CONCLUSION

The presented methods for assessing polymeric foils allows locating, on pre-processed pictures, even very small regions with elastic strains and defects and the-

fore could be successfully used for the assessment of different polymeric foils in the future. A comparison of several areas of the images provides information on the average segment shade's distribution and allows identification larger defects while comparing histograms or using a co-occurrence matrix, which is suitable for the identification of various samples of foils because the shape of the histogram depends on the structure of the foil.

REFERENCES

- [1] Emrich, R. J.: Fluid Dynamics. New York: Academia Press, 1981
- [2] Smith, A. J., Lim, T. T.: Flow Visualization. Imperial College Press, London, 2000
- [3] Bolf, J., Bajcsy, J., Bolf, P.: Methods of Testing Properties of Optically Transparent Materials. Journal of Electrical Engineering, Vol. 44, 244–247, 1993 (in Slovak)
- [4] Syrová, L.: Optical Methods for Examining and Comparing Optically Transparent Polymeric Foils. Journal of Electrical Engineering 51, 133–137, 2000
- [5] Syrová, L., Ravas, R., Grman, J.: Principles and Application of Visualization Methods. Journal of Electrical Engineering 52, 278–283, 2001
- [6] Grman, J., Ravas, R., Syrová, L.: Use of an Optical Visualization Method for Evaluation of Transparent Polymeric Foils. In: 11th International DAAAM Symposium on "Intelligent Manufacturing & Automation", Opatija, Croatia 2000, pp. 167–168.

- [7] Syrová, L., Ravas, R., Grman, J.: Use of Image Processing in Schlieren Optical Visualization Methods. In: 12th International Scientific RADIOELEKTRONIKA Conference 2002, May 14.–16, 2002, Bratislava, pp. 158–161.
- [8] Sonka, M., Hlavac, V., Boyle, R.: Image Processing, Analysis, and Machine Vision. Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, USA, 1998, 770 pp.
- [9] Castle, D. A., Gibbins, B., Hamer, P. S.: Physical Methods for Examining and Comparing Transparent Plastic Bags and Cling Films. Journal of Forensic Science Society 34, 61–68, 1994
- [10] Syrová, L., Ravas, R., Grman, J.: Use of a Statistical Approach for Defectoscopy of Visualized Transparent Polymeric Foils. In 3rd International Conference on Measurement, Smolenice, 2001, pp. 385–388.
- [11] Syrová, L., Ravas, R., Grman, J.: Use of Statistical Approach for Classification of Visualized Transparent Polymeric Foils. In: Proceedings of the 2nd Workshop on "Intelligent Manufacturing Systems, Košice, 2000, pp. 69–70

Použitie šlírovej vizualizačnej metódy v diagnostických testoch opticky priehľadných polymérnych fólií.

Translation of Abstract

The Use of Schlieren Visualization Method in the Diagnostic Testing of Optically Transparent Polymeric Foils

Článok je zameraný na popis princípu šlírovej vizualizačnej metódy aplikovanej na vyhodnotenie vlastností opticky priehľadných materiálov, obzvlášť transparentných polymérnych fólií. Stručne je popísaný princíp metódy, konštrukčné usporiadanie šlírovho prístroja. Prístroj je doplnený CCD kamerou, ktorá umožňuje získať obrazy v číslicovej forme. Článok poukazuje na dôležitosť kvality snímaného obrazu pre jeho ďalšie spracovanie. Kvalita obrazu sa dá významne ovplyvniť vhodným nastavením šlírovho prístroja. Kvalitu číslicového obrazu je možné ďalej zvyšovať použitím vhodných metód číslicového spracovania obrazu, ktorými sú jasová korekcia použitím etalónového obrazu a ostrenie obrazu. Použitelnosť uvedených postupov a metód pre vizuálne hodnotenie vizualizovaných obrazov opticky priehľadných polymérnych fólií je ilustrovaný na obrazoch BOPP fólií bez defektov a fólií s umelými defektami.

RAW MATERIAL CHARACTERISTICS VIS-A-VIS ROTOR SPINNING TECHNOLOGY: A REVIEW

Dipayan Das

Department of Textile Structures, Textile Faculty, Technical University of Liberec, Halkova 6, 461 17, Czech Republic, E-mail: dipayan.das@vslib.cz

This review paper is an attempt to summarize some of the published work on the processibility of cotton and man-made fibers and the effect of their properties on the quality of rotor-spun yarns. The effects of fiber strength, elongation, cleanliness, fineness, length, friction, crimp, and finish on the tensility, evenness, imperfection, and hairiness of single and blended rotor-spun yarns are discussed with a view point on the processibility of cotton and man-made fibers in a rotor spinning system.

Introduction

Rotor spinning is a commonly used spinning system, second only to ring spinning in frequency of use. As in other spinning systems, fiber properties exert a decisive influence on the properties of rotor-spun yarn. The use of cotton fibers in this spinning system is far from new, but a drastic increase in the price of cotton and the rising demand by consumers for some specific products have led spinners to produce blended rotor-spun yarns. Blending is based on the measurement of major fiber characteristics and quantitatively proportioning and combining compatible properties in a judicious way to achieve the desired yarn properties. The choice of the blend's components needs careful consideration, both in terms of the kind of fibers to be used and their proportion in the blend so as to project their positive attributes to the maximum. Therefore, a thorough knowledge of the effect of the constituent fiber properties on the yarn properties is quite necessary. With a view to this, an attempt has been made in this review article to summarize some of the published work on the impact of different fiber properties on various rotor-spun yarn properties and on the processibility of cotton and man-made fibers in a rotor spinning system.

Review

According to Deussen [1], the ranking of fiber properties in order of decreasing importance for rotor spinning for the production of cotton yarns is: strength, fineness, length, and cleanliness (trash and dust content). But the same ranking for the production of man-made and blended yarns is friction, strength, fineness, and length. Although there might be different opinions on the order of the ranking of the fiber properties, in general, researchers in the yarn engineering sector have realized that among the measurable and immeasurable properties of textile fibers, strength, elongation, cleanliness, fineness, length, friction, crimp, and finish play major roles in determining the tenacity, evenness, imperfection, and hairiness of rotor-spun yarn. These influences are summarized below.

Fiber Strength and Elongation

Several researchers [2–6] have found a direct relation between fiber tenacity and rotor-spun cotton yarn tenacity.

Swiech [4] observed that statistically, the overall correlation coefficient between cotton yarn strength and fiber properties, namely fineness, micronaire, strength, staple length, dust content, and trash content, is 0.70, but that fiber strength alone is 0.59. Simpson and Murray [5] noticed that when a weaker cotton fiber is replaced by a stronger one, the rotor-spun yarn's strength is affected much more than its ring counterpart. Regarding this Faerber [6] observed that each additional cotton fiber's strength translates into 0.5 cN/tex in rotor yarn tenacity, provided the yarn twist always remains the same.

In the case of man-made yarns, Frau [7] noted that the advantage of high fiber strength is not so pronounced in rotor spinning as it is in ring spinning, although the situation is different for cotton fiber. The greater elongation of man-made fibers translates into higher yarn strength, higher yarn elongation, and fewer hairs (>3 mm) per metre [8]. A rather small effect of fiber elongation on rotor-spun yarn hairiness was found by Zhu and Ethridge [9].

Cleanliness of fiber

A debate exists among the researchers regarding the effect of trash and fine dust particles on rotor-spinning performance and yarn quality. Swiech [4], Ethridge et al. [10] did not find any significant effect from trash and dust content in the raw material on the count-strength product (CSP) of rotor-spun cotton yarn. On the contrary, Faerber, et al. [11] found an adverse effect, of trash and dust content in slivers during processing in a rotor spinning system. While explaining this effect they classified trash content in the sliver into three categories: large and heavy particles, small and light particles, and seed-coat fragments. The large and heavy particles usually do not create any problem in spinning owing to the high tangential acceleration that occurs at the combing zone of the opening roller; these are centrifuged away from the fiber mass into a trash disposal system. The low-density and small particles are difficult to remove, as the kinetic energy imparted by the acceleration force is often insufficient to dislodge them from the combing roller. But sometimes the action of the aerodynamic buoyancy flattens the trajectory which separates these particles out. But the buoyancy of large and light particles may become greater than the inertial force and gravity, and this will change the trajectory back towards the opening roller, where it may be engulfed by the rotating airflow and entrained with the suction air into the

rotor. This contamination leads to an increase in the unevenness of short-wave yarn and a reduction in yarn strength and elongation, and in some cases they can cause yarn breakage either by impeding twist propagation into the rotor groove or by causing a rapid increase in the spinning tension as the yarn is taken up from the rotor. Several researchers [12–14] have also mentioned that these embedded particles inside the rotor groove affect the yarn structure and that the yarn formation process becomes erratic, which causes the yarn to be irregular and weak. Faerber, et al. [11] reported that the seed coat fragments are completely unaffected by the trash separation process that and these produce frequent end-breaks as well as reduce the yarn's appearance value, which in turn reduces the optical quality of grey fabrics. They observed that apart from the residual trash content, the sliver also contains a certain proportion of fiber fragments. The longer fiber fragments bounded partially into the yarn will detach from it during subsequent passages in the form of disruptive fly and deposits, but the shorter fragments will be generally accumulated inside the groove, as these will not be bound up in the yarn and remain as disruptive deposits in the rotor groove. Faerber, et al. observed that the trash separation system of the rotor spinning machine is capable of a limited degree of dust separation, but most of the dust goes to the rotor groove. The microdust particles usually adhere to the fiber surface, whereas the fine and coarse dust particles lodge between the fibers. The quality of lodged dust particles inside the rotor groove is constant due to the self-cleaning action of the rotor. However, there will be a less noticeable, but continuous, impairment in the regularity of the yarn mass accompanied by a drop in the dynamometric yarn value when the rotor groove is filled around to a certain level by the dust particles. The dust accumulation in the rotor groove has proved critical in conjunction with the sticky substances (honeydew) that are quite common in cotton.

Fineness of fiber

Although a great deal of controversy exists regarding the appropriateness of the terminologies –gravimetric fineness and micronaire value – indicating the fineness of cotton fiber [16–18], several attempts have been made to analyse the importance of gravimetric fineness and micronaire value on the quality of rotor-spun yarn [4, 5, 9]. It has been observed that finer cotton fiber results in stronger yarn and that reduction in yarn strength because of poor fiber parallelisation in rotor yarns can be minimised by increasing the number of fibers in yarn cross-sections. [4, 5]. The correlation coefficients between yarn unevenness, fiber fineness, and micronaire value are positive at a low magnitude. Zhu and Ethridge [9] pointed out that an increase in micronaire value causes more hairiness in rotor-spun yarn. They reasoned that higher micronaire fibers will likely resist being wrapped onto yarn as they are more rigid.

While studying man-made fibers, Kaushik and Tyagi [19] observed that the breaking strength of polyester-viscose yarn decreases with increases in the denier of polyester fiber. This results from the low twist translation efficiency of the coarse fiber due to higher torsional rigidity. The breaking extension and unevenness decrease with decreases in the denier of polyester fiber. The yarns made from finer fibers are more nappy than those made from coarser fibers. This is because of lower resistance to the napping of finer fiber than coarser fiber. In other work with viscose fiber, Ghosh and Elam

[20] noticed higher end breakages during the processing of heavier denier fibers than finer fibers for a fixed fiber length and opening roller speed. In their study, yarn strength, elongation, hairiness, evenness, and imperfections are found at a higher rate with finer fibers than coarser ones. The yarn strength with finer fibers is due more to the presence of a greater number of fibers in the yarn's cross-section. It has been reported that more fibers in the yarn's cross-section resulting from the finer denier provide more opportunity for the fibers to be randomly and evenly distributed along the axis of the yarn, which in turn reduces the yarn's unevenness.

Length of fibers

The length of fibers remains a very controversial topic among researchers. Swiech [4] and Ethridge, et al. [10] have not observed any significant influence of staple length on the strength of rotor-spun cotton yarn. However, several researchers have observed this relation differently. Voughn and Rhodes [21] have reported that short fiber cotton yarn is stronger and evener and contains fewer thin places and naps than yarn produced from medium-length cotton fibers, although the latter produces yarns with better elongation. They observed a trash and length interaction, which is responsible for lesser yarn strength produced from longer fibers. Based on their observations, more trash particles accumulate in the collection box of a rotor spinning machine during the processing of medium staple yarn than short staple yarn, and the extraction of coarser trash particles by the air stream of the opening roller is easier than with finer particles. Finer particles trapped among the longer fibers are responsible for lowering the strength of yarn. Contrary to the findings of Voughn and Rhodes [21], however, Deussen [22] found that short fibers reduce yarn strength, increase yarn unevenness and imperfections, and lower the spinning performance. Poor length uniformity possesses a problem in the spinning of 100% cotton as it affects yarn evenness and spinning performance. While studying the effect of 50% span length on the properties of rotor-spun cotton yarn, Hunter and Gee [3] observed that a 50% increase in span length increases yarn tenacity, CSP and that the extension decreases the variability of mass and strength, hairiness, and imperfections. According to Zhu and Ethridge [9], the hairiness of rotor-spun yarn decreases with increases in fiber length and decreases in short fiber content.

Looney [23] observed that the staple length of polyester (1 to 1.5 inches) has little effect on end breaks and yarn strength, but greatly affects fiber damage, rotor deposits and yarn twists. He reported that fiber damage and the difference between theoretical and actual twists varies directly with staple length. The evenness of yarn is improved with a decrease in staple length from 1.5 to 1.25 inches, but that after that, it deteriorates. Salhotra, Tyagi, and Dhamija [24] observed a reduction in yarn tenacity with an increase in the staple length of viscose fiber. They reasoned that this is due to the higher twist loss involved in the spinning of longer fibers. According to Ghosh and Elam [20], longer viscose fiber produces more hairy yarn with fewer defects.

Several researchers have analysed the importance of wrapper fibers on the quality of rotor-spun yarns. Keller's study [25] is quite interesting in this respect. According to him, the yarns spun from long-staple fibers are belted so tightly that they look like thin places, although they actually have a greater mass per unit length because of the extra mass wrap-

ped around them and are so indicated by the Uster Evenness Tester. On the other hand the belts are so slack in short-staple yarns that they become loose and are moved along the yarn quite easily. These belts can create trouble during further processing. It has been observed that an increase in wrapper fibers results in a deterioration in yarn strength both in the case of long-staple and short-staple yarns. Looney [23] stated that the frequency of wrappers is proportional to the number of fibers per cross-section of the yarn, the staple length and the twisted length of the yarn on the rotor wall. In this regard, Klein [26] pointed out that fibers of greater length can result in advantages only insofar as the fibers can be well deposited in the rotor; the inadequacy of a rotor diameter for a given fiber length can deteriorate the spinning performance due to the poor deposition of fibers in the rotor groove.

Fiber Friction

A few investigations have been performed to determine the relation between friction and other physical properties of cotton and man-made fibers. According to Subramaniam, et al. [27], cotton fiber friction negatively correlates with a 2.5% span length and bundle strength, but positively correlates with micronaire value. In their study, the correlations between other cotton fiber characteristics, e.g., convolution angle, number of convolutions per cm, and maturity and fiber friction are not significant, although Lord [28] observed that fiber maturity and convolution frequency are related to fiber friction. Ghosh and Elam [20] have observed that an increase in staple length and a decrease in the denier of viscose rayon result in high fiber-to-fiber and fiber-to-metal friction. They have also observed that the type and level of finish affect the inter-fiber friction of viscose staple fiber. The application of a high cohesion finish results in more friction than the regular type of finish and an increase in the finish level decreases fiber friction. A similar observation has been made by Mavely [29]. Ghosh, et al. [30] noticed that the number of crimps per inch in polyester fiber positively correlates with fiber-to-fiber friction.

