

**VLAKNA
TEXTIL**

VLAKNA TEXTIL



VÚTCHEMITEK



TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC
FAKULTA TEXTILNÍ



VÚCHV



SPSV



Výskumný ústav
Gumárenský
MATADOR

**Ročník 12.
2005**

ISSN 1335-0617

Indexed in:

**Chemical
Abstracts,**

**World Textile
Abstracts**

EMBASE

**Elsevier
Biobase**

**Elsevier
GeoAbstracts**

Vlákna a textil (4) 2004
Fibres and textiles (4) 2004

CONTENTS

TEXTILE MATERIALS

- 3 Murárová A., Rusnák A., Jambrich M.
Hollow PET Fibres and Their Deformability
- 7 Dipayan D.
Yarn Strength as a Function of Gauge Length-a Critical Review
- 13 Kovár R., Angelová Y., Kyosev Y.
Evaluation of the Elastic Behaviour of Knitted Fabric

TEXTILE FINISHING

- 18 Čížová A., Sroková I., Jurík D.
Replacement of Disperse Dyes by Acid Dyes in the Process of Dyeing Polyamide Knitwear
- RESEARCH**
- 25 Marcinčin A., Körmendyová E., Rusnák A., Hricová M.
Rheological Properties of Polyethylene Terephthalate/
Polybutylene Terephthalate Blends and Mechanical
Properties of Polypropylene-Polyester Blend Fibres
- 29 Jurenková M., Marcinčin A.
Fibre-Forming Polymer Nanocomposites. II. Rheology of the
Polymer Nanocomposites
- 33 Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.
Modification of Polypropylene for Purpose Dye of PP Fibres
with Classic Process from Bath

TESTING

- 37 Polláková R.
Test Methods for Evaluation of Colour Fastness and
Comparison of the Results

OBSAH

TEXTILNÉ MATERIÁLY

- 3 Murárová A., Rusnák A., Jambrich M.
Duté vlákna a ich deformovateľnosť
- 7 Dipayan D.
Pevnost příze jako funkce upínací délky – kritický přehled
- 13 Kovár R., Angelová Y., Kyosev Y.
Hodnocení elasticity zátažných pletenín

ZOŠLACHŤOVANIE

- 18 Čížová A., Sroková I., Jurík D.
Náhrada disperzných farbív kyslými farbivami pri farbení
polyamidových pletenín

VÝSKUM

- 25 Marcinčin A., Körmendyová E., Rusnák A., Hricová M.
Reologické vlastnosti zmesí polyetyléntereftalát/
polybutyléntereftalát a mechanicko-fyzikálne vlastnosti
zmesných polypropylén-polyesterových vláken
- 29 Jurenková M., Marcinčin A.
Vláknotvorné polymérne nanokompozity . II. Reológia
polymérnych nanokompozítov
- 33 Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.
Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vláken
klasickým postupom z kúpeľa. II. časť

SKÚŠOBNÍCTVO

- 37 Polláková R.
Skúšobné metódy hodnotenia stálofarebnosti a porovnanie
výsledkov hodnotení

Slovo čitateľom



Redakcia časopisu Vlákna a textil tak ako mnoho iných redakcií odborných periodík sa zaobráva redakčnou a zostavovateľskou prácou, ktorá sa týka výberu, odborného zostavenia a redakčného spracovania publikácií súborného charakteru.

Hlavný dôraz sa kladie na pôvodné vedecké práce. Tieto práce zverejňujú originálne výsledky vlastnej práce autora, alebo autorského kolektívu. Môžu to byť tiež syntetizujúce vedecké práce. Pôvodné vedecké práce sú v časopise Vlákna a textil napísané väčšinou v anglickom jazyku. Sú indexované v piatich abstrahujúcich tituloch, ktoré sú uvedené na prednej strane obálky tohto časopisu. To je príležitosť na informovanosť a prepojenie do odborného sveta. Ku každej anglickej publikácii je uvedený abstrakt v slovenskom, alebo českom jazyku. Niektoré anglické články sú uvedené v skrátenej verzii tiež v národnom jazyku podľa rozhodnutia autora.

Redakcia má trvalú snahu zvyšovať úroveň časopisu nielen po odbornej, ale aj po jazykovej stránke. Z týchto dôvodov anglické texty podliehajú jazykovej korektúre rodeným hovorcom a robí sa recenzia.

V časopise Vlákna a textil sú zverejňované tiež odborné, prehľadové a hodnotiace práce, ktorých spracovanie si vyžaduje vysokú odbornú kvalifikáciu autorov. Sumarizačné práce sa vyznačujú vysokým stupňom originálnosti, pretože sústredením prevzatých a citovaných informácií vytvárajú novú kvalitu. Odborné, prehľadové a hodnotiace práce sú zväčša v národnom jazyku.

Redakcia prijíma tiež práce, ktoré populárnym spôsobom sprístupňujú širšej odbornej verejnosti výsledky vedeckovýskumnnej a technickej teórie a praxe, práce oznamovacieho charakteru a pod. V časopise sa uverejňujú aktuálne informácie z vedeckovýskumných a vývojových pracovísk a z priemyselnej praxe. Informačné podklady dodávajú pracoviská samy.

Redakcia zadeľuje články do rubrík podľa typologického hľadiska a tématického zamerania. S ohlasom čitateľov sa stretáva rubrika „Z konferencii“. Poskytuje hlavné informácie z medzinárodných konferencií a cestu k získaniu ďalších informácií, ak čitateľ prejaví záujem.

Až do minulého roka bola v časopise Vlákna a textil stála rubrika Zo zahraničných časopisov. Dnes, keď prevláda priamy prístup do knižníc cez internet sa táto rubrika pravdepodobne už nebude robiť. Na tomto mieste si dovoľujem čitateľov upozorniť, že nás časopis od minulého roka nájdete tiež na internetovej adrese www.stuba.sk.

Priestor v časopise Vlákna a textil je vymedzený aj laudácií významným osobnostiam v odbore chémia a technológia vlákien, textilu a polymérnych materiálov pri príležitosti ich životných jubileí.

Na záver si dovolím ponúknuť miesto v časopise Vlákna a textil na reklamu pre všetkých záujemcov, ktorí chcú propagovať svoje výrobky, technológie a iné činnosti z odboru.

Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.
Zástupca redaktora

HOLLOW PET FIBRES AND THEIR DEFORMABILITY

Murárová A.¹, Rusnák A.¹, Jambrich M.²

¹ Slovak university of technology in Bratislava, Faculty of chemical and food technology,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: anna.murarova@stuba.sk

² University A. Dubček in Trenčín, Faculty of industrial technologies,
T. Vansovej 1054/45, 021 32 Púchov, Slovak Republic

The paper deals with the evaluation of hollow PET fibres with one and more hollows in their volume. Thickness of these hollows is 10 times smaller than fibre's diameter and their lengths are identical. In longitudinal direction, the hollows – channels are parallel with main fibre axis. This macromorphological structure of fibre could be used to regulate and optimalize mechanical deformability of elementar fibres and textile structures composed from these fibres when considering thermal comfort.

Keywords: Hollow fibres, deformability, nonwoven textiles, compressibility, thermal resistance

INTRODUCTION

Hollow chemical fibres have different architecture compared to circular fibres. Their production consists of deliberate change of geometric parameters of fibres on level of elementar fibres. This process requires special spinning spouts with profiled openings and rheologic regime during spinning ensuring required architecture of fibres. Hollow and profiled chemical fibres have numerous properties with higher utility value compared to classic circular fibres. Their specific properties are very similar to natural fibres. Based on their physical properties they are designed for use in numerous composite textile materials with a secondary composite element, such as solid, liquid or gas substance. If the secondary composite element is air which is permanently built in hollows of fibres and loosely constructed in textile construction with a high volume ratio than such textile composite material has a low thermal conductivity and high thermal resistance. Such materials demonstrate an important influence of deformability of hollow elementar fibres as well as textile layers to thermal comfort of product, [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

EXPERIMENTAL

Experimental material

Hollow PET fibres

Hollow PET fibres with basic properties listed in table 1 were studied during experiment.

Table 1 Basic properties of PET fibres

Sample	Fibre profile	Linear weight dtex
1	non-hollow	7,2
2	one-hollow	8,8
3	four-hollow	8,8
4	ten-hollow	9,7

Nonwoven fabrics from hollow PET fibres

Nonwoven textiles were prepared by fiber-webs superposition in cross-section direction on carding machine in total and partial presence of fibres.

Experimental methods

Preparation of fibres micro-cuts

In order to prepare micro-cuts we used method of fibre cutting on parafine carrier in sank microtom. Fibre micro-cuts of 2–8 µm thick, after melting parafine carrier in xylene, were a suitable material for microscopic observation and fibre profile cross-section picture analysis.

Mechanical deformation of fibres

Deformation – relax tension examinations of hollow fibres were realized on TMA thermo-mechanic analyzing machine from Shimadzu. Deformation conditions for all samples were the same. Deformation speed was 500g/min for a period of 15 min. After samples release we registered a 15 minutes long relaxation. Fixative length of fibre was 10,1 mm. Measuring temperature was 22 °C. The deformation curves helped us to set ratios of elastic, flow reversible and permanent deformation.

Textile layer compressibility

Compressibility of nonwoven fabric layer during constant compression of 1 kPa for a period of 5 hours is expressed by compressibility coefficient K_s [1] according to the following relation:

$$K_s = (h - h_s)/h \quad (1)$$

where h – textile layer thickness before compression [mm], h_s – textile layer thickness [mm] after 1 kPa compression for a period of 5 hours.

Thermal resistance

Thermal resistance of nonwoven fabric composite

layer was measured on Alambeta device on instrument at a temperature difference of 10 °C. Coefficient of thermal resistance change through textile layer was determined in % according to the following relation:

$$r_s = [(r - r_1) \cdot 100]/r \quad (2)$$

where r – thermal resistance of textile layer [m^2KW^{-1}], r_1 – thermal resistance of textile layer after 1 kPa compression for a period of 5 hours.

RESULTS AND DISCUSSION

Profile of hollow fibres and their deformability

Figure 1 shows real profile of evaluated PET fibres in cross-section and longitudinal direction. Number and size of hollows are main properties of hollow fibres.

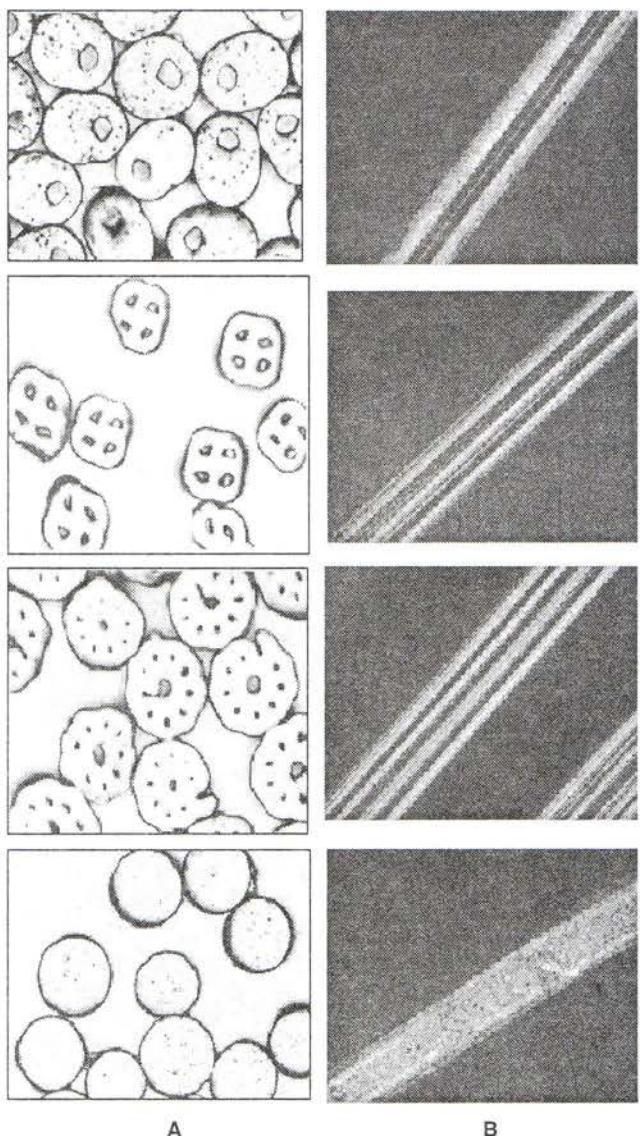


Fig. 1 Fibre profiles: A – one-hollow, four-hollow, ten-hollow and non-hollow cross-section profile, B – longitudinal profile of one-hollow, four-hollow, ten-hollow and non-hollow fibre in polarized light of microscope

Hollows in longitudinal direction are highlighted in polarized light of microscope. These hollows-channels are connected with a uniform thickness of about 2 µm and prevailing linear dimension.

Ratio of hollow area to total area of fibre in cross-section increases with the number of hollows. Hollow ratio is expressed in % according to the following relation:

$$P_d = (S_d \cdot 100)/S_v \quad (3)$$

where S_v – area of fibre in cross-section [mm^2], S_d – area of hollows in cross-section [mm^2].

Number of hollows and their ratio in fibre were evaluated according to their influence to deformability of fibres. Deformability of fibres is expressed by level of elasticity in % according to the following relation:

$$\varepsilon^o = (\varepsilon_s \cdot 100)/\varepsilon_c \quad (4)$$

where ε_s – elastic deformation [%], ε_c – total deformation [%].

Table 2 lists deformations and level of fibre elasticity. Figure 2 illustrates dependency of level of elasticity on size of hollows.

Total deformation and specific components in total deformation are different in evaluated samples of fibres in dependence on their geometry. Non-hollow fibres have the highest level of elasticity. Figure 2 shows qu-

Table 2 Deformation of hollow PET fibres with different profile

%	non-hollow profile	one-hollow profile	four-hollow profile	ten-hollow profile
ε_c , %	6,5	8,2	8,4	7,4
ε_s , %	1,6	1,9	2,0	1,8
ε_{ls} , %	2,3	2,8	2,0	2,2
ε_t , %	2,6	3,5	4,4	3,4
ε^o , %	24,6	23,2	23,8	24,3

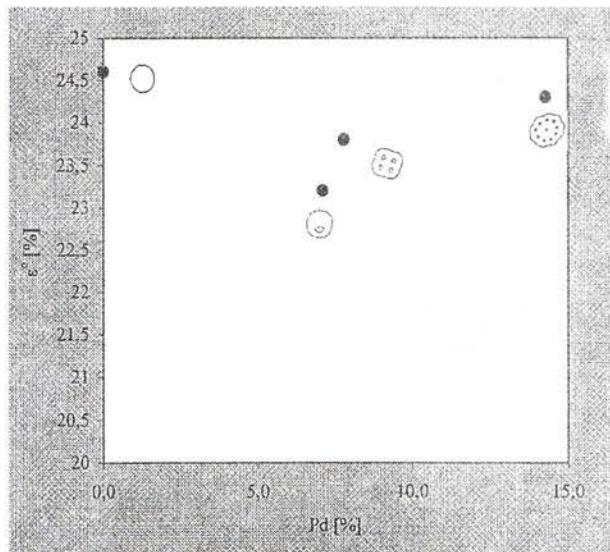


Fig. 2 Level of elasticity ε^o in dependence on ratio of hollow area P_d in PET fibres

alitative progress of elasticity level in dependence on number and size of hollows in fibre. The biggest difference of elasticity level is seen between non-hollow and one-hollow fibre. Ten hollow fibre and non-hollow fibre are the most identical in ε° compared to fibres with lower number of hollows. Hollows in ten-hollow fibre are small but proportionally distributed. Tension stress in this fibre will probably be proportionally distributed and similar to non-hollow fibre.

Textile layer compressibility and thermal resistance

Thermal resistance of textile layer depends on its composition and macromorphological structure. Nonwoven fabric composed from hollow fibres and air with restricted mobility in hollow fibres and in between fibres report high thermal resistance. Nonwoven fabric prepared by fiber-webs superposition is voluminous and easily compressed. Air ratio in nonwoven fabric considerably decreases after its compression. In consequence thermal resistance decreases. Due to conductive contact increase between fibres during compression the thermal conductivity increases. Heat transfer mechanics changes during compression.

Figure 3 shows dependency between coefficient of compressibility of nonwoven fabric and difference of thermal resistance due to compression.

Nonwoven fabric compressibility is strongly influenced by its thermal management. It is obvious that nonwoven fabric compressibility will mainly depend on deformability of fibres making its construction. Comparing figures 2 and 3 we can observe a good conformity between level of hollow fibre elasticity and compressibility of nonwoven fabrics made from these fibres. Dependence K_s and ε° is proportional. This information is important when it comes to thermal comfort and designing. Figure 3 shows that r_s thermal resistance difference proportionally increases with increase of compression coefficient. In other words, r_1 thermal resistance of nonwoven fabric with reduced thickness decreases during compression. From the point of view of hollow fibre deformability and nonwoven fabric compressibility the four-hollow PET fibres are the best to ensure thermal comfort in evaluated samples.

CONCLUSION

The experiment proved the existence of continuity between deformability of elementar fibres and textile layer composed from these fibres. Dependency betwe-

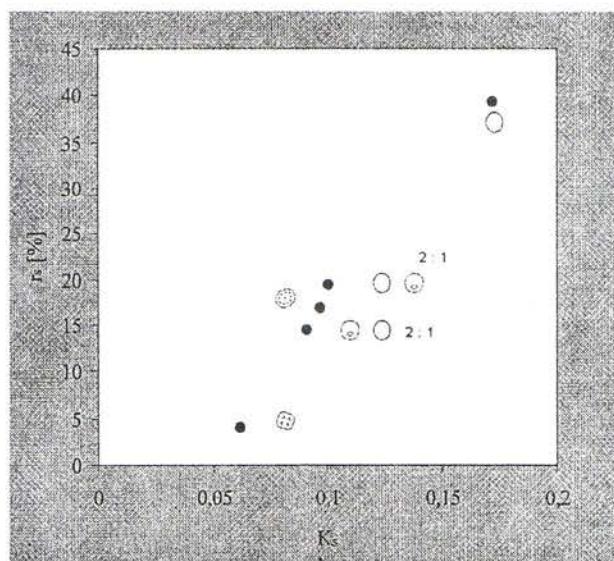


Fig. 3 Dependence of thermal resistance difference r_s on compression coefficient K_s

en ε° elasticity level and K_s textile layer compressibility is proportional. Thanks to the facts known about deformability of hollow fibres it is possible to design textile products with required thermal comfort.

References

- Murárová A., Jambrich M.: Makroštruktúra a vlastnosti geometricky modifikovaných PES vláken. *Textil* 48 (5–6) 83–85, 1993
- Revílaková J., Jambrich M., Murárová A.: Preparation, Properties and Use of Fibres with Changed Geometry. *Vlákna a textil* 1 (2) 92–97, 1994
- Jambrich M., Budzák D., Ďurčová O., Jambrich P., Michlík P., Murárová A., Štupák A.: The Polypropylene Fibres and Fibrous Materials with the Higher Physical Activity. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 6 (4) 33–35, 1998
- Hes L.: Thermal Properties of Nonwovens. In: Congress Index 87, Geneva 1987
- Hes L.: Effective Thermal Resistance of Fibrous Layers Used in Sleeping Bags. In : 5th International Conference TEXSCI 2003, Liberec 2003
- Murárová A., Jambrich M., Rusnák A.: Profilované a duté vlákna v kompozitoch. *Chemické listy* 98 (11) 1066, 9L–20, 2004
- Rusnák A., Murárová A., Holecová P.: Štúdium geometrie vláken a jej vplyvu na vybrané vlastnosti vláken a vláknitých materiálov. *Chemické listy* 98 (8) 790–791, 15P–10, 2004

Acknowledgement: The present work is sponsored by the research VEGA 1/2451/05

Received: January 2005

Duté PET vlákna a ich deformovateľnosť

Translation of abstract:
Hollow PET Fibres and Their Deformability

Duté PET vlákna, ktoré sú predmetom skúmania v tejto práci obsahujú 1 a viac dutín vo svojom objeme. Tieto dutiny dosahujú hrúbku až 10krát menšiu ako je priemer vlákna a dĺžku majú zhodnú s dĺžkou vlákna. V pozdĺžnom smere sú dutiny – kanálky paralelné s hlavnou osou vlákna. Takáto makromorfologická štruktúra vlákna sa môže využiť na regulovanie a optimalizáciu mechanickej deformovateľnosti elementárnych vlákien a textilných štruktur zložených z týchto vlákien vzhľadom k tepelnému komfortu.

YARN STRENGTH AS A FUNCTION OF GAUGE LENGTH A CRITICAL REVIEW

Dipayan D.

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

This review paper summarizes some of the interesting imaginations, concepts, and relations regarding yarn strength dependence on gauge length. It also compares the predictability of some of the existing yarn strength models in relation to the actual yarn strength behavior at different gauge lengths.

1 INTRODUCTION

Yarn strength measurements are usually carried out at a 500 mm gauge length. However, in practice, yarns are stressed at different lengths. Therefore, yarn strength measurements only at a 500 mm gauge length are not sufficient. Hence, it is also necessary to know yarn strength at other gauge lengths. Measuring yarn strength at many different gauge lengths using a commercially available tensile tester is not at all a realistic idea. Additionally, those tensile testers do not allow us to measure the strength of a relatively long length of yarn. To solve these problems, numerous attempts have been made in the past to predict yarn strength behavior at different gauge lengths. Several interesting findings concerning the dependence of yarn strength on gauge lengths were reported. Some of the interesting speculations, concepts, and relations are critically reviewed in this article.

2 REVIEW

2.1 Theory of Weakest Link

The most frequently quoted theory regarding yarn strength behavior at different gauge lengths is the weakest link theory, which was first used by Peirce [1]. He imagined a longer yarn specimen ("chain") consisting of several successive short specimens ("links") connected in a series, and the strength of the longer specimen is that of the weakest short specimen. In other words, a single breakage among these short specimens causes the breakage of the whole longer specimen. Therefore, it is understandable that a longer yarn specimen is weaker than a shorter specimen. Besides Peirce, several textile researchers, Kapadia [2], Kausik, et al. [3], and Hussain et al. [4], to name a few, have also agreed about the existence of the weakest links in yarns.

2.2 Distributions of Strengths along Yarns

2.2.1 Independent Strengths

It is sometimes hypothesized that the strengths of

successive short specimens of an equal length along a piece of yarn are mutually independent. This means that the breakage of one short specimen does not affect the breakage of the other short specimens. This was first theorized by Peirce [1]. Under this hypothesis, no correlation exists between the strength of successive short sections along a piece of yarn.

Under the assumption of the independent weakest link, the cumulative distribution function $F(S, l)$ of the strength of the longer specimen of length l is related to the cumulative distribution function $F(S, l_0)$ of the strength of the shorter specimen of length l_0 by the following expression

$$F(S, l) = 1 - \left[1 - F(S, l_0) \right]^{\frac{l}{l_0}} \quad (1)$$

The step-by-step derivation of the above expression is shown in Neckář's publication [5]. It also shows that the probability distribution function $f(S, l)$ of strength S of the longer specimen is related to the probability density function $f(S, l_0)$ of the short specimen as follows

$$f(S, l) = \frac{l}{l_0} f(S, l) \left[1 - F(S, l_0) \right]^{\frac{l}{l_0}-1} \quad (2)$$

However, Knox & Whitwell [6] and Realff, et al. [7] have statistically observed that the independent weakest link hypothesis is not appropriate for cotton yarns.

2.2.2 Dependent Strengths

Sometimes it is considered that the breakage of one short specimen affects the breakage of other short specimens. This means that the strengths of successive short specimens along a piece of yarn are dependent.