The role of fiber friction is a bit contradictory in rotor spinning as explained by Looney [23]. He has reported that the leading edge of fibers has a tendency to form a hook around the teeth of the opening roller during the extraction of fibers from the sliver due to the great difference in the speeds between the feed roller and opening roller. In order to prevent fiber breakage, the force imparted by the opening roller must exceed the resulting forces within the sliver. As a result of this, a differential motion will set up between the fiber and opening roller, which will result in the scrapping of the skin from the fiber's surface, thereby resulting in deposition or damaging the teeth or pins of the opening roller. Thus, the conditions and actions in the opening roller section imply low inter-fiber friction and high fiber-to-metal friction. But an entirely different set of conditions has been reported within the rotor. A twist backing up to the rotor wall from the yarn in the rotor tube provides cohesion to lift the fiber bundle from the rotor wall, which means high fiber-to-fiber cohesion and low fiber-to-metal friction will be advantageous as far as the rotor and tube are concerned. Deussen [31] has pointed out the impact of fiber friction on the processibility of cotton fibers in a rotor spinning system. According to him, cotton fibers can be rotor spun at higher speed than man-made fibers, because nature has endowed a mature cotton fiber with natural waxes and a convoluted, ribbon-like cross-section, which

together result in lower fiber-to-metal friction but good fiber-to-fiber cohesion. Mogahzy, et al. [32] performed an extensive study with forty-seven upland cottons to observe the effect of fiber friction on rotor-spun yarn quality. They measured the conventional frictional force, i.e., resistance to slippage under a certain normal pressure using the Auburn Beard Test, and the cohesion force which causes the fibers to stick or hold together at a contact point, even under a zero-applied load using the Rotor-ring Tester. They observed a positive correlation between the non-uniformity of yarn and conventional frictional force and a negative correlation between non-uniformity of yarn and a cohesion force. At the beginning of the spinning process, the fiber web obtained from carding is a very weak and fragile network and has a low density. The stability of such an assembly will largely depend on the presence of the cohesion force in it. That implies that the fiber cohesion force positively contributes to the formation of uniform yarns. The cohesion force forms a mechanical interlocking of the crimped fibers and causes fiber to stick together at the contact points. This can result in achieving a uniform distribution of fibers, which can assist in the production of a yarn having a minimum of irregularity. It was concluded that the relatively lower friction between fibrous assemblies should ease the processing and result in a good uniform spinning. The count-strength-product and yarn tenacity have a negative correlation with the maximum frictional force for rotor-spun yarn, which indicates that a lower frictional force should give the finished yarn with a higher strength. That is due to the higher yarn uniformity and less fiber damage during the spinning process, as a lower frictional force will generate lower friction action between the fibers. High cohesion force results in higher yarn strength due to the fact that yarn uniformity increases with an increasing fiber cohesion force. It has been observed that yarn elongation decreases with increasing fiber cohesion and friction force. The fiber cohesion force will resist the slippage between fibers during yarn breakage and results in a low elongation. As the frictional force increases, thin places or weak points in the yarn will increase, and the resulting yarn will be easy to break. Thus the elongation of the yarn has a tendency to decrease.

Fiber Crimp

While studying the importance of man-made fiber crimp on rotor spinning technology, Naik and Lopez-Amo [33] classified fiber crimp into three categories: macro crimp, micro crimp, and mixed macro-micro crimp. Macro crimp is characterised by high amplitude, and mixed macro-micro crimp has, in addition, a high frequency. Micro crimp is characterised by a low amplitude and high frequency. They observed that micro crimp does not give rise to erratic fiber motion during drafting, whereas according to Plonsker and Backer [34], fibers having a macro-crimp move in the drafting zone with an erratic, springy and pulsating motion. The macro-crimp in the fiber produces a bulky and compressible sliver. Tensioning this sliver axially during drafting will cause a reduction in the cross-sectional area. When these forces are released, the sliver again contracts. That gives rise to a considerable difference between the mechanical draft and the actual draft. Darden [38] observed that highly crimped fibers perform poorly in a rotor spinning system, because as they have greater resistance to extraction from the sliver by the opening roller, more fiber damage and rotor deposits take place. He

also stated that the erratic movement of the highly crimped fiber in the duct between the opening roller and rotor and poor distribution inside the rotor groove may be the reason for uneven yarns made from highly crimped fiber. Fibers with low a crimp level lead to higher yarn strength that twist easily into yarn, have fewer yarn defects, and a reduced number of ends down, but fibers with too low a crimp level or permanence cause poor card web cohesion, and the result is a poorly drawn sliver.

Regarding the durability of fiber crimp [35], Naik and Lopez-amo [33] have stated that crimp contraction is increased after processing because textured fibers tend to relax after undergoing stress-and-strain forces during processing and mechanical handling. In some cases they have observed a reduction in crimp contraction depending on the texturing condition. They recommend selecting polyester fiber in such a way that the fiber crimp should last till the carding and drawing process should remove most of it.

Fiber Finish

As pointed out by Darden [36], the reason behind the application of an antistatic agent as well as a lubricant on man-made fibers is to reduce the accumulation of static charges on the fiber surface during processing. But the level of application of the lubricant is crucial, as too high a lubricant level causes more opening roller wrap-ups, and too low a lubricant level causes static problems during carding and high rotor deposits at the time of spinning. He recommended using a lubricant level during the processing of polyester fiber in open-end spinning slightly lower than that normally required for ring spinning to improve the processibility of polyester fiber. Looney [23] has pointed out that a high lubricant finish is advantageous on the one hand as it reduces fiber damage in the opening roll section, but on the other hand, it adversely affects processibility due to lower fiber cohesion at the rotor wall. In the case of finer polyester fibers (1.5 denier), a greater number of fibers in a yarn cross-section overshadows the effect of fiber lubricity; hence, the rotor deposit is less without sacrificing the spinning performance. Gayler and Schueren [37] have noted that inadequate finishes lead to an insufficient opening of fibrous material and cause end breakages as the fiber tuft goes to the rotor groove. The rotor deposits which may arise from a fiber finish lead to slubby or imperfect yarn [38]. However, Landwehrkamp [39] has proved that the further addition of 0.05-0.1% of an effective anti-static agent improves possibility, whereas the accumulation of an electrostatic charge on the material and machine is a problem. Darden [38] has determined that the lubricants which reduce fiber-to-metal friction most significantly result in fewer rotor deposits. Ghosh and Elam [20] has reported that in the case of viscose fiber, a higher finish level and regular type finish produce less fiber-to-fiber friction than a lower level and high cohesion finish.

References

- [1] Deussen, H., "Rotor Spinning Technology," Schlafhorst Inc., USA, 1993, p. 31.
- [2] Ramey, H. H. Jr., Lawson, R., and Worley, S. Jr., *Textile Res. J.* 47, 685-691 (1977).
- [3] Hunter, L., and Gee, E., *Melland Textilberichte* 63, 407-411(1992).
- [4] Swiech, T., *Melland Textilberichte* 68, 874-877 (1987).
- [5] Simpson, J., and Murray, M. F., *Textile Res. J.* 48, 270-276 (1978).
- [6] Faerber, C., "Proceedings of the 22nd International Cotton Conference," Bremen, Germany, 1964, pp. 33-48.
- [7] Fray, M., "Open-End Raw-Yarn Material, Further Processing, EndUses," Rieter Publication, Winterthur, Switzerland, 1976.
- [8] Backe, E. E., "Proceedings of the 9th Annual Engineered Fiber Selection System Conference", 1996, pp. 1-13.
- [9] Zhu, R., and Ethridge, M. D., *Textile Res. J.* 67, 694-698 (1997).
- [10] Ethridge, M. D., Towery, J. D., and Hembree, J. F., *Textile Res. J.* 52, 35-44 (1982).
- [11] Faerber, C., Langheinrich, D., and Neuhaus, L., *Melland Textilberichte* 72, 259-263 (1991).
- [12] Locher, H., "Problems Presently Associated with Open-End Spinning and Future Aspects," Uster Publication, Switzerland, 1975.
- [13] Cripps, H., *Ciba-Geigy Review No.* 75 (1), 14 (1975).
- [14] Reike, I., *Melland International* 5, 278-282 (1999).
- [15] Deussen, H., "Rotor Spinning Technology," Schlafhorst Inc., USA, 1993, pp. 52-53.
- [16] Booth, J. E., "Principles of Textile Testing," Temple Press Books Ltd., London, 1964, p. 49.
- [17] Martindale, J. G., *J. Textile Inst.* 36, T35-T47 (1945).
- [18] Deussen, H., "Rotor Spinning Technology," Schlafhorst Inc., USA, 1993, p. 34.
- [19] Kaushik, R. C. D., and Tyagi, G. K., *Indian Journal of Fiber & Textile Research* 18, 110-115 (1993).
- [20] Ghosh, S., and Elam, E. A., *Textile Praxis International* 46, 301-303 (1991).
- [21] Vaughn, E. A., and Rhodes, J. A., *Textile World* 127, 75-77 (1977).
- [22] Deussen, H., *Textile Month*, 41-44 (1984).
- [23] Looney, F. S., *Textile World* 128, 40-45 (1978).
- [24] Salhotra, K. R., Tyagi, G. K., and Dhamija, S., *Indian Journal of Fiber & Textile Research* 24, 21-26 (1999).
- [25] Keller, H. A., *Textile Month*, 84-93 (1969).
- [26] Klein, W., "New Spinning Systems," The Textile Institute, Manchester, 1993, p. 27.
- [27] Subramaniam, V., Sreenivasan, K., and Pillay, K. P. R., *Indian Journal of Textile Research* 6, 9-15 & 16-21 (1981).
- [28] Lord, E., *J. Textile Inst.* 46, P41-P55 (1955).
- [29] Mavely, J., *Melland Textilberichte* 81, 304-310 (2000).
- [30] Ghosh, S., Rodgers, J. E., and Ortega, A. E., *Textile Res. J.* 62, 608-613 (1992).
- [31] Deussen, H., "Rotor Spinning Technology," Schlafhorst Inc., USA, 1993, p. 31.
- [32] El Mogahzy, Y. E., Broughton, R. M. Jr., and Guo, H., "Proceedings of 1st Beltwide Cotton Conference", 1998, pp. 719-722.
- [33] Naik, A., and Lopez-Amo, F., "Cotton in a Competitive World: 63rd Textile Institute Annual Conference," 1979, pp. 184-201.
- [34] Plonsker, H. R., and Backer, S., *Textile Res. J.* 37, 673-687 (1967).
- [35] Lawrence, C. A., and Chen, K. Z., *Textile Progress* 13, 55 (1984).
- [36] Darden, D. H., *Textile World* 130, 70-76 (1980).
- [37] Gayler, J., and Schueren, A., *Chemiefasern/Textil-Industrie* 27 & 79, 430-434, & 591-599 (1977).
- [38] Hunter, L., *Textile Progress* 10, 96 (1978).
- [39] Landwehrkamp, H., *Melland Textilberichte* 60, 825-829 (1979).

Received: July 2004

CHARAKTERISTIKY SUROVINY VZHLEDENÁ NA TECHNOLOGII ROTOROVÉHO SPŘÁDANÍ

Translation of Abstract:

Raw material characteristics vis-à-vis rotor spinning technology: A review

Tento článek shrnuje některé publikované práce o zpracovávání bavlněných a syntetických vláken a vlivu jejich vlastností na kvalitu rotorových přízí. Je hodnocen vliv pevnosti a tažnosti vláken, čistoty, jemnosti, délky, tření, navlnění a finálních úprav na pevnost, nestejnoměrnost, počet vad a chlupatost jednokomponentních a směsových rotorových přízí s ohledem na jejich zpracovatelnost.

VPLYV PIGMENTOV NA ŠTRUKTÚRU A VLASTNOSTI SYNTETICKÝCH VLÁKIEN

II. Stupeň disperzity pigmentov, povrchové interakcie a reologické vlastnosti zložiek

Hricová, M., Marcinčin, A.

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

1 Príprava koncentrovanej disperzie pigmentov

Pri doterajšom vývoji farebných koncentrátov i farbení vláken v hmote sa museli rešpektovať základné princípy disperzácie pigmentov vo vysokoviskóznych polymérnych taveninách pri príprave koncentrátov i vlákiens. Do požadovaného stupňa dispergovanej pigmenty vytvárajú podmienky pre dobrú spracovateľnosť polymérnej taveniny a vysokú farbiacu silu.

Termodynamické podmienky disperzácie pigmentov v tavenine polyméru sú determinované vzájomnými interakciami zložiek, spravidla pigmentu, nosiča a dispergátora. Reologické vlastnosti zložiek hrajú tiež významnú úlohu v disperzácií pigmentov a pri miešaní koncentrátu a základného polyméru, čo súvisí s kinetickými podmienkami procesov farbenia v hmote.

Výsledkom pôsobenia termodynamických i kinetických faktorov je disperzácia alebo aglomerácia pigmentových častíc, prípadne vznik flokúl pri nemiešateľnosti dispergátora s polymérnym nosičom. Disperzácia pigmentov v kvapalnom médiu môže byť chápána aj ako dezintegrácia aglomerátov na menšie častice - agregáty a primárne častice a ich simultánne zmáčanie médiom. Proces disperzácie pozostáva z niekolkých čiastkových procesov, ktoré sa navzájom prelínajú:

1. dezintegrácia („rozdrobovanie“ pigmentov, mletie, hnenie),
2. distribúcia (ich zmáčanie, rozdelenie v celej mase polyméru - homogenizácia)
3. stabilizácia častíc pigmentu [1, 2, 3].

Pri dezintegrácii pigmentov sa uplatňujú najmä mechanické sily. Za prítomnosti aditív prebieha rozpad aglomerátov na primárne častice aj v dôsledku fyzikálnych, resp. chemických interakcií.

Pri hnietení sa ako následok gradientu deformácie uplatňuje namáhanie spôsobené šmykovým napätiom, vznikajúcim v zariadení prúdením média, v ktorom sa tuhé čiastočky dispergujú. Podľa Newtona je šmykové napätie (τ) úmerné súčinu šmykovej rýchlosťi (γ) a viskozity (η):

$$\tau = \eta \cdot \gamma \quad (1)$$

To znamená, že strihové sily vyvolané šmykovým napätiom sú väčšie vtedy, keď je viskozita materiálu väčšia, príp. ak je vyššia šmyková rýchlosť. Viskoza polyméru sa zvyšuje s klesajúcim teplotou a so zvyšujúcim sa relatívnou molekulovou hmotnosťou polyméru.

V druhej fáze disperzácie sa zmáča povrch čiastočiek. Pri zmáčaní je veľmi dôležitou veličinou čas, za ktorý sa zmáča novovytvorený povrch, resp. prenikne zmáčadlo aj do pórov aglomerátov a v dôsledku toho sa urýchli rozpad aglomerá-

tov a skráti sa čas zmáčania celého povrchu primárnych čiastočiek, z ktorých je aglomerát vytvorený. Washburn odvodil vzťah pre prípad neúplného zmáčania, podľa ktorého čas t je funkciou fyzikálneho stavu pigmentu – tvaru a velkosti pórov, ako aj viskozity a zmáčateľnosti pigmentu polymérom:

$$t = \frac{k^2 l^2}{r} \cdot \frac{2\eta}{\gamma_L \cos \phi} \quad (2)$$

kde k – koeficient závisiaci od tvaru častic, l – dĺžka, r – polomer pórov, η – viskozita polyméru, γ_L – povrchové napätie polyméru za daných podmienok zmáčania, ϕ – uhol zmáčania pigmentu polymérom, $\gamma_L \cos \phi$ – zmáčacie napätie.

Aby nedochádzalo k spätnej aglomerácii primárnych čiastočiek musí byť tento čas čo najkratší a zmáčacie napätie čo najväčšie. Nároky na viskozitu prostredia z hľadiska zmáčania sú však v rozpore s nárokmi z hľadiska rozbíjania aglomerátov, preto je účelné voliť nosič pigmentu (polymér) so strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou (úroveň vosku), ktorého molekuly sú málo objemné a viac pohyblivé, a voliť nízku teplotu aby sa zvýšila viskozita [1]. Veľmi malá relatívna molekulová hmotnosť nosičov, napr. olejov rozpustných v polyméri, spôsobuje tvorbu flokúl, t.j. zhľuk čiastočiek pigmentov, ktoré sú ochudobnené o nosič a obalené polymérom, čo sa prejavuje ako nepriaznivý koloristický defekt [4].

Ďalší spôsob vytvorenia vhodných termodynamických i kinetických podmienok pri disperzácií pigmentov je založený na aplikácii dispergátorov, ktoré sa musia pridávať spravidla vo väčších koncentráciach, ako je to bežné pri povrchovo aktívnych látkach v kvapalných disperziach. Koncentrácia dispergátora v koncentrante je približne polovičná ako je koncentrácia pigmentu [5, 6]. Ako dispergátory sa osvedčili kvapalné alebo nízkotuhúce látky s antistatickými vlastnosťami. Pigmenty sa v úplne nevodivom prostredí nabijajú a môžu vytvárať ľahko dispergovateľné aglomeráty.

Ďalší rozpad aglomerátov nastáva, keď sa pigment najprv zmáča dispergátorom, teda nechá sa prestúpiť zmáčadlom a až potom sa hniete. Skúsenosti z praxe potvrdzujú, že tento spôsob je vhodný ak je nosičom práškový polymér [1]. Kvapalný dispergátor sa v miešačke najskôr nanesie na práškový polymér a potom po pridaní pigmentu prebieha na veľkom povrchu práškového polyméru účinné zmáčanie a prestúpenie pórov aglomerátov pigmentu zmáčadlom. Rýchlosť zmáčania závisí od vlastností pigmentu, hlavne od velkosti povrchovej energie a tvaru pórov. Výhodná je najmä tzv. kyprá štruktúra s plochými a veľkými otvormi v aglomerátoch.

Druhou fázou disperzácie je homogenizácia pigmentu v celej hmote polyméru (nosiča). Vzhľadom na veľkosť čias-

točiek a vysokú viskozitu polyméru sa pri homogenizácii difúzne procesy neuplatnia, a taktiež nepriehádza do úvahy ani turbulentné prúdenie (Reynoldsovo číslo < 1). Rozdelenie pigmentu v hmote polyméru sa uskutočňuje teda v podmienkach laminárneho toku polyméru. Vysoký homogenizačný efekt sa dosahuje použitím dvojzávitkových extrúderov. Homogenizácia je veľmi dôležitá, pretože aj od nej závisí sýtosť vyfarbenia (využitelnosť pigmentov) a taktiež spracovateľnosť vyfarbeného polyméru.

Poslednou fázou dispergácie je stabilizácia disperzie. Pri dispergácii pigmentov v polyméroch plní funkciu stabilizátora disperzie dispergačné aditívum. Pri nízkych teplotách sa stupeň disperzie pigmentu vo vláknoch mení len zanedbatelne v dôsledku vysokej viskozity polyméru. Stabilizácia je potrebná najmä pri tekutých disperziach, kde pri nedostatočnej koncentrácií pigmentu dochádza k sedimentácii pigmentových čiastočiek vplyvom ich vyšej hustoty. V takýchto prípadoch sa používajú rôzne zahustovačky, ktoré zvyšujú viskozitu a stabilitu pásť [7].

2 Stupeň disperzity pigmentov v polymérnom médiu

Stupeň disperzity pigmentov vo vláknoch sa môže stanoviť priamou alebo nepriamou metódou. Ako priame metódy sa najčastejšie používajú mikroskopické metódy v spojení s obrazovou analýzou [8, 9, 10], infračervená spektroskopia [11], alebo najnovšie metódy skenujúcej elektrónovej mikroskopie s fluorescenciou X lúčov v kombinácii s digitálnou obrazovou analýzou [12].

Pri priamych metódach sa stupeň disperzity pigmentu vyjadruje priemernou hodnotou priemeru častic, merným povrchom častic, priemernou vzdialenosťou častic alebo distribučnou krivkou týchto veličín.

Problematika anizotrópie pigmentov a jej vplyv na koloristické vlastnosti pigmentov (napr. krycia schopnosť, brilancia, stálosť, stupeň rozloženia pigmentu v matrici atď.) bola pravýkrát študovaná až v r. 1984 [13, 14]. Pre objektívne hodnotenia stupňa disperzity pigmentov v koncentrátoch a hotových vláknoch sa aplikovala metóda analýzy obrazu. Na základe výsledkov bolo možné konštatovať, že metóda mikroskopického hodnotenia distribúcie veľkosti častic pigmentov v hmote vlákna využitím obrazovej analýzy je vhodným prostriedkom pri riešení problematiky dispergácie pigmentov v polyméroch a vláknoch [10].

Infračervená spektroskopia je založená na získavaní informácií o absorpcích alebo reflexných vlastnostiach látok v infračervenom rozsahu vlnočtov. V práci sa pomocou infračervených spektier hodnotili polypropylénové vlákna farbené v hmote z hladiska celkovej kryštality, relatívneho obsahu pigmentov, ako aj rovnomernosti rozloženia ich častic v hmote vlákien [11]. Na základe získaných experimentálnych výsledkov sa konštatuje, že medzi príčiny rozdielnych farebných odťieňov sledovaných vzoriek vlákien patri kolísanie celkového množstva pigmentov a stupeň rovnomernosti rozloženia ich častic v hmote vlákien.

Na hodnotenie stupňa disperzity pigmentových častic je možné využiť aj koloristické metódy založené na spektrálnom stanovení stupňa disperzity – metóda UK [15]. Z hladiska exaktnosti pre hodnotenie disperzity najviac vyhovuje metóda stanovenia škodlivej plochy „ P_s “ [16]. Jedná sa o matematické vyjadrenie percentuálneho zastúpenia častic, aglomerátov a agregátov väčších ako 5 nm na základe mikroskopického hodnotenia.

V práci p. M. Nečasa a kol. [17] sa hodnotili povrchové

charakteristiky pigmentov pred dispergáciou. Merný povrch pigmentov sa stanovil na základe adsorpčných BET izoteriem a na meranie veľkosti častic pigmentov sa použila elektrónová mikroskopia a sedimentačná analýza. Parameter disperzity bol na základe distribučnej funkcie v logaritmických súradničiach vyjadrený ako priemerná veľkosť častic a koeficient polydisperzity.

Vyjadrenie stupňa disperzity pigmentov využitím nepriamych metód je zaujímavé hlavne preto, že tieto veličiny sú často spojené so spracovateľskými vlastnosťami pigmentov a koncentrátov a tiež s koloristickými vlastnosťami vláken. Nepriame metódy sa tiež vyznačujú veľkou citlivosťou. Na nepriame vyjadrenie stupňa disperzity pigmentov sa využívajú hlavne reologické merania [9], metóda filtrovateľnosti [17, 18] a merania farebné sily pigmentov vo vláknoch.

V práci [19] sa optimalizovali podmienky prípravy farebných koncentrátov v polypropylénových vláknoch, skúmali sa termodynamické a kinetické parametre a ich úmernosť k filtrovateľnosti koncentrátu, dispergovateľnosti pigmentu a jeho farebnej sile v polypropylénových vláknoch.

Niekteré práce skutočne potvrdzujú priamoúmernú závislosť medzi spracovateľskými vlastnosťami farebných koncentrovaných disperzii (filtrovateľnosťou) a stupňom disperzity v polypropylénových vláknoch, resp. priamo s farebnou silou pigmentov [20, 21]. V literatúre sú však zaznamenané tiež experimentálne výsledky, ktoré nie sú v súlade s touto úmernosťou [22].

Relatívnu farebnú silu (RFS) môžeme vyjadriť pomocou Kubelka – Munkovej rovnice [23]:

$$RFS = [(K/S')_{\text{vzory}} / (K/S)_{\text{standard}}] \cdot 100 \quad (3)$$

kde K je absorpcný koeficient a S je rozptylový koeficient.

V prácach [24, 25] sa našla priama úmera medzi RFS_R pigmentovaných vláken stanovenej na základe remisných meraní a analogickou relatívnu farebnou silou stanovenou transmisnými meraniami RFS_A po rozpustení vyfarbených polypropylénových vláken v xyléne pri teplotách nad 100°C.

Okrem termodynamických podmienok sú pre proces farbenia v hmote dôležité tiež kinetické parametre dispergácie pigmentov. Pre kinetiku dispergácie pigmentov boli navrhnuté kinetické modely, ktorími možno zmenu stupňa kinetiky disperzity pigmentov vyjadriť kvantitatívne nepriamo pomocou relatívnej farebnej sily disperzie alebo vlákna [26]. Závislosť je exponenciálna, pričom exponentom je súčin rýchlosťnej konštanty a času dispergácie. Tento priebeh dispergácie bol potvrdený aj pri dispergácii pigmentov určených pre polypropylén v rozdielnych médiach [25].

Významný vplyv kinetiky fyzikálnych procesov, ktoré sú spojené s prípravou koncentrátu spočíva vo vysokej viskozite systému a nerovnováhe pri zmáčaní a adsorpcii pri tvorbe povrchových vrstiev na pevných časticach. To má za následok, že pre získanie technologickej aplikovateľného systému sa musí zachovať optimálna následnosť základných operácií, napríklad zmáčanie práškového polyméru dispergátorom musí predchádzať pridaniu pigmentu k zmesi a pod. [27].

2.1 Povrchové interakcie v procese farbenia v hmote

Proces dispergácie a homogenizácie pigmentov pri príprave polypropylénových vláken farbených v hmote poukázal na nevyhnutnosť použitia dispergačných aditív. Bez týchto látok by pigmenty v hmote polyméru vytvárali nezmáčané aglomeráty, čím by sa spracovateľnosť koncentrátov pre farbenie vláken stala nevyhovujúcou.

V práci [28] sa hodnotili vlastnosti polyglykolov a ich vhodnosť pre aplikáciu v procese farbenia polypropylénových vláken v hmote. Zo získaných výsledkov je možné konštatovať, že polyetylénglykoly v dôsledku vysokej hodnoty polárnej zložky povrchového napäcia nezmáčajú dokonale mälo polárne organické pigmenty používané pre farbenie polypropylénových vláken v hmote. Taktiež ich znášanlivosť s nepolárnym polypropylénom je nízka, v dôsledku čoho je využitie farbiacich vlastností pigmentov v procese farbenia nevyhovujúce a získané farebné tóny sú kalné. Polypropylénglykoly, ako látky menej polárne sú s polypropylénom dobre znášanlivé a taktiež lepšie zmáčajú povrch pigmentov, výsledkom čoho je vysoký stupeň využitia farbiacej sily pigmentov a získanie brilantného vyfarbenia finálneho vlákna. Svojou účinnosťou sa medzi tieto hranicné homopolyméry radia kopolymeráty etylénoxidu a propylénoxidu, ktoré boli zavedené do výroby farebných koncentrátov, aby nahradili dovtedy používané polyetylénglykoly.

Experimentálne sa overil tiež účinok niektorých oligomérnych aditív, zlúčenín ktoré boli základom pre výrobu povrchovoaktívnych látok pre nevodné prostredia a zistil sa pozitívny vplyv najmä polyoxyetylénglykolu a polyoxypropylénglykolu, v kombinácii s niektorými tepelnými stabilizátormi ako Antioxidant 6 (tri-p-etylfenylfosfit) [29, 30]. Tieto látky vzhľadom na svoju nízku prchavosť a tepelnú stabilitu pri teplotách tavenia a zvláčnovania polypropylénových vláken sa používali ako prvé dispergátory pre polypropylénové vlákna. Spracovateľnosť týchto koncentrátov nebola vždy vyhovujúca a organické pigmenty sa nachádzali vo vláknach vo forme aglomerátov a tiež flokúl, ktoré sa vytvárali interakciami s dispergátorom.

2.2 Reologické a spracovateľské vlastnosti farebných disperzií

Štúdium reologických vlastností farebných disperzií pevných častíc v polyméroch umožňuje okrem poznania tokových vlastností tiež získať informácie o vzájomných interakciách pevných častíc s kvapalnou fázou najmä z hľadiska tvorby medznej vrstvy, ďalej informácie o tvaru častíc a agregátov a o tvorbe nestálych štruktúr v disperzii.

Najčastejšie používané analytickej výjadrenie vzťahu medzi šmykovým napätiom a šmykovou rýchlosťou bolo formulované Ostwaldom a Waeleom:

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (4)$$

respektive pre disperzie môžeme písat:

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma^n \quad (5)$$

kde τ – šmykové napätie, γ – šmyková rýchlosť, k , n – koeficienty.

Koeficient n výjadruje odchýlku od newtonovského toku. Ak je $n < 1$ je tok pseudoplastický, ak je $n > 1$ je tok dilatantný.

Koncentrované disperzie majú zložitejší charakter toku v závislosti od šmykového napäcia. Reologická krivka v dostatočne širokom rozsahu šmykových veličín predstavuje často súhrn všetkých základných typov toku: newtonovského, pseudoplastického a dilatantného.

Závislosť viskozity disperzie od koncentrácie tuhých častíc pre newtonovský tok popísal Einstein jednoduchým empirickým vzťahom:

$$\eta = \eta_0 (1 + k_E c) \quad (6)$$

kde η , η_0 – viskozita zmesi, resp. disperzného prostredia, c –

objemový zlomok dispergovanej pevnej látky, k_E – Einsteinov tvarový koeficient (pre guľové časticie $k_E = 2,5$) [31]. Tento rastie so zväčšovaním asymetrie častic a to priamo úmerne s podielom dlhej a krátkej poloosi. Pri vyšších podieloch sa závislosť mení na kvadratickú. Jeho hodnota závisí tiež od stupňa agregácie a orientácie častic za toku [32]. Einsteinova rovnica platí len pre disperzie s časticami blízkymi guľovitému tvaru a pri nízkych koncentráciách.