Spencer-Smith [8] introduced this concept by theorizing that the strength of the neighboring fracture zones in yarns is related to each other partly because the same long fibers will occur in a number of fracture zones and partly because of the non-random irregularities introduced into the thickness of the yarn by the preparatory and spinning machineries. (The fracture zone, as first reported by Turner [9], is that small region where an actual fracture takes place while testing the strength of a long length of yarn.)

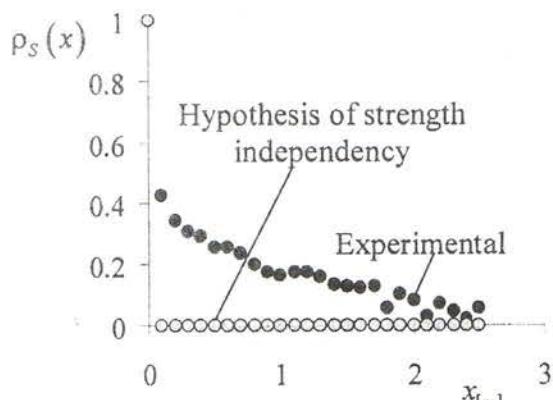


Fig. 1 Yarn strength correlograms [11]

Later on, Neckář & Das [10] showed that the strength of successive 50 mm neighboring sections in cotton yarns is correlated. They measured the strength of every alternate 50 mm specimen along a yarn and estimated the strength autocorrelation coefficients $\rho_s(x)$, where x is the distance between the two specimens. These coefficients in the case of 35.5 tex cotton carded rotor yarn (an example) are shown in Figure 1. The strength of the autocorrelation coefficients under the hypothesis of the strength independence is also shown. Similar results were obtained with other technological cotton yarns with different counts and twists [11].

2.3 Frequency Distributions of Strengths

2.3.1 Gaussian Distribution

Peirce [1] hypothesized that the strength of short specimens follows the two-parametric Gaussian distribution. However, no attempt was made by him to verify it. Later on, using a quantile-quantile plot, Das [11] concluded that the actual yarn strength dataset corresponding to the 50 mm gauge length of various technological yarns can be reasonably regarded as a sample taken from a population following a Gaussian distribution. Trutnev et al. [12], conducted 500 strength measurements on ring and rotor yarns with different counts each at a 500 mm gauge length and on the basis of a χ^2 criterion, they found that the experimental dataset did not differ significantly from the Gaussian distribution at a 95% significance level. A similar observation was earlier reported by Perepelkin [13] and Pozdniakov [14].

2.3.2 Weibullian Distribution

An attempt was made by Realff, et al. [7], to fit the experimental strength datasets of polyester-cotton (65/35) blended ring and air-jet spun yarns measured at different gauge lengths with two and three-parametric Weibullian distributions. Applying the Kolmogorov-Smirnov goodness-of-fit test, they found that both of the two and three-parametric Weibullian distributions were in accordance with the experimental datasets at a 95 % significance level, and the three-parametric Weibullian

distribution did not bring about any significant increase in the goodness of the fit as compared to the two-parametric Weibullian distribution.

2.3.3 Pearsonian Distribution

Kapadia [15] conducted 80,000 strength measurements on various cotton carded ring yarns at a gauge length of 12 inches and used Pearsonian statistics to verify the experimental results with different Pearsonian distribution types. According to his observations, the experimental strength distributions were not adequately fitted by the Pearsonian curves. But when he considered the yarn strength and yarn count together as one variable, namely the count-strength product, the distributions were adequately represented by the Pearsonian types of curves, namely types I, III, and IV. (Here it is remarked that the normal distribution is known as a "zero" type Pearsonian distribution.) He thus concluded that the heterogeneity of the yarn strength was due to the heterogeneity of the yarn count.

2.4 Mechanisms of Yarn Breakages at Different Gauge Lengths

There are two primary mechanisms of yarn breakages: fiber breakage and fiber slippage [16]. In general, if two similar yarns are broken by different mechanisms, the one breaking due to fiber slippage, as opposed to fiber breakage, should result in a lower strength. Here, yarn twist plays an important role. An increase in the yarn twist will cause the breaking mechanism to change from one dominated by fiber slippage at a low twist multiplier to one dominated by fiber breakage at a higher twist multiplier.

Based on scanning electron microscopic photographs of unbroken, partially broken, and completely broken samples, Realff, et al. [7], concluded that the mechanism of the breakage might also change due to a decrease in the gauge length. Moreover, at a gauge length well above the staple length of the fiber, only a few percent of the fiber population of the specimen were held in either test jaw. Conversely, at a gauge length well below the staple length, nearly all the fibers were held at both ends by the test jaws, preventing significant fiber slippage from occurring until the fibers first broke in tension. At gauge lengths between these two extremes, an increasing percentage of fibers in the test specimen was held at one end as the gauge length is decreased. Hence, there would be a marked increase in yarn strength for gauge lengths well below the staple length where fiber slippage is precluded, as compared to long gauge lengths (for example, a standard gauge length) where fiber slippage may prevail depending on yarn structure. Besides yarn structure, the fiber properties are also playing significant roles in determining the strength of yarns at different gauge lengths, as reported by Perepelkin et al. [17]. They reported that the role of fiber

strength in determining yarn tensile characteristics was very dominant at a short gauge length (for example, 50 mm), while at a higher gauge length (for example, 500 mm), the role of inter-fiber friction was more significant than the role of fiber strength.

2.5 Types of Yarn Breakages at Different Gauge Lengths

Hearle & Thakur [18] classified yarn breakages into two types: catastrophic and non-catastrophic. Catastrophic yarn breakage occurs when all the fibers break or slip completely at the same load. The load-extension curve of a yarn that undergoes catastrophic breakage is shown in Figure 2 (a). Yarn is said to have broken non-catastrophically when all the fibers do not completely break or slip at the same load. When a few fibers break, the remaining fibers continue to take up the load, with different sets of fiber breaking at different loads. The load-extension curve for a piece of yarn that breaks non-catastrophically is shown in Figure 2 (b).

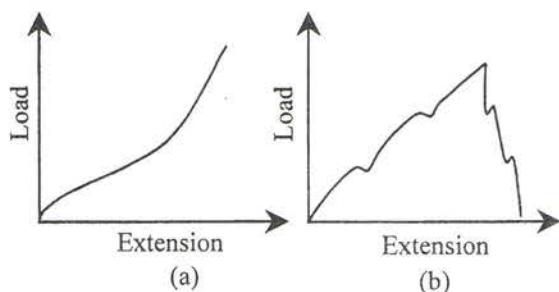


Fig. 2 Schematic representation of types of yarn breakages: (a) Catastrophic and (b) non-catastrophic [19]

Radhakrisnaiah Huang [20] studied the effect of gauge length on the load-extension behavior of 100 % cotton and 50/50 polyester-cotton blended yarns produced by different spinning technologies. They found all the yarns showed catastrophic breakage at 500 mm gauge length testing, while during a 45 mm gauge length testing, only the ring spun yarns showed mostly catastrophic breakage, while the rotor, air-jet, and friction spun yarns showed mostly non-catastrophic breakage. Thus they concluded that the manner of yarn breakage at a short gauge length (45 mm) is different from that at a long gauge length (500 mm).

2.6 Prediction of Yarn Strength at Different Gauge Lengths

Several attempts have been made by textile researchers to establish equations for predicting actual yarn strength at different gauge lengths. Most of them were purely empirical; only a few were theoretical.

2.6.1 Peirce's model

Peirce [1] was the first to model yarn strength beha-

vior at a short gauge length. Under the assumptions that 1) the weakest-link theory applies to yarns, 2) the strengths of short specimens of length l_0 are independent, and the 3) strengths of those specimens follow Gaussian distribution, he obtained the following approximate relations

$$\bar{S}^* = \bar{S} + 4.2\sigma_s [(l/l_0)^{-1/5} - 1] \quad (3)$$

$$\sigma_{s*} = \sigma_s (l/l_0)^{-1/5} \quad (4)$$

where \bar{S}^* and \bar{S} are the mean strength values corresponding to the gauge lengths l and l_0 ($l > l_0$), respectively; σ_{s*} and σ_s are the standard deviations of strength corresponding to the gauge lengths l and l_0 , respectively. These relations, however, do not correspond well to the reality, as reported from time to time by several researchers, Meredith [21], Morton & Hearle [22], to name a few. As a cause of this discrepancy, Peirce's assumption of an independent weakest link was disputed by Knox & Whitwell [6] and Realfiff, et al. [7]. With a view to the characteristics of the hazard function and the Weibullian parameters, respectively, they doubted the existence of the independent weakest link in staple yarns. Later on, Neckář & Das [10] experimentally proved that Peirce's assumption of strength independence was incorrect; to the contrary the strength of successive short specimens (each of 50 mm length) along a piece of yarn is dependent. The concept of strength dependence was imagined long before by Spencer-Smith [8]. His model will be briefly discussed in the next section. A very interesting point with respect to Peirce's theory was issued by Zurek [23]. According to his experimental experience, yarn breakages occur depending on the yarn twist, and this consideration was neglected in Peirce's model.

2.6.2 Spencer-Smith's model

Spencer-Smith [8] worked theoretically on the assumption that the strength of the consecutive failure zones in a piece of yarn is dependent. He considered a yarn composed of a chain of N fracture zones of the same length l_f and strength S_1, S_2, K, S_j, K, S_N where S_j is the strength of the j^{th} fracture zone and \bar{S}_N is the mean strength of these fracture zones. If a section longer than a few fracture zones, e.g., a section comprising q fracture zones, is stretched, then the strength of the adjacent fracture zones in this section will be $S_{j,1}, S_{j,2}, K, S_{j,q}$ where j refers to the particular section comprising q fracture zones. Of course, the strength of this section is equal to that of the weakest fracture zone in this section. This is expressed by the symbol $S_{j(q)\min}$. When similar section comprising q fracture zones is considered, this section is referred by m , and the strength of this section is expressed by the symbol $S_{m(q)\min}$. The mean of those minimum strength values, if the n sections are broken, will be $\bar{S}_{n(q)\min}$, and naturally this value will be smaller than \bar{S}_N . The difference between the overall

mean strength of the fracture zones and the mean of the minimum values for the sections comprising the q fracture zones will take the following form

$$\bar{S}_N - \bar{S}_{n(q)\min} = w(q)\sigma_f R(q) \quad (5)$$

where $w(q)$ is the statistical function defined by the mean difference between the mean and the minimum value of q individuals selected at random from the appropriate normalized frequency distribution, σ_f is the variance of the strength of all the fracture zones in the yarn, and $R(q)$ is the serial correlation function. However, no attempt has been made to verify this model on the basis of the actual strength measurements of successive fracture zones along a piece of yarn. Therefore, Spencer-Smith's proposed relation between yarn strength and length is open to criticism.

2.6.3 Neckář's model

Neckář [10] modeled yarn strength as a summation of two independent stationary, ergodic, Markovian, and Gaussian (SEMG) stochastic processes. This was experimentally verified with thirty-one cotton yarns with varying counts and twists produced by various spinning technologies [11]. This work reported a new characterization of yarn strength, i.e., in terms of the autocorrelation characteristics. Moreover, how to use those characteristics in order to predict the basic statistical parameters as well as the frequency distributions of the strength of yarn specimens of different lengths (50 mm to 5000 mm) was illustrated. Different empirical relations between strength and length were found in various yarns depending on the degree of strength autocorrelation. Contrary to this, Peirce [1] reported only one empirical relation (Equation 1) between strength and length for all the yarns, irrespective of the material and technology used for their production. The comparison between Neckář's and Peirce's models on the basis of actual (experimental) strength-length behavior is shown in Figure 3.