Casson [33] definoval vzťah medzi viskozitu disperzie a objemovým zlomkom dispergovanej látky vyjadrený empirickou rovnicou:

$$\eta = \eta_0 \frac{(1 - \alpha c)}{(1 - 1,75 \alpha c)^2} \quad (7)$$

kde α – materiálový parameter definovaný ako pomer účinného hydrodynamického objemu dispergovanej látky a jeho skutočného objemu. Pri veľmi malých hodnotách c a pri $\alpha = 1$, čo platí u veľmi zriedených disperzií guľovitých vzájomne sa nepriťahujúcich častic, sa Cassonová rovnica redukuje na Einsteinovu. Parameter α je väčší ako 1 v prípade agregátov nepravidelného tvaru a pri vzniku štruktúr obsahujúcich nepohyblivú, t. j. v štruktúrach uzavretú kvapalinu. Parameter α , resp. $1/\alpha$, je mierou stability štruktúr pri daných podmienkach, t. j. pri určitem šmykovom napätií τ a pri určitem objemovom zlomku tuhej látky v disperzii. Závislosť $1/\alpha$ na súčine $\tau \cdot c$ charakterizuje celý systém z hľadiska stability sekundárnych štruktúr, čo umožňuje posudzovať napríklad vplyv meniaceho sa prostredia, vplyv stupňa dispergácie pigmentov atď. Teoretický výklad Cassonom popísaných súvislostí zatiaľ nebol predložený, ich praktický význam je však jašný [34].

Všeobecnejšiu rovinu na popis závislosti relatívnej viskozity a objemového zlomku dispergovanej tuhej látky navrhoval Mooney:

$$\ln \eta / \eta_0 = \frac{k_E c}{1 - c/c_m} \quad (8)$$

kde koeficient c_m je definovaný nasledovne [35]:

$$c_m = \text{skutočný objem tuhých častíc}/\text{objem tuhých častíc v disperzii} \quad (9)$$

Ak dochádza v disperzii k vzniku agregátov a aglomerátov tuhých častíc hodnota Einsteinového koeficientu rastie najmä z dôvodu zdanlivého zvýšenia objemového zlomku pevných častíc o podiel kvapalnej zložky uzavretej vo vznikajúcich aglomerátoch.

Reálne disperzné systémy obsahujúce tuhé časticie sa vo väčšine prípadov chovajú ako nenewtonovské kvapaliny. V týchto systémoch je viskozita závislá od šmykových veličín, pričom sa ďalej môže meniť ešte v dôsledku rozbijania aglomerátov a agregátov tuhých častíc [36].

Väčšinu disperzií s pseudoplastickým tokom veľmi dobre popisuje empirická Crossová rovnica [37, 38]:

$$\eta = \eta_0 + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + k \gamma^m} \quad (10)$$

Empirické koeficienty k a m sú funkciou rozmerov a tvaru aglomerátov a môžu byť tiež funkciou miery ich rozpadu za toku. Typické hodnoty pre m sú $1/2$ a $2/3$.

Niekterí autori [39, 40] poukázali na to, že pri vysokom šmykovom napätií dochádza k rozbitiu väčšiny aglomerátov a že viskozita disperzie je len funkciou koncentrácie a tvaru

častíc. Pre stanovenie viskozity pri nekonečnom šmykovom napäti sa často používa vzťah:

$$\log \eta = \log \eta_\infty - k' \cdot \tau^{-1} \quad (11)$$

ktorý vo väčšine prípadov predstavuje priamkovú závislosť log h od τ^{-1} . Jej extrapoláciou na $\tau^{-1} = 0$ získame hodnotu $\log \eta_\infty$.

2.3 Miešateľnosť farebných koncentrátov a polymérov

Miešateľnosť farebných koncentrátov s polymérom sa môže pri určitom zjednodušení vyjadriť vzťahmi, ktoré sú určené pre binárne zmesi polymérov aj napriek tomu, že koncentrát je viacložková zmes. Teoreticky môžeme farebný koncentrát a polymér považovať za individuálne komponenty v procese farbenia.

Dôležitým faktorom pri zmiešavaní koncentrátu (aditívum) s polymérom je ich vzájomná miešateľnosť. Z hľadiska miešateľnosti aditív s polymérom môže dôjsť k týmto prípadom:

Aditíva sú s polymérom miešateľné. V takomto prípade sa dosahuje až molekulové premiešanie aditíva s polymérom, čo je výhodné ak účinnosť aditíva je založená na vzájomnej interakcii s polymérom alebo je jednoznačne funkciou stupňa disperzity aditíva

Aditíva sú s polymérom nemiešateľné. Po zamiešaní vznikajú tzv. kompozity, ktoré sa vyznačujú dvoma fázami (napr. zmesi semikryštalických polymérov). Takéto systémy sú výhodné, ak je pôsobenie aditív založené na individuálnych fyzikálnych vlastnostiach zložiek.

Miešateľnosť aditív a polymérov je obmedzená. Aditíva sa zmiešavajú s polymérom len čiastočne a v systéme sú prítomné dve fázy. Tento spôsob premiešania je výhodný, ak sa pôsobenie aditív uskutočňuje na fázovom rozhraní [1].

Väčšina polymérnych dvojíc, ktoré sa zmesujú pri príprave zmesných vláken vykazujú nedostatočnú miešateľnosť i kompatibilitu [41]. Ich znášanlivosť i miešateľnosť sa môže zlepšiť použitím aditív – kompatibilizátorov.

Z termodynamického hľadiska všeobecne môžeme správanie dvoch polymérov pri ich zmiešavaní popísať Flory-Hugginsovým termodynamickým modelom. Tento model je založený na tom, že zmiešavanie dvoch polymérov je spojené so zmenou Gibbsovej voľnej energie:

$$\Delta G_M = G_{AB} - (G_A + G_B) \quad (12)$$

kde ΔG_M – Gibbsová voľná energia zmiešavania, G_A , G_B , G_{AB} – Gibbsové voľné energie komponentov A a B v separovanom stave, resp. v ich zmiešanom stave.

Dva polyméry sú miešateľné pri určitých koncentráciách, pre ktoré sú splnené súčasne dve nerovnice:

$$\Delta G_M < 0 \quad (13)$$

$$\delta_2 \Delta G_M / \delta \varphi_1 > 0 \quad (14)$$

kde φ_1 – objemový zlomok polyméru 1.

Flory-Hugginsová teória reprezentuje Gibbsovú voľnú energiu zmiešania izotermického dejá ako sumu dvoch príspvkov, ktoré opisujú dva hlavné aspekty zmiešavania – entalpickej a entrópickej:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (15)$$

kde ΔH_M – entalpia zmiešavania, ΔS_M – entrópia zmiešavania, T – teplota.

K splneniu podmienky 13 a tým k vzájomnej miešateľnosti zložiek prispieva kladná hodnota entrópie zmiešavania a záporná hodnota entalpie zmiešavania. Vplyvom vysokej molekulovej hmotnosti máva u polymérov entropický člen len malé kladné hodnoty [42] a preto o miešateľnosti polymérov rozhoduje predovšetkým entalpia miešania. Jej veľkosť je závislá na energetických zmenách spojených so vznikom kontaktov polymérnych segmentov pri zmiešavaní [43].

Zo štruktúrne termodynamického hľadiska je podmienkou miešateľnosti jednofázová štruktúra zmesí. U nemiešateľných polymérov sú prítomné aspoň dve fázy. Za podmienku existencie fázy sa považuje prítomnosť medzifázového rozhrania oddelujúceho obidve fázy, pričom vlastnosti fáz sa uplatňujú samostatne. Ak fázu tvoria veľmi malé časticie, sú ich vlastnosti silno závislé na ich veľkosti, teda na počte molekúl z ktorých sú tvorené [44]. Je to hľavne preto, že vplyv molekúl v okrajových vrstvách prevažuje nad vplyvom molekúl vo vnútri fázy. Je známe, že stabilita ultrajemných disperzii nie je veľká, keďže pre svoj veľký povrch majú časticie vysokú povrchovú energiu a taktiež snahu asociovať do väčších celkov [45]. Za minimálnu veľkosť stabilných častic fázy sa berie hodnota 1 nm [46].

Bolo navrhnutých niekoľko koncepcii na odhad vzájomnej miešateľnosti polymérnych zložiek [47]. Jedna z nich je založená na stanovení parametra miešateľnosti MP (miscibility parameter). Na výpočet MP môže byť použitý parameter rozpustnosti δ komponentov A a B:

$$MP = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (16)$$

pričom δ zahŕňa príspevky disperzných δ_d , polárnych δ_p a vodíkových δ_v interakcií.

Oblasť miešateľnosti korešpondovala s hodnotou parametra miešateľnosti približne 0,1.

Technologická znášanlivosť môže byť vyjadrená pomocou odchýlky nejakých experimentálne vyhodnotených parametrov od aditívnej hodnoty. Okoroafor, Willemaire a Agassant odvodili symetrické zmiešavacie pravidlo pre viskozitu dvoch nemiešateľných zložiek [48]. Pravidlo predpokladá pozitívnu odchýlku pre zmes s viskozitou disperznej fázy (η_d) väčšou ako u polymérnej matrice (η_m) a oveľa väčšou viskozitu medzifázovej vrstvy (η_j) oproti polymérnym zložkám. Negatívna odchýlka sa predpokladá ak medzifáza má oveľa nižšiu viskozitu ako obidve zložky v zmesi. Medzifáza vzrastá s časom miešania. Sila medzifázovej vrstvy a viskozita závisí hľavne od adhezívnej väzby. Šmykové napätie (šmyková rýchlosť) a viskozita zložiek v procese zmiešavania vplývajú na makroštruktúru orientovaných vláken pripravených z polymérnych zmesí.

Viskozitu dispergovanej fázy a polymérnej matrice určuje kinetika zmiešavania. Ak viskozita dispergovanej fázy h_d vysoko prevyšuje viskozitu polymérneho média η_m deformácia dispergovaných častic je malá. V opačnom prípade pri vyššej viskozite polymérnej matrice sú deformáčne podmienky pre časticu dispergovanej fázy oveľa výhodnejšie [49]. Podľa trojvrstvového modelu môžeme šmykové napätie τ v druhej vrstve napr. v dispergovanej fáze, ak prvú a tretiu vrstvu reprezentuje polymérna matrica, odvodiť podľa vzťahu:

$$\tau = \eta_1 \dot{\gamma}_1 = \eta_2 \dot{\gamma}_2 = \eta_3 \dot{\gamma}_3 \quad (17)$$

kde $\dot{\gamma}_i$ je šmyková rýchlosť vo vrstve 1, 2, 3 a

$$\dot{\gamma}_2 = (v/H)[(H - 2h)/H + (2h/H)\eta_2/\eta_1]^{-1} \quad (18)$$

kde H – vzdialenosť okrajov prvej a tretej vrstvy, h – hrúbka prvej vrstvy (zhodná s treťou vrstvou), v – rýchlosť vrchných okrajov (rýchlosť dolných okrajov = 0)

Ak je viskozita dispergovanej fázy oveľa väčšia ako viskozita matrice, potom η_2/η_1 má vysokú hodnotu a $\dot{\gamma}_2 \rightarrow 0$, čiže podmienky zmiešavacieho procesu nie sú vyhovujúce. V opačnom prípade, ak je viskozita matrice vyššia ako viskozita dispergovanej zložky, potom sa maximum šmykovej rýchlosťi vypočíta podľa vzťahu:

$$\dot{\gamma}_2 = v/(H - 2h) \quad (19)$$

a podmienky pre deformáciu dispergovaných častic sú oveľa výhodnejšie.

Vzhľadom na to, že pre farbenie vlákien je nosičom pigmentu v koncentráte polymér identický s farbeným polymérom, miešateľnosť týchto zložiek môžu ovplyvniť najmä adhézne a kohézne väzby polymérneho nosiča pigmentu a dispergátora. Distribúcia a rovnomernosť pigmentu vo vláknoch môže významne ovplyvniť kompatibilitu a miešateľnosť koncentrovaných disperzií so základným polymérom a následne tiež štruktúru i geometrickú nerovnomernosť vlákien, ktorá sa prejaví v priereze vlákien a v mechanických vlastnostiach [50, 51].

Týmito problémami sa zaoberali vo viacerých práciach a boli zistené zaujímavé závislosti. V týchto práciach sa študovali reologické vlastnosti koncentrátov a polymérov (viskozita, odskok od newtonovského toku, počiatočné napätie, tvarový a aglomeračný koeficient) a stanovila sa tiež ich filtrovatelnosť za určitých podmienok. Vlákna farbené v hmote sa hodnotili z hľadiska geometrickej (prierez) a štruktúrnej nerovnomernosti (pevnosť, ľahkosť a ich rozptyl).

Boli dokázané nasledujúce závislosti [52–57]:

- významný vplyv kinetiky miešania na nerovnomernosť vlákien farbených v hmote
- priamoúmerná závislosť medzi filtrovatelnosťou a viskozitou koncentrátov bez ohľadu na koncentráciu pigmentu
- priamoúmerná závislosť medzi geometrickou nerovnomernosťou PET vlákien a filtrovatelnosťou PET koncentrátov používaných na vyfarbenie týchto vlákien
- závislosť medzi nerovnomernosťou vlákien a tvarovým a aglomeračným koeficientom
- nepriamoúmerná závislosť pevnosti a ľahkosťi nedílzených vlákien od geometrickej nerovnomernosti vlákien charakterizovanej rozptylom priemeru týchto vlákien.

Na základe týchto výsledkov a z nich odvodencích záverov možno formulovať optimálne zloženie koncentrátov vo vzťahu k ich spracovateľnosti vo výrobnom procese.

3 Technológia farbenia v hmote

Technológia farbenia v hmote sa vyvíjala viac menej pre polypropylénové vlákna, avšak v súčasnosti sa úspešne používa aj pre ďalšie typy vlákien, najmä polyamidové a polyesterové. Bolo vypracovaných niekolko postupov farbenia vlákien v hmote, ktoré viac menej zodpovedajú požiadavkám kladeným na tieto procesy. Najväčší dôraz sa kladie predovšetkým na kvalitu dispergácie, na farebný sortiment, a silu vyfarbenia, ďalej na náročnosť podmienok na výrobných zariadeniach a v nemalej miere aj na ekonomickú a energetickú výhodnosť postupov.

V súčasnosti sa na farbenie chemických vlákien v hmote používa niekolko postupov.

Najjednoduchším spôsobom farbenia v hmote je poprásenie

nie granulátu polyméru pigmentami vo vhodnej miešačke. Pri tomto spôsobe sa na povrchu granulátu polyméru zachytí len malé množstvo pigmentu a pri ďalšom spracovaní sa vyžaduje zariadenie, v ktorom pri tavení dochádza k dostačujúcemu premiešavaniu taveniny. Preto sa tento postup v minulosti používal len pre menej náročné farbenie na svetlejšie odtiene. Avšak postupným vývojom sa dospelo k určitým zlepšeniam a v súčasnosti sa tento postup používa aj na náročné výrobky. Na zachytenie pigmentu na povrchu granulátu sa používajú pojidlá, obvykle s dispergačným účinkom. Pre polyolefíny sa používa dioktylsulfonataran sodný v kombinácii s benzoanom sodným ako nukleačný činidlom, ďalej s minerálnym olejom a steáranom vápenatým ako kízadlom a neutralizátorom kyselín. Pre polyamidy sú vhodné vysokomolekulové polyetylénglykoly, resp. iné nízkotavitelné antistatické alebo dispergačné činidlá [58]. Sýte odtiene vlákien a folíi sa dosiahnu poprásením tzv. preddispergovánimi pigmentami alebo tuhými pastami s nosičom na báze nižšie tavitelých polymérov alebo jednoduchších zlúčenín. Tým sa zabráni, na rozdiel od predchádzajúcich spôsobov farbenia, vzniku aglomerátov pigmentov a tým aj defektom vyfarbenia. Pri používaní disperzií alebo nízkotavitiacich pojív sa na miešanie používa dvojica miešačiek, pričom jedna je s ohrevom a druhá s chladením. V prvej miešačke dochádza k rozotretiu disperzie na povrchu granulátu a v druhej dochádza k stuhnutiu tohto pigmentového obalu, čím sa výrazne zjednoduší manipulácia so zafarbeným materiálom.