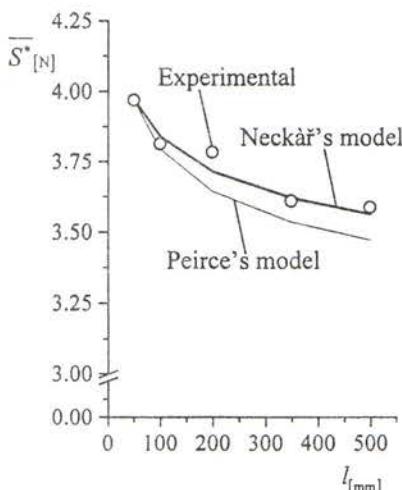


Fig. 3 Average strength \bar{S}^* versus gauge length l in 20 tex cotton carded compact yarn with 977 tlp [11]

2.6.4 Mark's finding

Mark [24] proposed the following empirical strength relation between shorter and longer specimens

$$S^* = S - TG \log_e(l/l_0) \quad (6)$$

where S^* and S are strengths measured at gauge lengths l and l_0 , respectively, T is the yarn count, and G is the degree of imperfection indicating the rate of decrease in strength with increasing the gauge length.

2.6.5 Kapadia's observation

Based on a vast amount of experimental data, Kapadia [2] suggested the following expression

$$S_M = EM^F \quad (7)$$

where M denotes the order of multiple lengths (1 foot long multiples) forming various test specimens, S_M is the corresponding strength, E and F are the two constants.

2.6.6 Sippel's finding

On the basis of experimental observations, Sippel [25] proposed the following empirical relation

$$(S^* - S_\infty)^{-1} = (S_0 - S_\infty)^{-1} + HI \quad (8)$$

where S_0 represents the strength corresponding to the zero gauge length, S^* denotes the strength of a yarn specimen of length l , S_∞ indicates the strength of an infinitely long yarn specimen, and H is a parameter indicating the material used for yarn production.

2.6.7 Zurek and his coworkers' observations

Zurek and his coworkers [26, 27] reported the following empirical relation

$$S^* = S_f \left\{ 1 - 3.64v \left[1 - (l/l_f)^{1/7} \right] \right\} \quad (9)$$

where S^* denotes the strength of the longer specimen of length l , S_f indicates the strength of the fracture zone of length l_f , and v is the coefficient of the variation of the yarn's linear density. Using some approximate relations for the theoretical evaluations of S_f , v , and l_f , they determined theoretical strength values corresponding to a 500 mm gauge length from the above equation, which were moderately correlated (correlation coefficient - 0.79) with the experimental strength values of cotton carded and combed ring-spun yarns measured at a 500 mm gauge length. Later on, Frydrych [28], one of the coworkers, replaced v in the above equation by the coefficient of the variation of the strength of the fracture zones and approximated this coefficient by considering the length of the fracture zone as 5 mm, and then found a high correlation coefficient (0.94) between the theoretical and actual strengths of the cotton yarns corresponding to a 500 mm gauge length. However, in most of the cases, the theoretically obtained strength values were higher than those obtained experimentally.

2.6.8 Hussain and his coworkers' observations

Based on the experimental strength data of cotton ring and rotor yarns measured at different gauge lengths, Hussain *et al.* [4], presented the following power-law relation

$$S^* = T \left[C + A(I+D)^{-B} \right] \quad (10)$$

where S^* represents yarn strength measured at gauge length I , T is the yarn count, A, B, C and D are constants. They observed the strength of both the ring and rotor yarns was decreasing with an increase in the gauge length, but the rate of decrease was more in the case of the ring yarn than the rotor yarn. According to them, this was due to the fact that the rotor yarns are more uniform along their length than their ring counterparts.

3.CONCLUSION

It is understood that yarn strength can be more precisely modeled under the verified assumption of the dependent the weakest link principle as compared to the "incorrect" hypothesis of the independent weakest link principle. Apart from this, it is very likely that the mechanism of yarn breakages at all gauge lengths are not the same and that the turns (twists) in the yarns are redistributed during the measurement of the yarn strength. Incorporating these facts into a model will certainly lead to a more practical method for predicting yarn strength behavior at different gauge lengths.

4. REFERENCES

- 1 Peirce, F. T. 1926, 'Tensile Tests for Cotton Yarns v. The Weakest Link Theorems on The Strength of Long and Composite Specimens', *Journal of Textile Institute*, vol. 17, pp. T 355–T368.
- 2 Kapadia, D. F. 1935, 'Single-Thread Strength Testing of Yarns in Various Lengths of Test Specimen', *Journal of Textile Institute*, vol. 26, pp. T242–T260.
- 3 Kausik, R. C. D., Salhotra, K. R. & Tyagi, G. K. 1989, 'Influence of Extension Rate and Specimen Length on Tenacity and Breaking Extension of Acrylic/Viscose Rayon Rotor Spun Yarns', *Textile Research Journal*, vol. 59, pp. 97–100.
- 4 Hussain, G. F. S., Nachane, R. P., Krishna Iyer, K. R. & Srinathan, B. 1990, 'Weak-Link Effect on Tensile Properties of Cotton Yarns', *Textile Research Journal*, vol. 60, pp. 69–77.
- 5 Neckář, B. 1998, Morphology and Structural Mechanics of General Fibrous Assemblies (Czech), Technical University of Liberec, Czech Republic.
- 6 Knox, L. J., Jr. & Whitwell, J. C. 1971, 'Studies on Breaking Stress Distribution, Part I: The Weak-Link Theory and Alternate Models', *Textile Research Journal*, vol. 41, pp. 510–517.
- 7 Realfe, M. L., Seo, M., Boyce, M. C., Schwartz, P. & Backer, S. 1991, 'Mechanical Properties of Fabrics Woven from Yarns Produced by Different Spinning Technologies: Yarn Failure as a Function of Gauge Length', *Textile Research Journal*, vol. 61, pp. 517–530.
- 8 Spencer-Smith, J. L. 1947, 'The Estimation of Fiber Quality', *Journal of Textile Institute*, vol. 38, pp. P257–P271.
- 9 Turner, A. J. 1928, *Journal of Textile Institute*, vol. 19, pp. T280–T314.
- 10 Neckář, B. & Das, D. 2003, 'Yarn Strength as a Stochastic Process', *Textile Research Journal* (Communicated).
- 11 Das, D. 2005, Yarn Strength as a Stochastic Process, Ph.D. Thesis, Technical University of Liberec, Czech Republic (To be submitted).
- 12 Truevtsev, N. N., Grishanov, S. A. & Harwood, R. J. 1997, 'The Development of Criteria for the Prediction of Yarn Behavior under Tension', *J. Textile Inst.*, vol. 88, part 1, no. 4, pp. 400–414.
- 13 Perepelkin, K. E. 1991, 'Complex Evaluation of the Quality and Load-Bearing Capacity of Yarns during Production and Processing', *Fibre Chem.*, vol. 23, pp. 115–133.
- 14 Pozdniakov, B. P. 1978, Methods of Statistical Control and Investigation of Textile Material, Light Industry, Moscow, USSR.
- 15 Kapadia, D. F. 1934, 'Studies in the Sample of Yarns for the Determination of Strength Property Part I-Frequency Curves of Strength Tests by Single Thread, Lea, and Ballistic Methods of Testing', *Journal of Textile Institute*, vol. 25, pp. T355–T370.
- 16 Hearle, J. W. S. 1989, 'Mechanics of Yarns and Nonwoven Fabrics' in *Textile Structure Composites*, ed. T. W. Chou & F. K. Ko, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam.
- 17 Perepelkin, K. E., Shkolyar, M. S., Dune, I., Rozhkov, N. N., & Karpuklin, L. N. 1987, 'Evaluating the Scale Effect During the Mechanical Testing of Industrial Filament Yarns', *Khim. Volok.*, vol. 29, pp. 47–48.
- 18 Hearle, J. W. S. & Thakur, V. M. 1961, 'The Breakage of Twisted Yarns', *Journal of Textile Institute*, vol. 52, pp. T149–T163.
- 19 Hansen, S. M., Rajamanickam, R. & Jayaraman, S., 1998, 'A Model for the Tensile Fracture Behavior of Air-Jet Spun Yarns', *Textile Research Journal*, vol. 68, pp. 654–662.
- 20 Radhakrishnaiah, P. & Huang, G. 1997, 'The Tensile and Rupture Behavior of Spun Yarns Representing Different Spinning Systems', *Papers of the 10th EFS® System Research Forum*, North Carolina, USA.
- 21 Meredith, R. 1946, *Journal of Textile Institute*, vol. 37, p. T205.
- 22 Morton, W. E. & Hearle, J. W. S. 1992, *Physical Properties of Textile Fibers*, Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., The Textile Institute, Manchester, UK.
- 23 Zurek, W. 1975, *The Structure of Yarn*, The National Center for Scientific, Technical, and Economic Information, Warsaw.
- 24 Mark, H. 1932, *The Physics and Chemistry of Cellulose*, J. Springer, Berlin.
- 25 Sippel, A. 1958, *Faserforschung und Textiletechnik*, vol. 9, p. 163.
- 26 Zurek, W., Malinowski, L. & Plotka, E. 1976, 'Analytical Technological Method of Prediction of Strength and Breaking Strain of Cotton Yarn', *Papers of The Technical University of Lodz*, vol. 33, pp. 62–73.
- 27 Zurek, W., Frydrych, I. & Zakrzewski, S. 1987, 'A Method of Predicting the Strength and Breaking Strain of Cotton Yarn', *Textile Research Journal*, vol. 57, pp. 439–444.
- 28 Frydrych, I. 1992, 'A New Approach to Predicting Strength Properties of Yarn', *Textile Research Journal*, no. 62, pp. 340–348.

Received: January 2005

Pevnost příze jako funkce upínací délky – kritický přehled

Translation of Abstract:

Yarn strength as a function af gauge length – a critical review

Tato publikace shrnuje některé představy, a jim odpovídající vztahy týkající se pevnosti příze v závislosti na upínací délce. Porovnává se správnost predikce pevnosti příze v závislosti na upínací délce podle různých modelů vzhledem k nalezeným experimentálním výsledkům

EVALUATION OF THE ELASTIC BEHAVIOUR OF KNITTED FABRIC

Kovar, R.¹, Angelova, Y.², Kyosev, Y.³,

¹ Technical University of Liberec, Czech Republic

² Technical University of Gabrovo, Bulgaria

³ Technical University of Sofia, Bulgaria

The usual method for evaluating the deformable of fabric properties is to measure the fabric's strength and the length of any breaks (European standard EN ISO 13934-1 etc.). These properties are, of course important, especially in the technical sector, because breaks in textiles for clothing seldom occur. To the contrary, the characteristics of a fabric's elasticity or, in general, its deformation under a relatively low load is very important. A comparatively new method of measuring the deformation for knitted fabric under a low load is discussed and an evaluation of the changes in the energy is included. In the experiments a single-faced weft knitted fabric with wide range of packing density is used.

Key words: elasticity of knitted fabric, hysteresis, cyclic deformation.

1. INTRODUCTION

The theoretical research on the topic of knitted and other fabrics deformation [7] could use different approaches. Some of them are as follows:

a) The use of a geometric model of the fabric's structure. The problem is the low validity of the results, as such models are based on pure speculation.

b) The use of a mechanical model of the fabric's structure [5]. The problem is now quite different but just as important – such models are very complicated and, only models using a very rough simplification are currently available. A mechanical model of the simplest structure (a plain weft knitted structure), which comes from the real properties of textile yarn and respects the rheology of the yarn's bend and cross-section deformation, does not presently exist.

c) A computer simulation of a fabric's structure leading to the simulation of its mechanical behaviour [4, 5]. This could be a useful method, but since the simulation is based on the implementation of some mechanical model, all the problems of point b) remain valid. The only advantage is that by increasing the computational power, it is possible to reduce the calculation time and increase the model's complexity.

d) A video-recording or some other technique for capturing the structure during the loading and unloading cycle and then analysing the sequence of images [3]. Although the results (changes in the fabric's geometry) would be adequate, complicated equipment and a large amount of processing time are required. It could only be suitable as an additional technique, together with the measurement of force.

e) One of the problems to include in our consideration is friction, which is a very important property of yarn. The

effect of friction is extremely complicated, thanks to the impact of the yarn's deformation on frictional resistance and the effect of many variables such as temperature, humidity, speed, lubrication, the stick-slip effect [1, 2], the fabric's structure, including the packing density, relaxation, finishing, the frequently applied biaxial tension [6], etc.