Niektoré polymery (napr. PA, PES) možno farbiť v hmote aj bez prídavku pojív. Pri určitých podmienkach sa dosiahne migrácia farbiva do povrchových vrstiev granulátu polyméru, napr. použitím rotačných sušiarí, kde je nižšia teplota ako teplota tavenia polyméru [59], ale pri ktorej prebieha difúzia farbiva do polyméru. Ďalšou možnosťou je použitie rýchlomiešačiek, v ktorých v dôsledku nárazov granulátu na seba alebo na steny miešačky dochádza k premene kinetickej energie na tepelnú, čím vzniká miestne prehriatie povrchu granulátu, čo umožní migráciu farbív do polyméru [60]. Farbenie je skončené vtedy, keď granulát nadobudne vysoký lesk. Sýtosť farieb závisí od veľkosti granulátu polyméru, čím má granulát väčší povrch, tým sú odtiene sýtejšie. Okrem toho sa pri farbení v rýchlomiešačkách vyžaduje šošovkový granulát bez hrán, pretože obrusovaním týchto hrán vzniká prach, ktorý viaže velké množstvo farbiva a tým spôsobuje defekty pri zafarbení a problémy pri spracovaní. Toto je tzv. *suchý spôsob farbenia* vlákien, folíi a plastických látok.

Za farbenie v hmote sa považuje aj *povrchové farbenie granulátu za mokra u polymérov*, ktoré možno povrchovo farbiť, napr. polyamidy. Farbenie prebieha v extrakčnom zariadení, v ktorom sa v prvej fáze vyperie monomér a v druhej fáze sa polymér zafarbi. Na svetlejšie odtiene a nenáročné aplikácie sa polymér farbi už pri granulácii v chladiacom kúpeli, kde sa namiesto vody používa roztok farbiva.

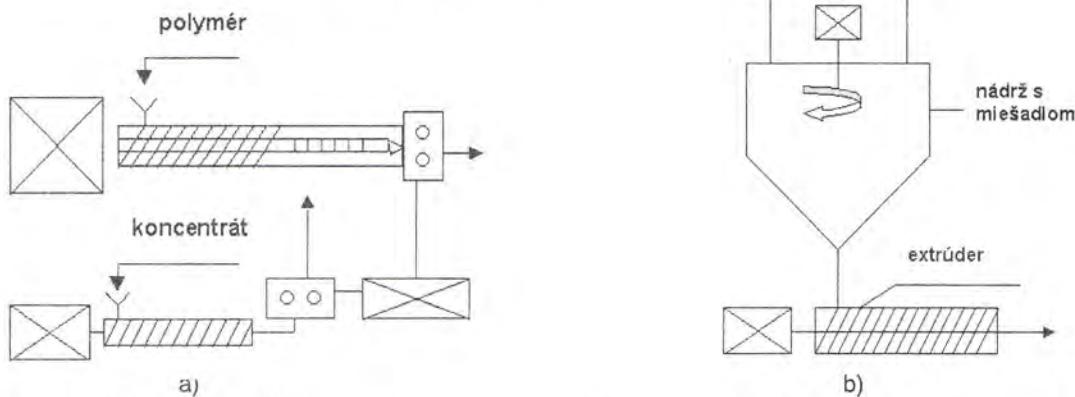
Najstarším spôsobom farbenia v hmote aj pre náročné aplikácie je *farbenie v priebehu polykondenzácie*, ktorá prebieha pomaly a možno ju kontrolovať. Pigmenty dispergované v monoméri sa pridávajú pred polykondenzáciou alebo počas jej priebehu. Pigmenty sú dlhý čas vystavené vysokým teplotám, takže musia byť tepelne stabilné, inernté a nesmú ovplyvňovať priebeh polykondenzácie. Prechod z jedného odtienia na druhý je pri kontinuálnej výrobe z hľadiska čistenia strojového zariadenia veľmi nákladný. Tento spôsob sa používa na farbenie len málo odtieňov vlákien, hlavne na čierne a bielo (matovanie), prípadne sa používa na farbenie plastov masovej výroby, väčšinou anorganickými pigmentmi, prípadne termostabilnými organickými pigmentami [61].

Pre kontinuálne i diskontinuálne výroby je najvhodnejšie farbenie vysokokoncentrovanými farebnými disperziami (pastami, koncentrátmi, preddispergovanými pigmentami), ktoré sa pridávajú k základnému polyméru rôznymi spôsobmi a na rôznych stupňoch spracovania.

Pri kontinuálnych výrobách je najvhodnejší *injekčný spôsob*, pri ktorom sa tekuté alebo roztavené disperzie dávkujú do taveniny základného polyméru, s ktorým sa v ďalšom procese homogenizujú a prípadne ešte filtrovú. Na tavenie sa najčastejšie používajú závitovkové taviace zariadenia (extrúdry, závitovky), na homogenizáciu zasa rôzne druhy hneťačov, zabezpečujúcich miešanie axiálne (po osi) i radiálne (naprieč). Správne dávkovanie je zabezpečené zubovými čerpadlami, pričom treba dodržiavať určité tlakové pomery tak, aby rozdiel tlakov pred a za čerpadlom bol konštantný. V prípade farbenia tekutými pastami sa požaduje až nulový tlakový rozdiel, ktorý možno regulovať pomocným čerpadlom, ktorého otáčky sa regulujú v závislosti na tlaku pred dávkovacím čerpadlom, alebo ktorého otáčky sú konštantné a potrebný tlak sa udržiava prepúšťacím ventilom nastavenným na určitý tlak. Pred čerpadlom sa vyžaduje určitý tlak (1–5 MPa podľa viskozity) potrebný na dostatočné plnenie čerpadiel. Tento tlak sa u extrúderov dosahuje otáčkami závitovky. Pasty sa obvykle dávkujú pri normálnej teplote (alebo len málo prehriate), aby ich viskozita bola čo najvyššia. Aby nedošlo k stuhnutiu polyméru za dávkovacím čerpadlom, prechod pasty do taveniny zabezpečuje jednosmerne prepúšťaci ventil alebo tzv. horúce (vyhrievané) čerpadlo s vyššou kapacitou dávkovania ako dávkovacie. Zvýšená kapacita sa dosiahne vyššími otáčkami, asi o 10%, v porovnaní s dávkovacím čerpadlom. Filtrácia sa v náročnejších výrobách zabezpečuje velkoplošnými sviečkovými filtermi, alebo kontinuálne pracujúcimi filtrami.

Pre farbenie na požadovaný odtieň sa používajú bud' farebné disperzie s pomerom pigmentov potrebným na daný odtieň, alebo zmes farebných disperzií, najčastejšie granulovaných monokoncentrátov základných pigmentov v príslušnom pomere. Aby sa predišlo odmiešavaniu jednotlivých disperzií v zmesi (vplyvom rozdielneho elektrostatického náboja) pridáva sa pri príprave zmesi granulátov malé množstvo (~0,05%) antistatického prostriedku (polyglykoly, polyglykolofosfáty).

Veľmi dôležité je aj presné a reprodukovateľné dávkovanie farebných koncentrátov do taveniny základného polyméru. Objemové, resp. hmotnostné dávkovače umožňujú dávkovať jednotlivé zložky zmesi koncentrátov (v príslušných pomeroch) priamo do násypky bočného taviaco – dávkovacieho zariadenia. Koncentráty sa môžu dávkovať i priamo do



Obr. 1 a) Schéma injekčného spôsobu farbenia v hmote, b) Schéma farbenia v hmote spôsobom homogenizácie polyméru a koncentrátu pred tavením

násypky polyméru, bud' do stredu nad vretenom, alebo do prednej časti násypky oddelenej prepážkou siahajúcou až k vretenu. Zariadenia na princípe pásových váh, alebo diferenčného odvažovania umožňujú dávkovať práškové i granulované farbiace prostriedky priamo do stredu vstupu základného granulovaného polyméru taviaceho zariadenia cez pomocné potrubie.

Podávkovanie

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

Literatúra

- [1] P. Čaučík, K. Ondrejmiška a kol.: Prísady do plastov, ALFA Bratislava, 1985, s. 383–435
- [2] W. Damm, E. Hermann: Colorants In: Plastics Additives, Handbook, (R. Gächter, H. Müller, P. P. Klemchuk Ed.), Hanser, Munich, Vienna 1996, s. 637–707
- [3] U. Kaluza: Einfärben von Kunststoffen, VDI – Verlag GmbH, Düsseldorf, 1975, s. 101–120
- [4] K. Ondrejmiška, A. Marcinčin, M. Mačurák, E. Zemanová, N. Szentiványi: In: Zborník XIV. Konf. Vláknotvorné polyméry a ich spracovanie, ČSVTS Dom techniky Košice, 1981, s. 158
- [5] K. Ondrejmiška a kol.: PV 2594/81
- [6] K. Ondrejmiška a kol.: PV 2596/81
- [7] Ondrejmiška K. a kol.: Farbenie syntetických vláken v hmote, Výskumná správa, Svit, 1977
- [8] E. Zemanová, A. Marcinčin, T. Marcinčinová: Chemické vlákna 43, 1993, s. 27–33
- [9] J. Schröder: Progress in Organic Coatings 15, 1988, s. 337–358
- [10] A. Diačiková: Chemické vlákna 37, 1987, s. 110–117
- [11] O. Ďurčová, A. Diačiková: Chemické vlákna 31, 1981, s. 161–168
- [12] R. Dietze, K. Schultheis, S. Kaufmann: Chem. Fibr. Int. 48, 1998, s. 414–415
- [13] G.H. Völz, G. Weber: Die Teichengrößen analyse von nadelförmigen Pigmenten [1]
- [14] G.H. Völz, G. Weber: Die Teichengrößen analyse von

- nadelförmigen Pigmenten [2]. Farbe + Lack 90, 9, 1984, s. 752–759
- [15] E. Zemanová a kol.: Príprava farebných disperzií z povrchovo upravených pigmentov, Výskumná správa CHTF SVŠT, Bratislava 1982, s. 12
- [16] E. Zemanová a kol.: Pigmentové disperzie pre priame farbenie PP vlákien, Výskumná správa CHTF SVŠT, Bratislava, 1989, s. 6
- [17] M. Nečas, A. Novák, O. Svoboda: Chem. prum. 35/60, 1985, s. 204–208
- [18] M. Ahmed: Polypropylene Fibers, Sci. and Technol., Elsevier Sci., Publish. Comp., New York, 1982, s. 118
- [19] A. Marcinčin, K. Ondrejmiška a kol.: Chemické vlákna 1–2, 1992, s. 1–10
- [20] A. Marcinčin a i.: Chim. Volokna 9, 1990, s. 49
- [21] K. Ondrejmiška, A. Marcinčin, J. Repka: Chemické vlákna 27, 1977, s. 77
- [22] A. Diačiková: Chemické vlákna 41, 1991, s. 23
- [23] F.W. Jr. Billmeyer, M. Saltzman: Principles of Color Technology, (York J. Wiley 2nd ed.), New York, 1981
- [24] A. Marcinčin, E. Zemanová, T. Marcinčinová: Chim. Volokna 6, 1989, s. 45–46
- [25] A. Marcinčin, E. Zemanová a kol.: Chim. Volokna 1, 1990, s. 49–51
- [26] O.J. Schmitz, R. Kroker, P. Pluhar: Farbe und Lack 79, 1973, s. 733–739
- [27] A. Marcinčin a kol.: Chemické vlákna 1–2, 1992, s. 11–20
- [28] M. Macura: Chemické vlákna 1–4, 1993, s. 34–39
- [29] K. Ondrejmiška, A. Marcinčin, J. Repka: Chemické vlákna 27, 1977, s. 77–84
- [30] A. Marcinčin a kol.: Chemické vlákna 28, 1978, s. 121–128
- [31] A. Marcinčin a kol.: Chemické vlákna 4, 1981, s. 228–238
- [32] L.E. Nielsen: Polymer rheology, Marcel Dekker, INC, New York, Basel 1977, s. 133
- [33] N. Casson: J. Oil Col. Chem. Assoc., 64, 1981, s. 480–489
- [34] N. Nečas, A. Marcinčin: Chemický průmysl 2, 1987, s. 86–89
- [35] S.V. Kao, L.E. Nielsen, C.T. Hill: J. Colloid Interfac. Sci. 53, 1975, s. 358–367
- [36] I.M. Krieger, T.J. Dougherty: Trans. Soc. Rheol. 3, 1959, s. 137
- [37] M.M. Cross: J. Colloid. Sci. 20, 1965, s. 417
- [38] M.M. Cross: J. Colloid Interfac. Sci. 33, 1970, s. 30
- [39] A. Doroszkowski, R. Lambourne: J. Colloid Interfac. Sci. 26, 1968, s. 214
- [40] J.S. Lipatov a i.: Vysokomol. Sojed. A 15, 1973, s. 2243
- [41] A. Marcinčin, K. Koštialová, M. Krištofič: Vlákna a textil 5 (4), 1998, s. 210–212
- [42] P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1962
- [43] J.W. Barlow, D.R. Paul: Pol. Ing. Sci. 21, 1981, s. 985
- [44] S.S. Vojuckuj: Kurs koloidní chémie, SNTL, Praha, 1984, s. 19
- [45] E.V. Lebedev: Fizikochimijamonomokomponentnych sistem, Tom II, Polimernije smesi i splavy (ed. J. S. Lipatov) Naukova dumka, Kyjev, 1986, s. 128
- [46] M. Sova: Chem. Listy 86, 1992, s. 748
- [47] D.J. David, T.F. Scock: Polymer 33 (4), 1992, s. 505
- [48] E.U. Okoroafor, J.P. Willemaire, J.F. Agassant: Polymer 33, 1992, s. 5264
- [49] V.R. Torner: Teoretičeskie osnovy pererabotki polimerov, Chimija, Moskva, 1977, s. 210
- [50] A. Ujhelyiová, A. Marcinčin: Nerovnomernosť geometrie a štruktúry syntetických vlákien a metódy jej hodnotenia, In: Zborník 6. Národní konference STRUTEX, TU Liberec, 1999, s. 25–31
- [51] A. Marcinčin a i.: Vlákna a textil 6 (3), 1999, s. 119–124
- [52] A. Marcinčin, O. Brejka, E. Zemanová, T. Marcinčinová: Estimation of Miscibility of Colour Concentrates with Polyethylene Terephthalate, In: 7th Int. Conf. of Organic Dyes and Pigments, Colorchem 98, VUOS Pardubice, CZ, 1998, s. 23
- [53] A. Marcinčin et al.: Development of Colour Concentrates for PP and PET Spun Dyed Fibres, In: 3rd Inter. Conf. On New Product and Production Technologies for a New Textile Industry, University of Gent, Belgium, 1999, s. 169–177
- [54] A. Marcinčin, K. Koštialová, M. Krištofič: Vlákna a textil 5 (4), 1998, s. 210–212
- [55] A. Marcinčin: Polypropylene Fibres Mass Pigmenting and/or Exhaust Dyeing, In: First Central European Conference on Fibre Grade-Polymers, Chem. Fibres and Spec. Textiles, Łódź, Poland, 2000
- [56] A. Marcinčin, E. Zemanová: Processing of Colour Concentrates for PP and PET, 8th Int. Conf. On Dyes nad Pigments, Colorchem 2000, VUOS Pardubice, CZ
- [57] A. Marcinčin a i.: Fibres and Textiles in Eastern European 4, 2000, s. 66–70
- [58] J. Benedikty, K. Ondrejmiška, M. Mačurák, N. Szentiványi, P. Franko: PV 5797/81
- [59] Fy BASF, Ludwigshafen
- [60] Patent FR 2196048 = CS 160075 Ciba – Geigy, 1972
- [61] Fy Sandoz

Received: July 2004

**Súhrny diplomových prác obhájených na Katedre textilu a odievania,
FPT TnU so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia
v školskom roku 2003/2004**

Jana Cuninková

VALUATION PHYSICAL - MECHANICAL PROPERTIES OF ARAMIDE AND POLYAMIDE CORDS BY THERMAL STRAIN

Hodnotenie fyzikálno-mechanických vlastností aramidových a polyamidových kordov po tepelnom namáhaní

The diploma work deals on the relation between temperature and physical-mechanical properties of reinforcing materials – aramid and polyamide cordage fibres, it's essential properties, the most often application of aramid and polyamide fibres and also basic constructions of reinforcing materials applied in tyre industry.

Experimental part of diploma work is concerned with the fundamental methods, which were used in measuring process of physical-mechanical properties. On the basis of this methods the results of single parts, which took place in the heating thermal space, were gained. The results are formed in tables and graphs. Finally, it is possible to say that both materials depend on the temperature. The aramide cords are much more resistant against the effects of high temperatures than polyamide cords and therefore are used for racing tyres.

Jaroslav Trávník

PROGRESSIVE TYPES PP FIBRE WITH OUT-DOWN INFAMMABILITY

PROGRESÍVNE TYPY PP VLÁKIEN SO ZNIŽENOU HORĽAVOSŤOU

Diploma work was addicted to evaluation of effect of various fire retardants, and it's quantity in fibres to physical – mechanical properties of fibres and textiles. It regards an effect of fire retardants to the value of limit oxygen index (LOI), as dependence of variety and quantity of used retardants.

Bc. Helena Backárová

LINKING ANALYSE OF GARMENT COMPONENTS WITH TREADS OF DIFFERENT COMPOSITION AND STRUCTURE

ANALÝZA SPÁJANIA ODEVNÝCH SÚČIASTOK NIŤAMI RÔZNEHO ZLOŽENIA A ŠTRUKTÚRY

The diploma work treats with wheels-influence of sewing machine for sewing ability and changing of mechanic-physical characteristics in the conditions of confection production in the Makyta, Inc. Púchov.

Andrea Lániová

VALUATION OF PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF VISCOSE AND POLYESTER CARCASS SILKS UNDER HEAT STRAIN

Hodnotenie fyzikálno mechanických vlastností viskózových a polyesterových kordových vláken pri tepelnom namáhaní

The diploma work is oriented on valuation of physical-mechanical facilities viscose and polyester carcass silks. Experimental part of the work is oriented on the monitoring of physical-mechanical facilities like a strength, tensibility, extension modulus of 90N and 45N and toughness of polyester and viscose carcass silks under temperature reduction and increase. Work was realized in accredited laboratory Vipotest s.r.o. – branch Púchov.

Ludmila Belkotiaková

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL CONDITIONS – JERK ROLLER – PROCESSING OF POLYESTER FIBRES ON CHARACTERS MADE FLEECE

Vplyv technologických podmienok – mykacieho valca – spracovania polyesterových vláken na vlastnosti vyrobeného rúna

The diploma work is oriented on valuation of physical and mechanical properties of fleeces, which was made from hollows PES fibres, by change technological parameters – change set positions the jerk roller.

Of these cut PES was made fleeces with different characters, which are used as filler to the blankets. By fleece the dimensional stability and deformation characters was tested. Makromorfologic structure of fleece was evaluated withs image analysis. On the base of valuation structure's and physical's - mechanical's characters of fleeces we determined relations for useful qualites those products.

Alžbeta Čižová

SUBSTITUTION OF THE DISPERSE DYES BY THE ACID DYES DURING THE DYEING OF THE POLYAMIDE KNITWEARS

Náhrada disperzných farbív kyslými farbivami pri farbení polyamidových pletení

The thesis solve the problem of the substitution of the disperse dyes by the acid dyes during the dyeing of the polyamide knitwears at Technopol Trikora, a.s. Vrbové. The disperse dyes show lower wet fastness and do not realize the human-ecological requirements.

It was found the suitable combination of the acid dyes and the recipes for the imitation of the fixed patterns were proposed. The appearance of the dyeing polyamide knitwears according to proposed recipes mostly show the excellent results of the tests of fastness. The economic comparison between the applied group of dyestuff and the new proposed group of dyestuff is in disadvantage to acid dyes. But the advantage of that group of the dyes is their excellent colour fastness and favourable human-ecological quality.

As a result the proposed sort of the acid dyes could be recommended as the equal substitution of the formerly used disperse dyes.

Miroslav Šmoldas

COMPARES SOCKS PRODUCTION EFFICIENCY FROM COLORED AND UNBLEACHED YARN IN COMPANY TATRASVIT® SVIT – SOCKS, INC.

Porovnanie efektívnosti výroby ponožiek z farebných a režných priadzí v spoločnosti Tatrasvit® SVIT-SOCKS, a.s.

Graduation theses compares socks production efficiency from colored and unbleached yarn in company Tatrasvit® SVIT - SOCKS, inc.. The experimental section analyses the production schedule of the company Tatrasvit® SVIT – SOCKS, inc. from several point of view. Consequently there is a suggestion of socks from color and unbleached yarn appropriate to comparison from production technology and production efficiency point of view. On the tail end of work

is an improvement proposal of socks production with positive economic effect.

Daniela Demjanovičová

CHOICE OF THE CONVENIENT GROUP OF DYES FOR DYEING OF POLYESTER FIBRES VÝBER VHODNEJ SKUPINY FARBÍV PRE FARBENIE PES ČESANCA

At present, Merina, a.s. uses Serilene disperse dyes for dyeing of polyester fibre. There are also Serilene VX dyes in the market which offer reduced dyeing time.

The thesis compares these two types of dyes from the dyeing quality and dyeing economy points of view. The quality of dyeing can be considered according to the tests of dyeing fastness.

Based on the achieved results it is recommended to Merina, a.s. substituted the Serilene dyes for the VX Serilene dyes in order to improve its production effectiveness.

Alžbeta Dubjelová

PREPARATION OF THE SPORTS SOCKS FROM COMPOSITION OF THE FIBRES ON THE POLYPROPYLENE FIBRES BASIS

Príprava športových termo ponožiek Zo zmesi vláken na báze polypropylénových vláken

Graduation thesis is aimed at the preparation and evaluation of the utility qualities of the sports thermo-socks with various material composition of the fibres. The basic raw material for the production of the socks is the PP fibres and antibacterial modified PP fibres called biostat and sanitized. The main part of the thesis is dedicated to the evaluation of the utility qualities, the physical and mechanical qualities of the mentioned fibres and products in the laboratory conditions. This part contains also the evaluation of the sports thermo-socks' utility qualities by wearing them by five testing persons. The result values of the utility qualities indicators are listed in tables and elaborated into the graphic dependences. In the discussion and conclusion of the thesis there are evaluated advantages and disadvantages of the sports thermo-socks and the proposal for realization and extension of the production with the additional socks collection.

Ján Ďurech

APPLICATION OF THE CAM TECHNOLOGY TO THE AUTOMATIC CUTTING OF FABRIC DESIGNS STRIPE AND CHEKED PATTERN IN THE LADIE'S CLOTHING PRODUCTION

Uplatnenie CAM technológie pri automatickom rezaní materiálových dezénov prúžok a káro v dámskej konfekčnej výrobe

The goal of the thesis were elaboration and evaluation of various laying kinds and ways of the stripe and the checked pattern fabrics aiming at the most modern automatic and computer technique utilization. Ensuring clean cutting of clothing parts to provide the high quality through design optimization what influences quality, esthetical, functional and economic level of products.

Jana Šuleková

CONSTRUCTION AND MODELLING OF LADIES' AND MEN'S CUTTINGS

Konštrukčné a modelové riešenia pánskych a dámskych strihov

This diploma work deals the summary of the nowadays known knowledge from the branch of construction and mo-

delling of the basic cutting constructions of ladies' and men's clothes for the needs of education at the secondary schools – at the branch of clothing. The diploma work also refers to regular connections of anatomy, somatometry, and construction system of the cut construction.

Monika Surá

DETERMINATION OF QUALITY PARAMETERS OF SEWING THREADS ON PHYSICAL AND MECHANICAL PARAMETERS OF SEAMS AIMED FOR SEWING OF SPECIAL PROTECTIVE CLOTHES

STANOVENIE VPLYVU KVALITATÍVNYCH PARAMETROV ŠIJACÍCH NITÍ NA VÝSLEDNÉ FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ PARAMETRE ŠVOV PRE KONFEKCIIONOVANIE ŠPECIÁLNYCH OCHRANNÝCH ODEVOV.

Diploma work deals with determination of quality parameters of special sewing threads and their influence on physical and mechanical parameters of seams in case of sewing of special protective clothes. It considers about fibres with reduced inflammability and aromatic polyamides – aramids. The aim of this diploma work is specifying of parameters of special sewing aramid threads. It finds out their fineness, number of windings per one meter, solidity and ductility during herniation. Were employed two meta-aramide threads N-tech 40 and N-tech 70 and two para-aramide threads K-tech 50 and K-tech 75. The biggest solidity during herniation of seam and the smallest shift of threads in seam was recognized in special fabric 100 % Nomex with square weight 265 g / m² in combination with special sewing thread N-tech 40. Therefore was recommend identical characters of special sewing threads and special fabric in case of sewing of special protective clothes.

Erika Surá

INFLUENCE OF YARN SPINNING AND DOUBLING ON STRUCTURE AND ATTRIBUTES OF FIBERS AIMED FOR PREPARATION OF CORDS AND ROPES

VPLYV PROCESU SÚKANIA A ZDRUŽOVANIA NA ŠTRUKTÚRU A VLASTNOSTI VLÁKIEN PRE PRÍPRAVU POVRAZOVA LÁN

The diploma work deals with study of process conditions of spinning and preparing of yarn and streams using of polypropylene and polyethylenterephthalate fibres.

It judges the influence of yarn spinning on lenght of fibres from position of material balance production of cords and ropes. The diploma work follows basic physical and mechanical attributes of PP and PET yarns and basic structural attributes of PP and PET fibres, yarns and PP streams.

Proportional solidity, ductility and module of elasticity of PP and PET yarns is determined by monitoring of physical and mechanical attributes. From structural parameters point of view the diploma work judges the average orientation, crystalline share of fibres and surface structure and inner structure of PP and PET fibres.

The diploma work was realized in company Gleinstein Slovakia, Ltd. which deals production of cords and ropes made from chemical fibres, as well as in FPT TnU AD and VÚCHV, a. s., Svit.

Tomáš Janega

PREPARATION OF NEW BIODEGRADABLE TENSIDE – FROM OLIGOXYLANS

PRÍPRAVA NOVÝCH BIODEGRADABILNÝCH TENZIDOV Z OLIGOXYLÁNOV

Hydrophobisation of low molecular xylanes conventional

and unconventional way was realized and prepared esters of xylanes tested as a surface active compounds.

New prepared esters of xylanes derivates was characterized by FT-IR spectral data and exhibited these functional properties:

- very good emulgation efficiencies
- good washing and antiredeposition power
- lowering surface tension of water

Katarína Kurcinová

**PREPARATION OF THERMOLINES FROM MIXTURED FIBRES BASED ON POLYPROPYLENE FIBRES
PRÍPRAVA TERMOBIEĽIZNE ZO ZMESI VLÁKIEN NA BÁZE POLYPROPYLÉNOVÝCH VLÁKIEN**

The thesis are concentrated on preparation and evaluation of commercial features of thermolinens with different material structure of hosiery yarn. The staple of thermolinens are polypropylene fibres with cotton fibres or wool fibres.

The experimental part of work evaluates:

- physical and mechanical qualities of hosiery yarn used for production of thermolinens
- preparation of hosiery knitting for preparation of thermolinens products
- physical and mechanical qualities of hosiery knitting for thermolinens in laboratory conditions
- commercial features of worn thermolinens

Measured values are covered by charts and processed into graphic dependance.

Katarína Kyselová

EVALUATION OF INFLUENCE ON CHANGE OF FORMS AND DIMENSIONS OF KNITWEAR BY DIFFERENT WAYS OF DRYING

HODNOTENIE VPLYVU RÔZNYCH SPÔSOBOV SUŠENIA PLEŤENÍ NA ZMENY ICH ROZMEROV PO PRANI

Diploma work was oriented on change of forms and dimensions of knitwear by different ways of drying. There were some samples of different kinds of knitwear with different material composition tested for change of form and dimensions after washing under different ways of drying. The aim of the work was to compare every individual way of drying, recommend the best way of drying.

All data were collected and insert in to the table and diagram.

Mária Lenártová

COMBINATION MODIFICATIONS TEXTILES SPECIFIED FOR PROTECTIVE CLOTHINGS

KOMBINOVANÉ ÚPRAVY TEXTÍLIÍ URČENÉ PRE OCHRANNÉ ODEVY

In this diploma work adjusted cotton fabric assigned for a working clothings application for welding, by which achieved effect lowering inflammability for a short term contact fabric with a flame. After fireproof modification come about slum fortress textile and had stability in washing. On pattern, which was adjusted with combination fireproof modification with hydrophobic modification achieved a slight wetted on surface of textile, which suitable claims for protective clothings. Fireproof and hydrophobic modification has been applied on fabric also in Levitex a.s. Levice and inflammability to verified in PTEU MV SR in Bratislava.

Daniela Mošková

CHEMICAL SPECIALITIES FROM CARBOXYMETHYL-STARCH

Chemické špeciality z karboxymetylškrobu

Physico-chemical a functional properties of O-(carboxymethyl)starch derivatives performed by conventional and unconventional methods was studied:

- conventional procedure – clasical esterification method with acylhalogenides (stearoylchloride and lauroylchloride) in DMF/py/4DMAP, under various reaction condition (mole ratio, time, temperature),
- unconventional procedure with fatty acid methyl esters (FAME) solvent free technique.

Water-soluble O-(carboxymethyl)starch esters was prepared with surfaceactive properties and insoluble in water with higher thermal stability as a starting material.