These are the main reasons why this contribution prefers an experimental approach to the problem, although it is also not without difficulties.

It is comparatively easy to measure the strain and stress of textile fabrics upon breakage, but some of the important characteristics would be missing. For instance, as a result of wear, textiles are under a cyclic load. To test the fabric's behaviour under similar conditions, some researchers have developed a cyclic testing device [8]. In [1], the fabric samples are tested by 1000 loading cycles, washed, and then tested again by 1000 cycles. Afterwards any changes in the fabric are evaluated visually by experts. But a subjective or objective evaluation with a quantitative characterisation of a fabric's behaviour could not be sufficient without some knowledge about the changes in energy in the textiles concerning deformation. Recognizing the percentage of elastic, visco-elastic and plastic deformations could be very interesting. The principal problem is that we can receive a very large range of results, but the relative hysteresis depends on too many variables, especially on elongation ϵ and on the speed of the deformation v .

2. ASSUMPTIONS

For knitters, the impact of the stitch length or the fabric's packing density (or the cover factor) on the fabric's

elasticity belongs among the interesting relations. Packing density changes the majority of a fabric's properties. It may be described, for example, in the simplest way by the ratio of stitch length and yarn diameter l/d . When we find the optimum l/d from the point of view of thermal insulation we cannot be sure that it corresponds with a suitable elasticity of the fabric.

Which parameters are the most important for the behaviour of knitted fabric concerning deformation? We can divide these effects into three groups:

a) The textile material used (yarn). The fabric's strain-stress curve is affected not only by the yarn's properties as a result of axial elongation; the yarn's bend, cross-section deformation and friction are very important as well.

b) The knitting technology.

- b1) The geometry of the knitting process.
- b2) The forces in the knitting process.

c) The technology of finishing and relaxation.

Of course, all these parameters affect the knitted fabric's structure, which is the basis of the impact on its properties. In order to minimise the effect of finishing and relaxation, measuring of the both the dry and wet relaxed (but unfinished) fabrics was used. The relaxation itself could as well decrease the impact of the knitting process. Nevertheless it would be interesting to know at least some of the properties of the materials used material properties. In our case we measured yarn's cyclic strain-stress curves with different elongations (chapter 3.1).

3. EXPERIMENTAL

3.1 Yarn deformation

Spun yarn made from polyacrylic fibres, of a linear density of $T = 30 \times 2$ tex was used. Because the properties of yarn are the basis of a fabric's properties, the yarn deformation was tested first. The problem is similar to that described in the introduction – pure breaking strain and stress tells little about yarn elasticity. This was the main reason why the one-cycle deformation and hysteresis was measured. The extent of the elongation was changeable from almost zero till the yarn break. Unfortunately, the numerical results received from the dynamometer does not permit easy determination of the average strain-stress curve until several attempts have been made because at the input speed for the data used the values of the elongation registered are different in particular cases. This is the reason why only selected typical results are presented as examples.

Examples of the experiments:

The experiments were executed on an INSTRON 4411 using a measuring head at a range of 100 N; the test length was 200 mm, and low weight miniature jaws were used. The first damage to the yarn occurred at a

Table 1 Yarn deformation.

Experiment	v [mm s ⁻¹]	Cycle [mm]	Hysteresis [%]
Y1-10	5	0-10-0	363
Y1-20	5	0-20-0	723
Y1-30	5	0-30-0	799
Y1-40	5	0-40-0	828
Y1-80	5	0-80-0	Break
Y2-10	0.5	0-10-0	527
Y2-20	0.5	0-20-0	734
Y2-30	0.5	0-30-0	824
Y2-40	0.5	0-40-0	852
Y2-80	0.5	0-80-0	Break

load of approximately 5 N, which corresponds to an elongation of 25–30 %. The maximal breaking load was usually between 6–9 N. One deformation cycle was chosen; the data (displacement and load) input frequency was 5 points for 1 mm of elongation (the interval of data input was 0.2 mm of cross-head displacement). The hysteresis was calculated using INSTRON and checked numerically from the data processing (the differences were minimal).

The survey of the cyclic yarn deformation experiments is in Table I. "Y" in the first column means yarn; 1 and 2 are the definition of the experiment's speed v (5 and 0.5 mm per second); the next number means the length of the cycle. For example: Y1-30 means that the crosshead of INSTRON moves up by a speed of 5 mm

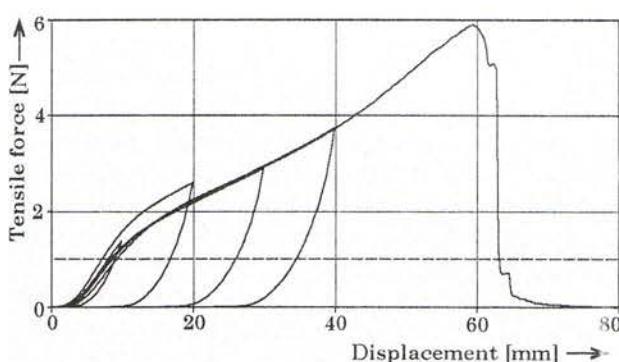


Fig. 1 Yarn deformation, $v = 5 \text{ mm s}^{-1}$ (Experiments Y1).

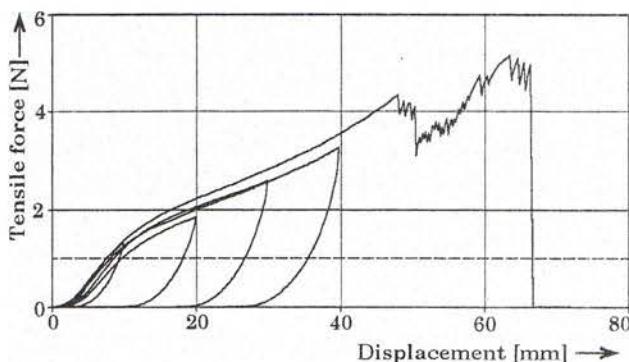


Fig. 2 Yarn deformation, $v = 0.5 \text{ mm s}^{-1}$ (Experiments Y2).

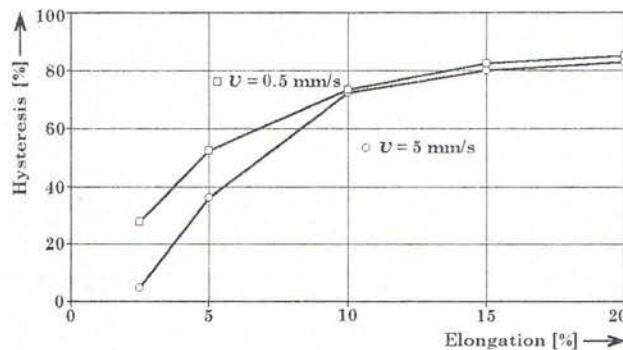


Fig. 3 Effect of yarn elongation on cyclic hysteresis.

s^{-1} till it reaches a displacement of 30 mm (on a test length of 200 mm, it is 15 %), and then without any delay, returns at the same speed. The hysteresis is the average value of 3 attempts.

The charts in Figs. 1 and 2 show the typical results of cyclic yarn deformation. The dashed horizontal line corresponds with the limit load of the fabric deformation (1 N – Chapter 3.2).

Fig. 3 introduces the effect of speed and elongation on yarn hysteresis. The yarn's elasticity is, with the exception of the lowest elongation, surprisingly low.

3.2 Fabric deformation:

Fabric specification:

Plain weft knitted structure, dry relaxed (F1, approx. 3 weeks) and wet relaxed (F2, 2 hours in water with 0.1 % wetting agent at 40 °C and load-free drying). Yarn 30 x 2 tex, 4 ends in a yarn carrier (overall linear density 240 tex).

Specimen specification:

Oblong shape of the samples, uniaxial load (wales or direction of courses), test length 100 mm, in width of the sample was 20 yarns, measured on INSTRON 4411, measuring head 100 N, pneumatic jaws.

System of experiment:

In order to avoid problems with relaxation and lateral contraction (breaks at jaws) and to achieve more infor-

mation compared with an ordinary breakage test, the following experiment was used:

1. The width of the samples was in all cases related to the number of yarns bearing the load. It was unified on 20 yarns bearing the load, which means either 10 wales or 20 courses.
2. The load was unique at the level of approximately 20% of yarn strength, which means 1 N per yarn or 20 N on the sample.
3. The test speed was varied to set at an approximately unchangeable test duration at 30 seconds.
4. The sample's pre-tension was set at approximately equal zero.
5. The test scheme of the experiment: load (elongation) of the samples till reaching 20 N, then without delay, relaxation (cross-head return) at the same speed. The end of the experiment is when the load reaches 0 N (an experiment based on the limits of the load cannot unfortunately measure a negative load). The interval of the data input was 0.4 mm of the fabric's elongation.

Survey of experiments (Table 2):

In the first column the stitch lengths are measured (the measured length of the yarn unstitched from 100 loops, the average value of 5 attempts). In the second column speeds of the cross-head are used to reach the desired duration of the experiment. In the fabric specification F means the fabric, 1 dry relaxed, 2 wet relaxed, the numbers 09 – 18 mean the stitch cam position during

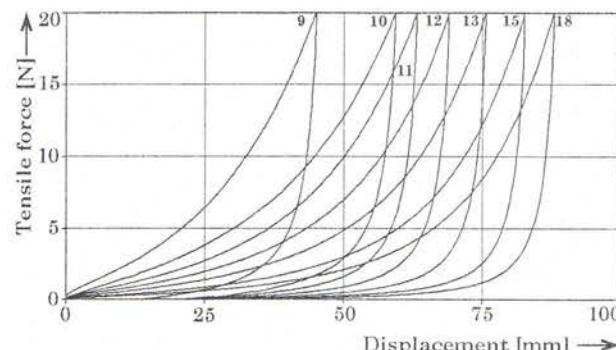


Fig. 4 Dry relaxed, wales direction (fabric F1w-09 – F1w-18).

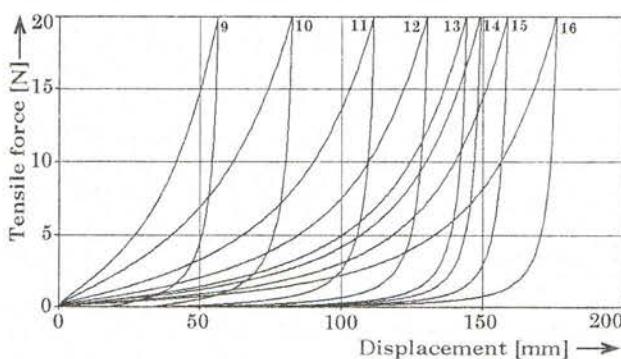


Fig. 5 Dry relaxed, course direction (fabric F1c-09 – F1c-16).

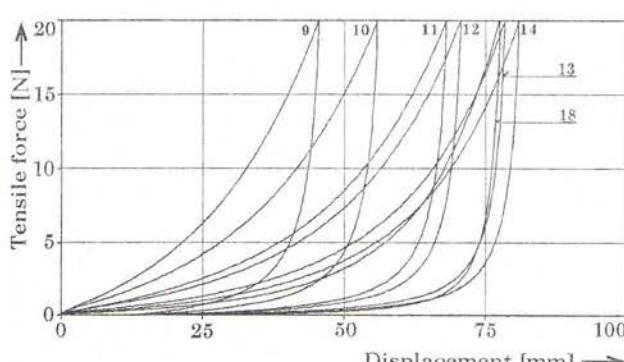


Fig. 6 Wet relaxed, wales direction (fabric F2w-09 – F1w-18).

Table 2 Fabric specification: stitch lengths l , speeds v and hysteresis.

Stitch length [mm]	v [mm/s]	Fabric	Hysteresis [%]	Fabric	Hysteresis [%]
9.4	0.9	F1w-09	74.8	F2w-09	73.6
10.8	1.0	F1w-10	75.4	F2w-10	76.1
12.1	1.1	F1w-11	76.6	F2w-11	76.9
13.4	1.2	F1w-12	77.0	F2w-12	77.3
14.7	1.3	F1w-13	77.3	F2w-13	77.2
16.0	1.4	F1w-14	76.7	F2w-14	77.4
17.3	1.5	F1w-15	76.5	F2w-15	77.2
18.7	1.6	F1w-16	76.0	F2w-16	77.1
21.3	1.8	F1w-18	76.5	F2w-18	76.1
9.4	1.8	F1c-09	76.0	F2c-09	74.9
10.8	2.0	F1c-10	79.0	F2c-10	80.5
12.1	2.2	F1c-11	81.9	F2c-11	81.7
13.4	2.4	F1c-12	82.4	F2c-12	83.4
14.7	2.6	F1c-13	82.4	F2c-13	83.2
16.0	2.8	F1c-14	82.8	F2c-14	83.2
17.3	3.0	F1c-15	77.1	F2c-15	83.0
18.7	3.2	F1c-16	82.4	F2c-16	83.2
21.3	3.6	F1c-18	82.3	F2c-18	82.9

knitting. The hysteresis was calculated using INSTRON and was checked numerically from the results.

Some examples of selected results are in Figs. 4 and 5 for dry relaxed fabric and Figs. 6 and 7 for wet relaxed fabric:

The dependence of hysteresis on the fabric's elongation during different cycles of all the fabrics is shown in Fig. 8.

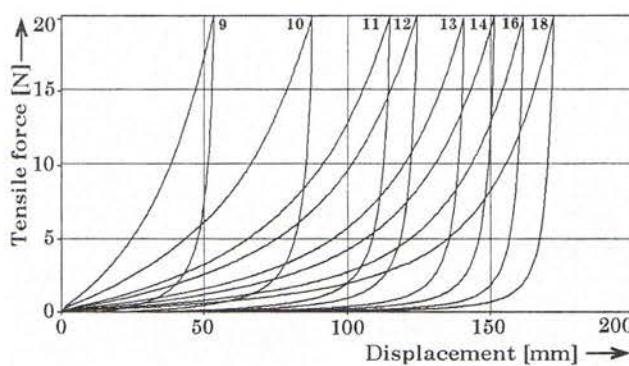


Fig. 7 Wet relaxed, courses direction (fabric F1c-09 – F1c-18).

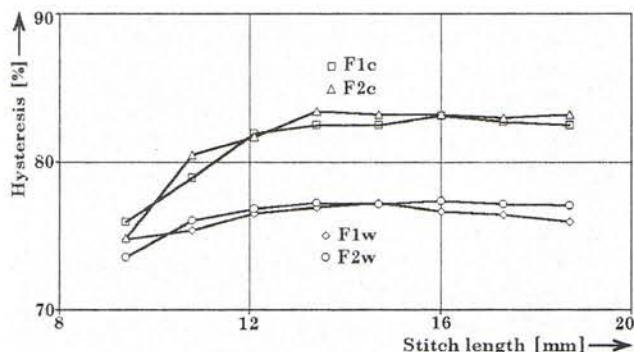


Fig. 8 Effect of stitch length on fabric hysteresis.

4. DISCUSSION

Yarn:

Description of results: at low elongation (2.5 and 5 % or 5 and 10 mm) there is a steep increase in the energy losses (hysteresis) as well as a great impact from the speed. From 10 % (20 mm), the increase is not so steep, and the lines for the two speeds are practically identical.

Explanation: a low elongation also means a low fibre-to-fibre slip and very few breaks in the fibres. To the contrary, when the elongation is high, the energy losses (fibre-to-fibre slip) are greater and more breaks of some fibres occur due to the yarn unevenness. Hysteresis approaches 90%, which means that only 10% of the deformational energy is elastic.

Fabric:

Description of results: the energy losses of all the possibilities measured are surprisingly high and, from a stitch length of about 12 mm, relatively stable. It should be taken into consideration that there are great changes in the fabric's elongation of approx. 40 to 160 %. All the curve characteristics are very similar. The comparatively low impact of the packing density (l or l/l_d) on the fabric hysteresis was surprising.

Explanation: The yarn's elongation corresponds in all the fabric samples with a load of 1 N per yarn (20 N per sample), which was connected with the low hysteresis of about 25 % (compare with Fig. 3). The remainder till 75 – 84% of the fabric hysteresis is the result of internal friction in the fabric on a uniaxial load. The "internal friction", connected with the yarn deformation (bend, cross-section change, axial elongation), is caused first of all by the yarn-to-yarn slippage in the crossing points ("binding points") and by the fibre-to-fibre slippage. The

"internal friction" in the knitted fabric is much higher compared with the yarn tensile test.

Therefore such experiments are able to partly eliminate the effect of the packing density of a knitted fabric and evaluate the properties of the material used and the fabric's structure. The conclusion is that a system of cyclic experiments with a unified load per one yarn is useful and is able to describe the fabric's elasticity, or in this case, lack of the fabric elasticity.

REFERENCES

- [1] Kirstein,T.,Rödel,H.: Prüfmethoden für elastische Bänder, Mittex, Schweiz, 108 (2000) 6, pp. 8–10
- [2] Kovar, R.: Stick-Slip Phenomenon in Knitted Fabric Deformation. 4th Autex Conference, Rubaix 22–24. June 2004, 4 pp., CD ROM, ISBN 2-9522440-0-6.
- [3] Kyosev, Y., Kovar, R.: Visual Analysis of Deformation of Knitted Structures, II. International Istanbul Textile Congress IITC2004, 22 – 24 April 2004, CD –Edition and Proceedings.
- [4] Kyosev, Y. K., Angelova, Y. and Kovar, R.: 3D Modelling Plain Weft Knitted Structures from Compressible Yarn. 4th Autex Conference, Rubaix 22–24. June 2004, 6pp., CD ROM, ISBN 2-9522440-0-6. 20 %.
- [5] Loginov,A, Grishanov, S.A., Harwood, R.J., Modelling the Load-Extension Behavior of Plain-Knitted Fabric. Part I. A Unit-Cell Approach to Knitted-Fabric Mechanics, Journal of the Textile Institute, 2002, 93, Part 1, No 3, pp. 218–238; Part II. Energy Relationships in the Unit Cell, pp. 239–250, Part III. Model Implementation and Experimental Verification, pp. 251–275;
- [6] MacRory, B. M., McCraith, J. R., McNamara, A. B.: Experimental Investigation of the Biaxial Load-Extension Properties of Plain, Weft-Knitted Fabrics. *Textile Res. J.* 62 (1992).
- [7] Postle, R., Carnaby, G. A., De Jong, S.: The Mechanics of Wool Structures. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester 1988.
- [8] Rödel, H., Haase,E., et.al: Gerät zur Gebrauchsbelastungssimulation und erste Einsatz-erfahrungen, 9. Chemnitzer Textilmaschinentagung 03, Chemnitz, November 20-21, 2003, pp.161–168.

Received: February 2005

Hodnocení elasticity zátažných pletenin

Translation of Abstract:
Evaluation of the Elastic Behaviour of Knitted Fabric

Deformační vlastnosti plošných textilií se zpravidla experimentálně hodnotí měřením pevnosti a tažnosti např. podle evropské normy EN ISO 13934-1. Jedná se o vlastnosti sice důležité, především u technických textilií, nicméně oděvní textilie se při používání přetrhnou zřídkakdy. Na druhé straně charakteristika elasticity pleteniny resp. jejího deformačního chování při malé deformaci je velmi významná. V příspěvku je uveden poměrně nový způsob měření cyklické deformace pleteniny při malém zatížení, doplněný hodnocením energetických změn. Použita byla hladká jednolící pletenina v širokém rozsahu poměrného zaplnění (hustot).

REPLACEMENT OF DISPERSE DYES BY ACID DYES IN THE PROCESS OF DYEING POLYAMIDE KNITWEAR

Čížová A.¹, Sroková, I.¹, Jurík, D.²

¹ The Department of Textile and Clothing, The Faculty of Industrial Technologies, Púchov, Trenčín University of Alexander Dubček, Trenčín, Terézie Vansovej St, 1054/45, 02032 Púchov, The Slovak Republic
E-mail: cizova@fpt.tnuni.sk, srokova@fpt.tnuni.sk

² Technopol Trikota, Inc., P.O. BOX 40, J. Zigmundika St, 1489,
92203 Vrbová, The Slovak Republic
E-mail: jurik@trikota.sk

This work deals with the replacement of disperse dyes by acid dyes in the process of dyeing PA knitwear at Technopol Trikota, Inc., Vrbová, since disperse dyes manifest lower wetfastness and they do not fulfil the requirements for a humane-ecological character. A suitable combination of acid dyes was found, and compositions for the simulation of set patterns were proposed. According to the proposed compositions, the dyeing of PA knitwear results in very good colourfastness. Although a financial comparison between the group of dyes used and the proposed one was found to be disadvantageous for the acid group, their first-rate colour-fastness and favourable humane-ecological properties were found to be their advantage. On the basis of the results obtained, it is possible to recommend the proposed type of acid dyes as an adequate replacement for the use disperse dyes.

Key words: PA knitwear, dyeing, disperse dyes, acid dyes, colour difference, colour fastness.

1. INTRODUCTION

It is easier to dye polyamide fibres (PA) than other synthetic polymer fibres. They contain acid –COOH and also the basic –NH₂ groups in their molecule. These groups are capable of binding a dye and are characterised by a higher absorption capability than other truly hydrophobic synthetic fibres. The problem that often occurs with PA materials is the barriness of the colours caused by inherent unevenness of the fibres. Therefore, it is necessary to choose dyes capable of covering this unevenness. From this point of view, disperse dyes and selected acid dyes suit best; metallic complex dyes suit less on a 1:2 ratio. [2] The best results, from the point of view of barriness, are achieved when using disperse dyes. The cost of these dyes is also reasonable. But it is possible to use disperse dyes for colouring light and medium shades only because they manifest a lower degree of colour-fastness under wet conditions and humane-ecological damage. Besides, many of them are classified as contact allergens. Therefore, there is a tendency to gradually limit the use of disperse dyes and replace them with a different group of dyes.

2.THEORY

2.1 Dyeing PA fibres with disperse dyes

Disperse dyes possess a small molecule not found in dissolvable groups. The result is that they are only slightly soluble and sometimes even insoluble in water. But they are highly soluble in fibres made from synthetic polymers, which leads to establishing a solid solution.

From a chemical point of view, these are azo, anthra-chinon and diphenylamine derivatives. Dyeing is performed with a pH value of 5.5–6 (a weak degree of acid) at a temperature of 80–90 °C and last for 30–60 minutes in the presence of dispersed and equalizing tensides. [1, 2]

These dyes equalize the inherent unevenness of PA fibres perfectly. But they possess a medium or lesser degree of fastness. This is not only a problem concerning the aesthetics and life of a textile product, but presumably, at a lower fastness, the skin can absorb the dye from the textile material. Since disperse dyes are applied in the process of dyeing hydrophobic fibres, they have to possess an adequate degree of hydrophobia (or lipophilia). A small size of a molecule and a high degree of lipophilia often become connected with a good penetration into the skin. Dye that penetrates through the skin and reacts with the skin's proteins can cause irritation and contact allergic dermatitis. [6]

On the basis of dermatological tests during which patches with textile dyes were applied, the dyes that caused contact dermatitis in the persons examined were identified. The dye was applied directly on the skin as a constituent part of a subsidiary substance that advances its absorption. A series of dispersed dyes that give rise to contact dermatitis in patients was found. Disperse Yellow 3 (C.I. 11855) is the dye that caused the largest number of positive results during the patch testing. The case studies discuss this. [4]

The Oeko-Tex Standard 200 Document of the International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology, EU Instruction 2002/371/EC and Document No. CEN/BT/WG 132 of the European

Bureau for Standards list dyes classified as potential contact allergens (Tab. 1). A total limitation on the application of these dyes or an investigation of their colour-fastness is recommended. [5, 6, 7]

2.2 Dyeing of PA fibres by acid dyes

Acid dyes are soluble in water and possess one or more dissolvable sulphonic or carboxylic groups. The dye makes a bond with a fibre producing an ion bond between a dissolvable group of a dye and a reactive group of a fibre. Water soluble azo, anthrachinon or triphenylmethane dyes have the form of sodium salts.