Poliaková Katarína

PREPARATION AND STUDY OF PROPERTIES A NEW BIOPOLYMERS FROM HETEROPOLYSACCHARIDES – XYLANS

PRÍPRAVA A ŠTUDIUM VLASTNOSTÍ NOVÝCH BIOPOLYMEROV Z HETEROPOLYSACHARIDOV – XYLÁNOV

The physico-chemical and performance properties of newly synthesised derivates prepared by partial hydrophobization of xylans with vinylaurate and with chlorides of higher fatty acids. In this present work were used a „Solvent-free“ synthesis of xylan by transesterification with methyl laurate. Surfaceactive properties of prepared biopolymers were tested. The prepared polymeric surfactants exhibited:

- very good emulsifying efficiency compared with commercial emulsifiers
- excellent washing power compared with sodium dodecylsulphate (LaSO_3Na)
- no significantly antiredeposition action
- no significantly lower surface tension of water.

Mária Žilková

THE INFLUENCE OF THERMOFIXATION OF COTTON AND MIXTURE KNITTINGS TO DIMENSIONAL STABILITY AND STREADINESS OF COLOURS

VPLYV TERMOFIXÁCIE BAVLNENÝCH A ZMESOVÝCH ÚPLETOV NA ROZMEROVÚ STABILITU A STÁLOFAREBNOSŤ

The purpose of my thesis was to make a research of thermofixation of cotton and mixture knitting to dimensional stability and steadiness of colours. The research of the influence of thermofixation has been done at Inc. Slovenska in Banská Bystrica. According to the results of measurements some termofixation equipment were established for some types of knit material. The results of the research allow to predict behaviour of different types thermofixation.

Bc. Široňová Lenka

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL CONDITIONS – DOFFER ROLLER – PROCESSING OF PES FIBRES ON MADE FLEECE CHARACTERS

Vplyv technologických podmienok - snímacieho valca - spracovanie polyesterových vlákien na vlastnosti vyrobeného rúna

The diploma work was focused on valuation physical and mechanical characters of fleeces, especially dimensional stability of prepared fleeces immediately after made and in determined time dependencies.

Fleeces were made of two types PES shears fibres, whereas doffer roller was set on three different positions. Unwo-

ven materials made of these fibres are used as filler to the blankets.

We observed the deformation characters by fleece, too. With image analysis the structure of prepared fleeces was evaluated, whereas the ratio of fibres and air was determined. In conclusion we judged the relations between preparation conditions and fleece characte

Jana Urbanová

STRUCTURE AND PROPERTIES EKO POLYPROPYLENE FIBROUSES MATERIALS

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI EKO POLYPROPYLÉNOVÝCH VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV

The presented diploma work examines the influence of polypropylene fibers, which are made for physical activity – sorption of oil materials from aqua medium by nonwoven materials in different makromorfological struckture.

In the first phase in the experimental part of this diploma work, there are evaluated physical and mechanical properties, crystalline portion, microscopic photos of surface and the transverse cuts of prepared samples of polypropylene staple.

In the second phase there are evaluated physical and mechanical properties of nonwoven materials and physical activity – sorption of oil materials from aqua medium.

SEPAROVANIE ROPNÝCH LÁTOK Z ODPADOVÝCH VÔD

Metóda sa zakladá na aplikácii špeciálnych PP vláknitých materiálov pre separáciu ropných látok z vodného prostredia.

Komplexné riešenie pozostáva zo vzájomne nadväzujúcich dvoch časťí:

- koagulácia ropných látok na hladine odpadových vôd účinkom špeciálnej zmesi látok SLOVMOBIL-u a ich následné mechanické odstránenie
- adsorpčné dočisťovanie odpadových vôd vláknitými materiálm so špeciálnou štruktúrou (profilovanými, dutými a aditivovanými polypropylénovými vláknam – ďalej len EKO-PP vlákna)

Postup komplexného riešenia na oddelovanie ropných látok z odpadových vôd a jeho aplikácia sa overovala na čistiarni odpadových vôd v priemyselnom podniku (príloha 1).

SLOVMOBIL je špeciálna zmes organických látok (vysokorafinované alifatické uhlívodíky, kondenzačné produkty prírodných mastných alkoholov s etylénoxidom). Táto látka umožňuje vytlačenie ropných filmov z vodnej hladiny, ktorú je možné odstrániť odčerpaním alebo adsorpciou na poréznych materiáloch (ako sorpčné materiály sa osvedčili špeciálne typy).

Ako sorpčné činidlo ropných látok sú využívané špeciálne polypropylénové vlákna, profilované, duté a aditivované. EKO-PP vlákna boli uplatnené vo forme vláknitého materiálu – netkanej textílie. Po dlhodobejších skúškach v trvani niekolko mesiacov na mechanickom odlučovači ropných látok ČOV boli vypísané najúčinnejšie EKO-PP vlákna a vláknité materiály (príloha 2).

Dosiahnutý účinok riešenia

Komplexné riešenie bolo aplikované na mechanickom odlučovači ropných látok na ČOV v Slovnafte, a.s., Bratislava. SLOVMOBIL bol aplikovaný na vstupe aj výstupe z čistiарne odpadových vôd a EKO-PP vlákna boli aplikované len na výstupe z čistiare odpadových vôd vo forme adsorpčného dočisťovania vôd vypúšťaných do povrchových vôd - recipientu Malý Dunaj.

Využívanie komplexného riešenia na dočisťovanie odpadových vôd ČOV umožňuje čistiť odpadové vody na úroveň určenú orgánom štátnej vodnej správy pre ukazovateľ NEL, t.j. 0,6 mg/l (príloha 3).

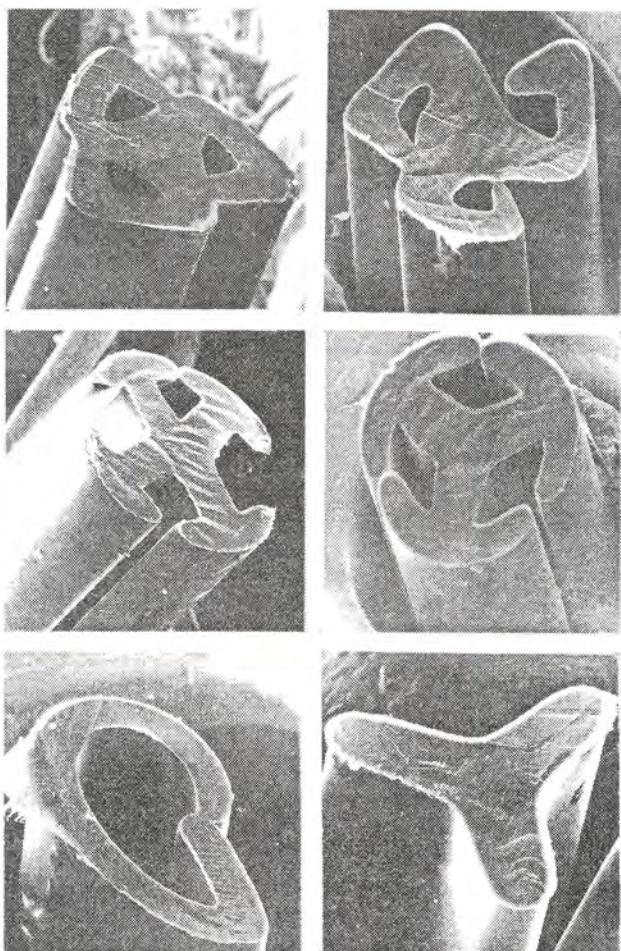
Problematika EKO-PP vlákin a adsorpčného dočisťovania odpadových vôd od ropných látok je podrobnejšie popísaná v nasledujúcich príspevkoch:

1. M. Jambrich, A. Murárová, A. Šupík, P. Jambrich, J. Lálik, J. Klátk: Vlastnosti EKO-OP vlákin a možnosti ich využitia, Ropa a uhlí č. 37(1) 72-77, 1995
2. M. Jambrich, P. Jambrich, A. Štupák: Štruktúra a vlastnosti PP vlákin so zmenenou priečnou geometriou, Zborník z XVIII. Konferencie „Vláknotvorné polyméry a ich spracovanie“, Svit 1991, 12-16
3. M. Jambrich, R. Šimo, O. Ďurčová: Preparation of Profiled Polypropylene Fibres, In: The Fourth International Conference on Polypropylene Fibres and Textiles, Nottingham, 23.-25. 9. 1987, p. 19/1-19/9
4. PV č. 3471-88 zo dňa 23. 5. 1988 polypropylénové olejofiné vlákna

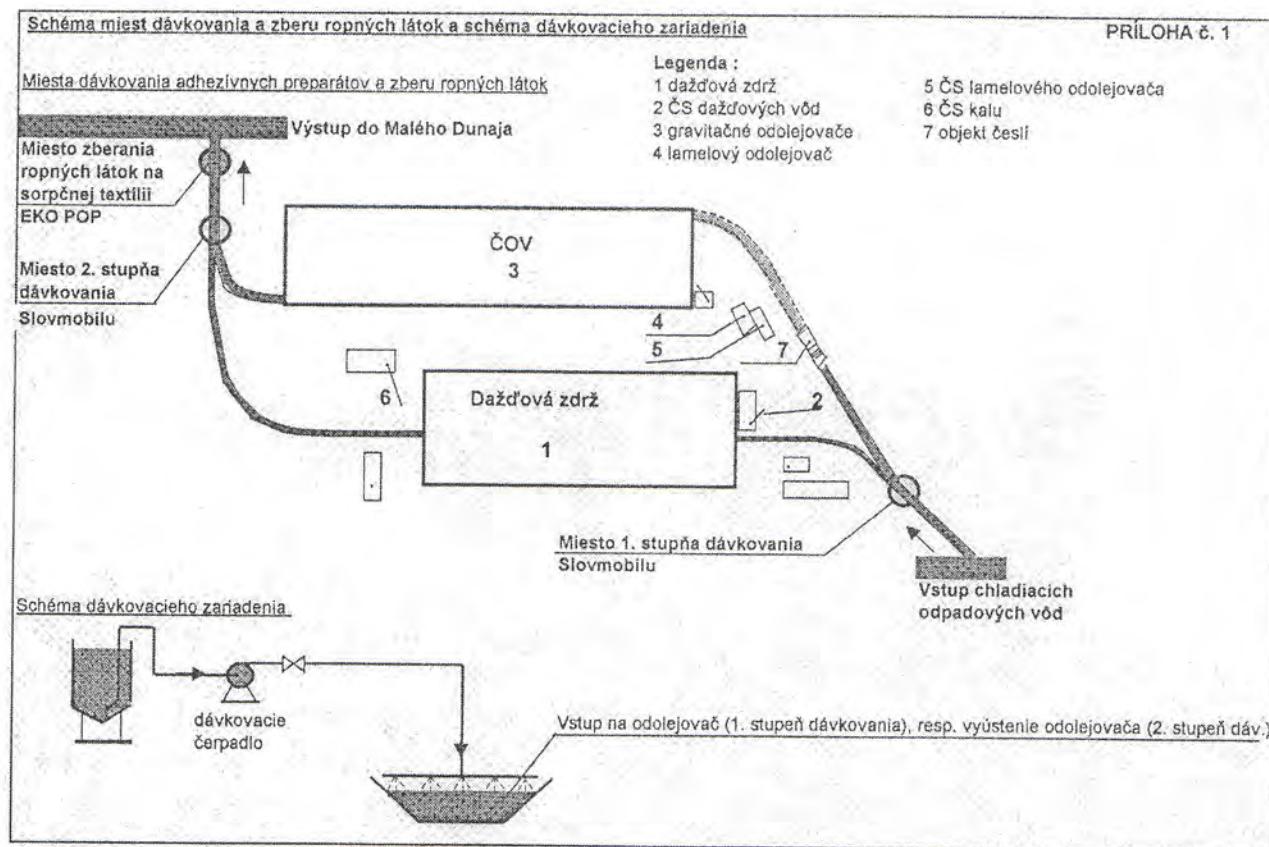
5. AO č. 275 806 Polypropylénový vláknitý útvar (PV č. 09072-87.B zo dňa 11. 12. 1987 – platnosť patentu do 12. 6. 1995)
5. M. Jambrich, J. Klátk, J. Horváth, K. Trubač, J. Hudák, M. Revús: In.: Prednáška na 24. Vedeckej konferencii „Priemyselná toxikológia“ Spišská Nová Ves, 2.-4. júna 2004,

Kolektív autorov:

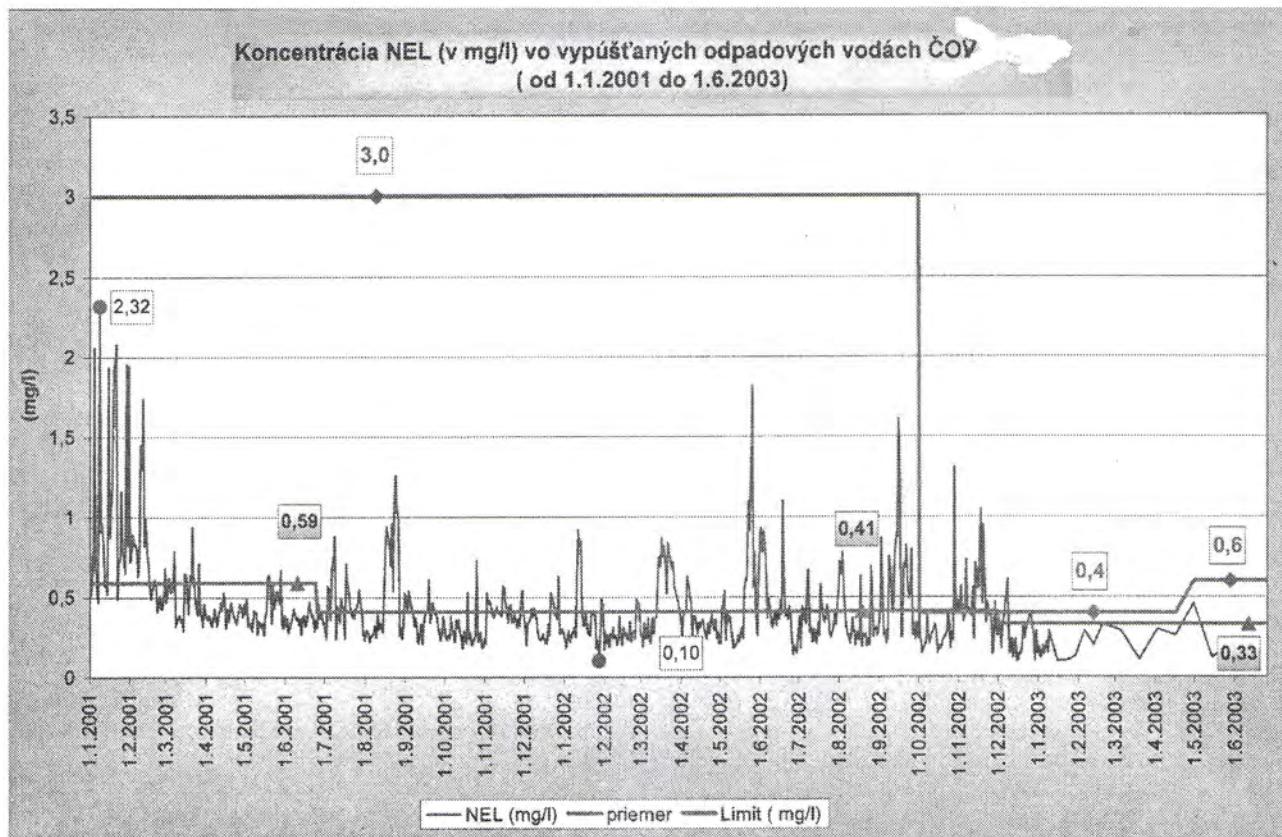
- Jambrich M., Fakulta priemyselných technológií TnU AD, Púchov 020 32, T. Vansovej 1054/45,
e-mail: mjambrich@post.sk
- Klátk J., Slovnaft, a.s. Bratislava
- Trubač K., Dôchodca
- Hudák J., Výskumný ústav chemických vláken, a.s.
Svit, Štúrova, 059 21 Svit
- Revús M., Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie,
Radlinského 9, Bratislava



Príloha 2



Príloha 1



Príloha 3

Omikenshi: Významnosť vysoko funkčných vlákien

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 10, 575, Október, 2002, str. 32

Fa Omikenshi vyrába mesačne 1 500 t viskózovej striže, hlavne pre vlastnú pradiareň, dodávky výrobcovi netkaných textilií, významnú úlohu hrajú tiež špeciálne viskózové striže: "Papolis" – VSs s obsahom skvalenu (prijem vlnkosti, hladký ohmat); "Kishu-Binchotan" s obsahom špeciálneho drevného uhlia (radiácia dlhých IC lúčov, fyziológia odievania – teplo v zime, nelepí sa v lete); "Crabyon" – s obsahom chitínu (antibakteriálne, liečivé vlastnosti, proti plesni); "Sundia" – s obsahom TiO₂ povrstvený apatitem (fotokatalytický úchinok, antibakteriálny a dezodoračný úchinok, tvorba radikálov bez OH pri slnečnom a UV žiareni); "Kasumi" – s obsahom prírodného dusíkatého polyméru (absorbuje formaldehyd, dezodorácia – pre interiéry na záclony a tapety).