Dyeing is performed with a pH value of 3.5–7 (degree of acid) at a temperature of 98–100 °C for 30–60 mins in the presence of levelling agents. The presence of levelling agent is essential since acid dyes are not capable of covering inherent unevenness. A mutual blocking of this group of dyes is their disadvantage.

2.3 Dyeing PA fibres with metallic complex dyes

Metallic complex dyes are azo-dyes dissolvable in water possessing a bound atom of a metal (usually Cr) in the form of a complex for one or two molecules of a dye (1:1 or 1:2).

Dyeing is performed with a pH value of 6–8 (a neutral degree) at a temperature of 98–100 °C for 30–60 mins in the presence of levelling agents and sodium phosphate or ammonium sulphate. The best degree of colour-fastness is achieved when the above mentioned dyes are applied to PA material. The possibility of combining them is really unlimited. Their low power to cov-

er the inherent unevenness of PA fibres and their higher cost are their disadvantages. [1, 2]

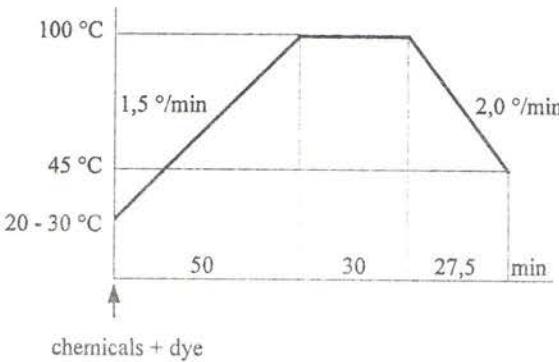
3. EXPERIMENT

An experimental solution for the replacement of dispersed dyes in the process of dyeing PA knitwear consists in a selection of a suitable type of acid dye that would demonstrate the dye's colour-fastness and answer the customers' requirements for the evenness of the colours. At Technopol Trikota, Inc., Vrbová, acid Nylosan E dyes manufactured by Clariant Muttenz, Switzerland, were used as a replacement for disperse Ostacet dyes manufactured by Ostacolor, Inc. Pardubice, the Czech Republic.

3.1 Proposed composition

The dyes Nylosan Yellow E-2 RL, Nylosan Red E-BNL and Nylosan Blue E-BL 200 were selected as primary dyes.

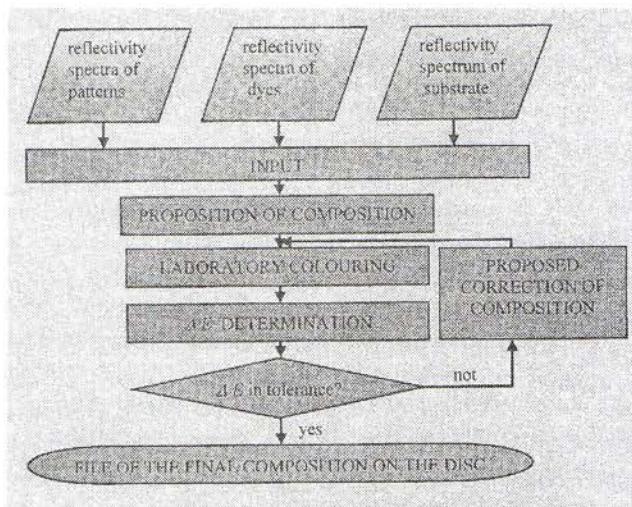
A concentrated series of colours were assorted into the primary selected triangle of dyes with the aim of acquiring introductory data for the proposed composition by means of a computer. Samples of PA 6 FDY 44f12 FD RD IN WKB knitwear were dyed in the laboratory using particular dyes that have low concentrations: Nylosan Yellow E-2RL from 0.05 to 1.00%; Nylosan Red E-BNL from 0.04 to 0.67% and Nylosan Blue E-BL 200 from 0.02 to 0.40%. The laboratory dyeing was realized in the colouristic laboratory at Technopol Trikota Inc., Vrbová, using a drawing procedure from the dyeing bath by means of the Mathis Labomat, BFA type laboratory dyeing apparatus manufactured by Werner Mathis AG, Niederhasli/Zürich, Switzerland. The dyeing was realized at a temperature of 100 °C for 30 mins with a pH value of 5.2–6 (lower concentrations) and a pH value of 4–5 (higher concentrations) using an acetic acid in the presence of ammonium sulphate with a concentration of 1 g/dm³, and the Rucoegalisier POS levelling agent (Graph 1).



Graph 1 Development of time-temperature relationship of dyeing of PA knitwear with acidic dyes

Table 1 The list of disperse dyes classified as potential contact allergens

C.I. Name	C.I. No.
C.I. Disperse Blue 1	C.I. 64 500
C.I. Disperse Blue 3	C.I. 61 505
C.I. Disperse Blue 7	C.I. 62 500
C.I. Disperse Blue 26	C.I. 63 305
C.I. Disperse Blue 35	
C.I. Disperse Blue 102	
C.I. Disperse Blue 106	
C.I. Disperse Blue 124	
C.I. Disperse Brown 1	
C.I. Disperse Orange 1	C.I. 11 080
C.I. Disperse Orange 3	C.I. 11 005
C.I. Disperse Orange 37 = 76	C.I. 11 132
C.I. Disperse Red 1	C.I. 11 110
C.I. Disperse Red 11	C.I. 62 015
C.I. Disperse Red 17	C.I. 11 210
C.I. Disperse Yellow 1	C.I. 10 345
C.I. Disperse Yellow 3	C.I. 11 855
C.I. Disperse Yellow 9	C.I. 10 375
C.I. Disperse Yellow 39	
C.I. Disperse Yellow 49	



Scheme 1 Schematic illustration of the proposed process of a colour composition in Color System software

The reflective spectra of the coloured samples were measured by a X-Rite® SP78 portable spectrophotometer manufactured by X-Rite Incorporated, Grandville, Michigan. Graphs 2–5 show the above-mentioned measured function of K/S upon the wavelength λ for different concentrations of the three dyes tested. The function of K/S was determined according to (1):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - \beta)^2}{2\beta} \quad (1)$$

where K is the coefficient of the absorption of light, S is the coefficient of the dispersion of light and β is the degree of reflectivity. [3] The measured data became a basis for the proposed dye composition for the Color System software. Scheme 1 shows the method used for the proposed composition.

Two shades were used to imitate Sandstone 6 (originally dyed with dispersed dyes) and Duck Egg 2003 (as a new shade). The method of CMC (2:1) was applied to check the colours of the samples of PA knitwear coloured according to the proposed compositions, where the total colour difference is in force (2):

$$\Delta E_{CMC} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{I \cdot S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{c \cdot S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{S_H}\right)^2} \quad (2)$$

where S_L , S_C , S_H are the lengths of sections on the colour-coordinate axes. I , c are factors of the weight ($I = 2$, $c = 1$). ΔL^* is the contribution to the brightness, ΔC^* is the contribution to the colour saturation, ΔH^* is the contribution to the colour tone from the total colour difference of ΔE_{CMC} with regard to the model. [3]

The evaluation of the correctness of the composition consisted in a decision as to whether the difference determined coincides with the tolerance determined beforehand. Using the tolerance factor, which is 1.68, the colouring complies with the purpose if $\Delta E_{CMC} < 1.596$, and

does not comply if $\Delta E_{CMC} > 2.016$ and reaches a limit if $\Delta E_{CMC} \in (1.596; 2.016)$. If the colouring does not coincide with the purpose, it is necessary to modify the composition and repeat and verify the measurements.

3.2 Evaluation of the colour-fastness

The colour-fastness tests the with PA sample knitwear coloured according to suitable compositions were realized in accordance with the relevant colour fastness standards: on wearing (STN EN ISO 105-X12) (STN = Slovak Technical Standards), in water (STN EN 105-E01), in perspiration (STN EN ISO 105-E04), and in domestic and commercial washings (STN ISO 105-C06), as adapted for the conditions at Technopol Trikota Inc., Vrbové).

3.3 Financial evaluation

The financial evaluation consisted in a determination of the costs connected with the consumption of the dyes and chemicals under the conditions of the manufactured dyeing of polyamide knitwear to reach the Sandstone 6 shade, with the originally used dispersed dyes and the acid dyes as their replacements, and the Duck Egg 2003 shade with acid dyes.

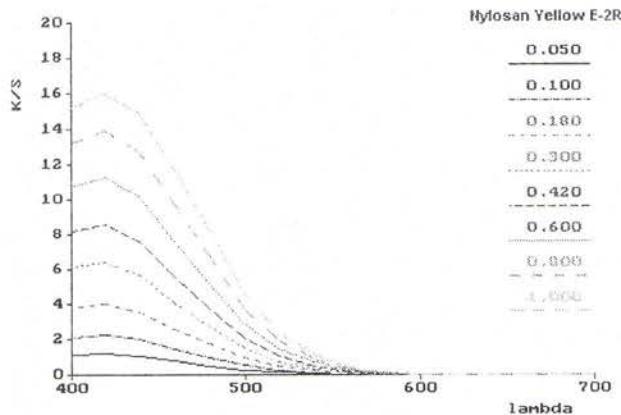
The costs connected with the consumption of the dyes and levelling agent were determined according to the weight of the dyed load, which was 250 kg, and the chemicals according to the volume of a colour bath of 3,000 dm³. The total cost of the dyes and chemicals consumed during the colouring process were calculated for 1 kg of the coloured material.

4. RESULTS AND DISCUSSION

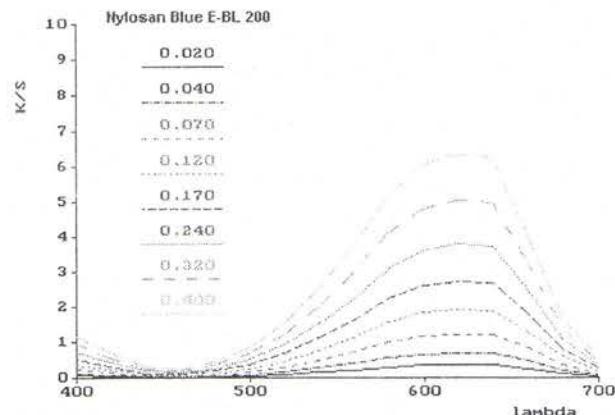
On the basis of the measured value of the reflective spectra of the PA knitwear samples coloured with three colours of the colour triangle (Graphs 2–4), the compositions for imitating Sandstone 6 and Duck Egg 2003 shades were proposed to be applied to the Color System software. The value of the colour difference ΔE_{CMC} and its contribution to proposed samples are shown in

Table 2 Value of colour difference ΔE_{CMC} calculated by the CMC method with the use of the tolerance factor 1.68 for particular samples in comparison to proposals

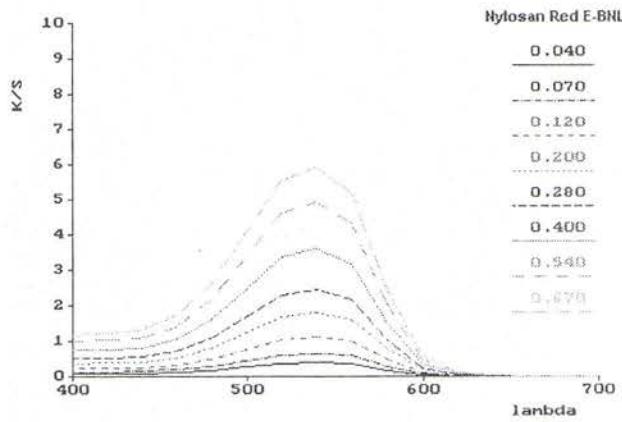
		ΔE_{CMC}	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
N-Sandstone 6					
1	does not meet requirements	2.13	-0.07	1.14	1.79
1-01	meets requirements	0.76	-0.17	0.74	0.09
1-02	meets requirements	0.38	-0.30	-0.16	0.15
N-Duck Egg 2003					
2	meets requirements	1.02	-0.07	-0.18	1.00



Graph 2 Function of K/S on the wavelength λ for different concentrations of Nylosan Yellow E-2RL dye



Graph 4 Function of K/S on the wavelength λ for different concentrations of Nylosan Blue E-BL 200 dye



Graph 3 Function of K/S on the wavelength λ for different concentrations of dye Nylosan Red E-BNL

Tab 2. As table 2 shows, the value ΔE_{CMC} of sample 1 compared to the model N-Sandstone 6 does not correlate with the determined tolerance. That was the reason for modifying the composition. Two compositions were proposed by PC. After the laboratory colouring of samples 1-01 and 1-02 according to the proposed compositions, the determined value ΔE_{CMC} belongs to the mentioned tolerance; therefore, the compositions are acceptable. In order to imitate the N-Duck Egg 2003 shade the PC proposition gives colours (sample 2) with

the value ΔE_{CMC} which is within the tolerance and is therefore acceptable.