Antibakteriálne vlákna fy Acordis v Číne

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 10, 575, Október, 2002, str. 43

Firma Acordis (UK) spolupracuje s čínskou Dezhou Cotton Textile Group v provincii Shandong na vývoji antibakteriálnych textilií. Proti množeniu baktérií sa používa inhibítormi obiahnutý obvykle v zubných pastách alebo ústnych vodách. Tako modifikované vlátko "Amicor" vykazuje dlouhodobý antibakteriálny úchinok. Priadze zo zmesi Amicor/bavlna sa používajú pre spodnú bielizeň, športové odevy, ponozky, uteráky, prikrývky, posteľnú bielizeň atď.

Podpora vývoju textilií ako priemyslu high-tech

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 10, 575, Október, 2002, str. 53–54

Tchajwanská vláda podporuje v 6-ročnom pláne do r. 2008 vývoj textilií pre high-tech technológie, vysoko módne výrobky, textilie pre voľný čas a šport. V príspievku sa zdôrazňujú hlavne high-tech textilie, výrobky z elektrovodivých vlákien za účelom tienenia elektromagnetických vín, pre vysoko čisté odevy (uniformy). Uvádzajú sa tiež možnosti dodávok high-tech textilií pre armádu, ktoré sa doposiaľ dovážajú.

Firma DyStar sleduje rast vlákien

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 11, 576, November, 2002, str. 19–23

V úvode príspievku sa popisuje rast výroby PES vlákien v 80. a 90. rokoch s aplikáciou pre automobily a športové odevy. V súlade s tým prebiehal i vývoj disperzných farbív pre PES u fy DyStar. Ich podiel na svetovom trhu činí 20 %. Stručne sa charakterizujú hlavné značky: Dianix AC-E pre svetlé odtiene; Dianix PLUS pre mikrovlákna; Dianix XF a SF s maximálnou stálosťou pre športové odevy; Dianix AM pre automobily; Dianix S pre sublimačné farbenie, Dianix P pre tlač; Dianix Luminous a Brilliant pre luminiscenčné farbenie; Dianix Classic pre štandardné farbenie. Stručne sa rozvádzajú témy ďalšieho vývoja.

Trvanlivý modifikátor vnútorného povrchu PP vlákien

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 11, 576, November, 2002, str. 25

Firma Ciba Specialty vyvinula nový modifikátor pre PP vlákna s označením Irgasurf HL 560 umožňujúci hydrofilitu vlákien pre aplikácie v hygiene a zdravotníctve, technické výrobky (filtere a separátory batérií). Modifikátor sa pridáva do taveniny pred zvláčňovaním, takže efekt je trvanlivý. Zaistuje sa 8x vyššia absorpcia vody PP netkaných textilií, násakovosť pod 3 sek., výrobky majú antistatické vlastnosti a znížené trenie. Sú mäkké a majú príjemný ohmat.

Dvaja veľkí výrobcovia PES hodvábu vyvíjajú v zámorií bázu pre výrobu materiálu do interiérov vozidiel
ASIAN TEXTILE BUSINESS, 11, 576, November, 2002, str. 34–35

Popisuje sa obchodná stratégia japonských firm Toray Industries a Teijin Fibers Ltd. pre zaistenie rastúceho dopytu textilií pre sedadlá automobilov v Thajske a Číne. Spočíva v dovoze PES hodvábu pre tieto účely z pobočiek v zámorií: Toray importuje 100 t mesačne a Teijin 10% z domácich obchodov. Snahou je ďalej zvyšovať tieto podiely pre zlepšenie ekonomiky. Zmieňujú sa tiež aktivity textilných výrobcov interiérov Kawashima Textile Manufacturers v Číne a Seireni v Thajske, USA, Brazílii a Číne.

Výrobcovia PES striže zvyšujú výrobu vlákien pre výplne

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 11, 576, November, 2002, str. 39

Tchajwanské firmy vyrábajúce PES striž zvyšujú podiel vlákien určených pre výplne na úkor vlákien pre pradenie: Far Eastern Textile má kapacitu 13 000 t/mesiac pre výplne z celkovej kapacity 20 000 t/mesiac. Podobne i fy Nan Ya Plastics 4 000 t/mesiac, Synthetic Fiber 3 000 t/mesiac, Tong Ho Spinning and Weaving 1 000 t/mesiac. Do USA sa dodáva 30 000 t/r PES striže pre výplne (v USA sa doposiaľ toto vlácko nevyrába).

Vysoko funkčné textilie

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 12, 577, December, 2002, str. 26–28

Prehľad vývoja vysoko funkčných textilií v Japonsku, zahrňujúci komfort, zdravie a ekológiu:

- fa Fuji Spinning – aditívum provitamínu do vlákien "V-UP" umožňujúci premenu na vitamín C, ktorý sa dostáva cez kožu do tela. Zachovanie funkcie i po 30 praniach;
- fa Shikibo – priorita ekológie, textilie "Celgreen" (modal fy Lenzing), "Chabafresh" (dezodorant/antibakteriálnosť), "Aloeju" (s aloe), "Melba" (bahno), "Elaion AF" (olivový olej);
- fa Kuraray – kombinácia polyméru Exevaj (vinylacetát) s PES-vláknom, Airmint, Micromint – mikrovlákna, dutosť (rozpuštý PVAc), podobne Sophista – kombinácia EVOH+PES, ďalšie vlákna sú antistatické (Clacarbo), fotodezodoračné, s UV-ochranou.

Firma Toray posilňuje obchod vo vzťahu k airbagom

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 12, 577, December, 2002, str. 58

Toray Industries rozhodla o zvýšení výroby PAD 66 hodvábu pre airbagy v Thajske o cca 6 000 t/r (po etapách v r. 2003 a 2005) a v Japonsku zo súčasných 7 500 t/r na 15 500 t koncom r. 2005 (postupne o 2 000 t v r. 2003). Tomu zodpovedá i zvýšenie produkcie metráže v Thajske na 3,5 mil. m/r v r. 2005. Uvádzia sa rast potreby PAD 66 hodvábu vo svete zo 60 000 t/r v r. 2001 na 100 000 t/r v r. 2005. Firma tak reaguje na rozhodnutie výrobcov automobilov o zavedení airbagov i na zadných sedadlách vozidiel.

Firma Toray vyvíja prvé nano-nylonové vlákna na svete

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 12, 577, December, 2002, str. 59–60

Popisuje sa vývoj technológie a vlastnosti nano-vlákien z PA, vyznačujúcich sa mimoriadnym priemerom: PAh 44 dtex sa skladá z viac než 1,4 miliónov filamentov o priemere 20–100 nanometrov. Doterajšie bežné mikrovlákna majú rádo-

vo priemer 1 000 nanometrov. Technológie možno použiť i pre iné polymery (PES, PP) a pre uhlíkové vlákna. Menia sa zásadne povrchové vlastnosti vláken, napr. absorpcia vlhkosti na povrchu je 1000x vyššia než u bežných PA vláken, je rovnaká alebo vyššia než u bavlny. Pracuje sa ďalej na využití nových vlastností vláken.

Firma DyStar zavádza prvé fluorescenčné farbivo na svete

ASIAN TEXTILE BUSINESS, 12, 577, December, 2002, str. 64

Firma ohlásila vývoj prvého fluorescenčného reaktívneho farbiva pre celulózové vlákna, Remazol Fluorescent Yellow FL. Možno ho kombinovať so všetkými Remazolovými farbivami a farbivami Levafix CA a použiť ich vo vytaňovacom, pad-batch za studena i v kontinuálnom procese farbenia. Má dobré stálosť. Spiňuje štandardy pre vysoko viditeľné pracovné a športové ošatenie i pre módu. Tako možno teraz farbiť zmesi celulózových vláken s PES a nylónom.

Západná Európa: Program jemnosti chemických vláken pre netkané textílie 2002

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 1, Február, 2002, str. 7–8, 10

Formou tabuľky sú uvedené výrobcovia chemických vláken Západnej Európy pre výrobu netkaných textílií. U každého vlákna je uvedený výrobca, obchodná značka, dĺžková hmotnosť (jemnosť) a dĺžka strihu vyrábaných vláken a ich konečné použitie (typ netkaných textílií). V prehľade sú uvedení výrobcovia viskózových, modálowych, lyocelových, polyestrových, polyamidových, aramidových, polyimidových, akrylových, polypropylénových, bikomponentných, PTFE a kovových vláken.

Výroba chemických vláken v 2005

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 72

Podľa predpovedí sa zvýší ročne výroba chemických vláken o 5,3 % na 44 mil. ton v r. 2005. Pokrok sa dosiahne ziskami u syntetických vláken, najmä polyesterov a polyolefínov, zatiaľ čo trh s celulózovými vláknami sa bude znižovať. Spotreba chemických vláken v r. 2005 zvýší svoj podiel na 65 % z celkovej spotreby vláken. Bude pretrvávať presun výroby do Ázie, predovšetkým do Číny, Južnej Kórei a Tchaj-wanu. Druhú úroveň zahrnuje India, Indonézia a Thajsko. V tabuľke sú uvedené hodnoty výroby chemických vláken podľa oblastí v r. 1990, 2000 a 2005.

DuPont: Nové fluórkopolymérové vlákno

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 74

Americký výrobca vláken DuPont predstavil nové vlákno na bázi fluórkopolyméru, ktoré ponúka vynikajúcu odolnosť voči poveternostným podmienkam, je chemicky inerntné, so zniženým koeficientom trenia a dlhodobou životnosťou pri teplotách nad 150 °C. Vlákno je ľahko spracovateľné v bežných textilných technológiach (tkanie, pletenie, šitie) a je dostupné farbené v hmote v rozsahu jemnosti od 13 do 110 dtex.

Fil. Va: Nové trojkomponentné vlákna pre netkané textílie

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 98

Taliansky dodávateľ Fil. Va, Varese, predstavil novú skupinu bikomponentných a trikomponentných vláken pojených strižových vláken typu plášt-jadro pre výrobu netkaných textílií. Nové vlákna, nazývané Trilon, sú vyrábané špeciálnym postupom a môžu byť zmesované s PP, PES, VS. Trojkomponentné vlákna sú získavané z termoplastických polymérov a kopolymérov ako PP, PES, Co-PES, Co-PP a sú dostupné v dvoch variantách:

A) jadro sa tavi pri 165 °C, plášt pri 128 °C a tiež nižších, napr.

100 °C

B) jadro sa tavi pri 256 °C, plášt pri 128 °C a tiež nižších, napr. 100 °C.

Obe varianty A i B sú dostupné v 6 typoch pre rôzne použitie. Dĺžka vláken pre výrobu pavučiny je od 40 do 60 mm, pre kladenie vzduchom alebo vodou od 3 do 12 mm.

Nové vlákno Kermel Tech

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 98

Výsledkom dlhorčného výskumu firmy Rhodia Kermel SA, Francúzsko je nové polyimido-amidové vlákno Kermel Tech, ktoré spĺňa požiadavky na tepelnú a chemickú odolnosť pre technické aplikácie. Vlákno má výnimočné vlastnosti: vysokú odolnosť voči kyseline sírovej a chlorovodíkovej, vysokú pevnosť a ľahlosť zvlášť vhodné pre plste, extrémna odolnosť voči mechanickému ľahu dôležitá pre filtračiu, prevádzková teplota 200 °C (tepelná odolnosť je o 15 % vyššia než u ostatných nehorlavých vláken), vrchol prevádzkovej teploty je 240 °C. Vlákno s dlhou životnosťou pri vysokých teplotách je vhodné pre filtračiu horúcich plynov, elektrickú izoláciu za vysokých teplôt, pre kompozity s tepelnou odolnosťou a odolnosťou voči ohňu.

Vlákno X-Static od Noble Fiber Technologies

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 98

Americká spoločnosť Noble Fiber Technologies je výrobcom polyamidových nití z nekonečných vláken. Spoločnosť vyvinula postup v členení kovového striebra do polyamidovej bázy. Výrobok je veľmi vhodný pre použitie v potravinárskom a drogistickom priemysle a pri výrobe liekov. Vlákno je antimikrobiálne (eliminuje baktérie, ktoré spôsobujú zápach a pliesne), nie je toxické, neobsahuje chemikálie ani pesticidy, je schopné prenosu tepla, je antistatické a tiež využiteľné v terapii vďaka vodivým vlastnostiam.

FiberVisions: Nové mPP mikrovlákna

CHEMICAL FIBERS INTERNATIONAL, 52, 2, April, 2002, str. 52

Úlohou spolupráce firiem Atofina (Belgicko) a FiberVisions (Dánsko) bolo optimalizovať podmienky spracovania pre výrobu jemnejších PP vláken a vývoj polyméru, ktorý by bol použitý pre tepelné pojenie. Polymerizácia propylénu sa uskutočňuje za prítomnosti katalyzátora, v tomto prípade sú Ziegler-Nattove katalyzátory nahradené metallocennými katalyzátormi, ktoré umožňujú užšiu distribúciu molekulárnej hmotnosti polyméru. Táto vlastnosť zlepšuje konzistenciu pri zvlákňovaní a umožňuje výrobu vláken s menším priemerom. Vlákno sa vyrába v jemnostiach 1,0; 1,2 a 1,5 dtex, s pevnosťou 3,0–3,5 cN/dtex a 200–300 %-nou ľahnosťou. Ďaľšie vlastnosti vláken sú uvedené v tabuľke č. 1. V tabuľke č. 2 sú uvedené vlastnosti netkaných textílií. Vlákno sa spracúva predovšetkým na výrobu tepelne pojených textílií pre detské plienky, dámske vložky, a na výrobu rún kladených za mokra pre filtrační materiály.