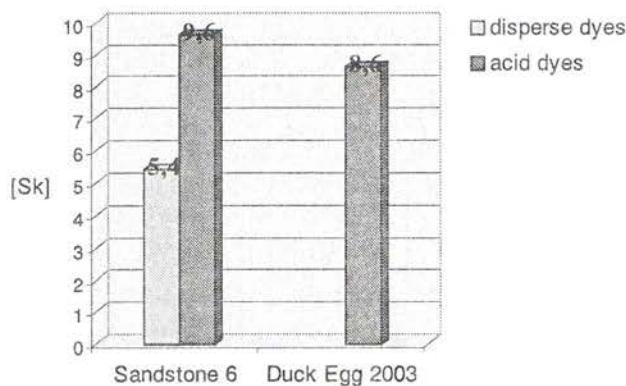
The results of the colour-fastness tests of samples 1-02 and 2, which were coloured according to satisfactory compositions, are shown in Tab. 3. The colour-fastness during wear, in water, in perspiration and in domestic and commercial washing was evaluated. The majority of the tests meet the fifth degree on a grey scale, i.e. is a very good fastness. A decrease in the colour-fastness was only noted during the test in the process of domestic and commercial washing. The accompanying PA knitwear shows colour bleeding which answers to the 4th-5th degree on a grey scale.

Table 4 shows the costs associated with the consumption of dyes and levelling agents according to the weight of the dyed load, which was 250 kg, and the chemicals according to the volume of a colour bath of 3,000 dm³. The total costs connected with the consumption of the dyes and chemicals during the colouring process were calculated for 1 kg of coloured material. A moderate increase of costs associated with the consumption of dyes and chemicals occurs in comparison to the originally used dispersed dyes (Graph 5).

Table 3 The results of the colour-fastness tests of sample 1-02 with the lowest value $\Delta E_{CMC} = 0.38$

Colour-fastness	Sample	Accompanying weaves PA	wool
in water	5	5	5
while	acidic	5	5
sweating	alkaline	5	5
washings	5	4-5	5
dry wearing	5	5 (cotton)	

Note: Colour-fastness of the sample 2 is identical to the sample 1-02 shown in Tab. 3.



Graph 5 Comparison of costs connected with the consumption of dyes and chemicals during the process of dyeing with disperse and acid dyes

Table 4 Calculation of costs connected with the consumption of dyes and chemicals in dyeing manufacture

Materials	Price [Sk] Sandstone 6	Materials	Price [Sk] Sandstone 6	Price [Sk] Duck Egg 2003
Kappawet LFE	396.0	Kappawet LFE	396.0	396.0
Slovasol 2520/2	145.5	Rucoegaliser POS	1288.0	1288.0
Alfonal KSM	305.4	Ammonium sulphate	22.5	22.5
Ostacet Yellow P2G	47.5	Nylosan Yellow E-2RL	174.6	46.6
Ostacet Red P2G	5.8	Nylosan Red E-BNL	162.4	35.8
Ostacet Blue P3R	26.3	Nylosan Blue E-BL 200	167.0	161.0
Ostacet Brown PN 180%	222.4	Tubingal 220	193.8	193.8
Tubingal 220	193.8			
Acetic acid	7.4			
	Σ Sk 1 350.1		Σ Sk 2 404.3	2 143.7
Total costs calculated for 1 kg of dyed material	5.4	Total costs calculated for 1 kg of dyed material	9.6	8.6

5. CONCLUSION

The results presented show that Nylosan dyes can be considered as an adequate replacement for Ostacet disperse dyes, despite a moderate increase in costs associated with the consumption of the dyes and chemicals. The Nylosan dyes show excellent results for colour-fastness during wear, in water, in perspiration, domestic and commercial washings and they answer to humane-ecological requirements. It is recommended to use them in the process of the dye manufacture of PA knitwear in Technopol Trikota, Inc., Vrbové.

Acknowledgement: The work is sponsored by the VEGA 1/2451/05 and APVT-51-015802

6. REFERENCES

- [1] HLADÍK, V. and Others.: The Textile Dyeing SNTL (The State Publishing House of Technical Literature, Prague (1982)
- [2] PRCHAL, V., HODUL, P.: The Chemical Technology of Textiles I, SVŠT (Slovak Technical University, The Chemical Engineering Faculty, Bratislava (1983)
- [3] VIK, M.: The Foundations of the Measurement of Colour, 1st Part, The Technical University of Liberec, The Centre of Edition of the University Enterprise, The Limited Company, Liberec (1995)
- [4] ELSSNER, P., HATCH, K., WIGGLER-ALBERT, W.: Textiles and the Skin, Curr. Probl. Dermatol. Basel, Krager (2003)
- [5] The EU Instruction 2002/371/EC, 18/05/2002
- [6] Document No. CEN/BT/WG 132 of the European Bureau for Standardization, 29/01/2003
- [7] Document Oeko-Tex Standard 200, 01/01/2004 of the International Association for Research and Testing in the Field of the Textile Ecology.

Received: January 2005

Náhrada disperzných farbív kyslými farbivami pri farbení polyamidových pletenín

Translation of Article:
**Replacement of disperse dyes by acid dyes in the process
of dyeing polyamide knitwear**

1 Úvod

Polyamidové (PA) vlákna sa v porovnaní s ostatnými vláknenami zo syntetických polymérov farbia ľahšie. Obsahujú tož vo svojej molekule kyslé —COOH aj zásadité —NH₂ skupiny schopné viazať farbivo a vyznačujú sa vyššou navlhavosťou než ostatné vyslovene hydrofóbne syntetické vlákna. Problémom, s ktorým sa u PA materiálov často stávame je pruhovitosť vyfarbenia zapríčinená afinitnými nerovnomernosťami vlákna. Preto je potrebné starostlivo vybrať farbívá, ktoré sú schopné túto nerovnomernosť kryť. V tomto smere vychovávajú najmä farbívá disperzné, vybrane kyslé a v menšej mieri kovokomplexné 1:2. [2] Najpriaznivejšie výsledky, čo sa pruhovitosti týka, sa dosahujú disperznými farbívami. Výhodná je aj ich cenová dostupnosť. Možno ich však použiť len na farbenie svetlých a stredných odtieňov, pretože sa vyznačujú nižším stupňom stálofarebnosti za mokra a z nej vyplývajúcou humánno-ekologickou závadnosťou. Naviac mnohé z nich sú klasifikované ako kontaktné alergény. Preto je tendencia postupne obmedzovať použitie disperzných farbív a nahradzať ich inou skupinou farbív.

2 Teoretická časť

2.1 Farbenie PA vlákiem disperznými farbívami

Disperzné farbívá majú malú molekulu bez prítomnosti solubilizačných skupín, čím je daná ich nepatrňá rozpustnosť až neropustnosť vo vode. Vyznačujú sa však vysokou rozpustnosťou v hmote vlákiem zo syntetických polymérov za vzniku tuhého roztoku. Z chemického hľadiska ide najmä o azové, antrachinónové a difenylamínové deriváty. Farbí sa v slabo kyslej oblasti (pH 5,5–6) pri teplote 80–90 °C, 30–60 min za prítomnosti dispergačného a egalizačného TPP. [1, 2]

Tieto farbívá ideálne kryjú afinitné nerovnomernosti PA vlákiem, vyzkazujú však stredné až nižšie stálosťi, ktoré nie sú problémom len z hľadiska estetiky a životnosti textilného výrobku, ale predpokladá sa, že pri nižších stálostiach môže dochádzať k absorpcii farbiva z textilie pokožkou. Nakolko sa disperzné farbívá aplikujú pri farbení hydrofóbnych vlákiem, musia byť dostatočne hydrofóbne (resp. lipofilné). Malá veľkosť molekuly a vysoký stupeň lipofilnosti sú potom často spojené s dobrou penetráciou v pokožke. Prenikaním farbiva pokožkou a jeho reakciou s kožnými proteíny môže eventuálne dôjsť k podráždeniu a vyvolaniu alergickej kontaknej dermatitídy. [6]

Na základe dermatologickej štúdie, využívajúcej náplastové testy s textilnými farbívami, sa identifikovali farbívá, na ktoré sa u skúmaných osôb vyvinula kontaktná citlosť. Farbivo sa aplikovalo priamo na pokožku v pomocnej látke, ktorá podporuje jeho absorpciu. Zistil sa rad disperzných farbív, ktoré u pacientov vyvolali alergickú kontaktnú dermatitídu. Farbivom s najvyšším počtom pozitívnych výsledkov náplastových testov popisovaných v prípadových štúdiach je Disperse Yellow 3 (C.I. 11 855). [4]

Dokument Medzinárodnej asociácie pre výskum a skúšanie v oblasti textilnej ekológie Oeko-Tex Standard 200, direktíva EU 2002/371/EC a dokument Európskeho úradu pre normalizáciu CEN/BT/WG 132 uvádzajú zoznam farbív klasifikovaných ako potenciálne kontaktné alergény (tab.1). Odporúča sa úplné obmedzenie používania týchto farbív alebo sledovanie ich stálofarebností. [5, 6, 7]

2.2 Farbenie PA vlákiem kyslými farbívami

Kyslé farbívá sú vo vode rozpustné farbívá, ktoré vo svojej molekule obsahujú jednu alebo viac solubilizačných sulfónových alebo karboxylových skupín. Farbivo sa viaže na vlácko vytvorením iónovej väzby medzi solubilizačnou skupinou farbiva a reaktívnu skupinou vlácko. Tieto vo vode rozpustné azo-, antrachinónových alebo trifenylmetánových farbívá sú vo forme sodných solí.

Farbí sa v kyslej oblasti (pH 3,5–7) pri teplote 98–100 °C, 30–60 min za prítomnosti egalizačného TPP. Pritomnosť egalizačného TPP je nevyhnutná, napokol kyslé farbívá nie sú schopné kryť afinitné nerovnomernosti PA vlákiem. Vyznačujú sa však veľmi dobrými svetlostálosťami a stálofarebnosťami. Nevýhodou tejto skupiny farbív je ich vzájomné blokovanie. [1, 2]

2.3 Farbenie PA vlákiem kovokomplexnými farbívami

Kovokomplexné farbívá sú vo vode rozpustné azofarbívá, ktoré majú vo svojej molekule viazaný atóm kovu (najčastejšie Cr) vo forme komplexu na jednu alebo dve molekuly farbiva (1:1 alebo 1:2).

Farbí sa v neutrálnej oblasti (pH 6–8) pri teplote 98–100 °C, 30–60 min za prítomnosti egalizačného TPP a fosforečnanu sodného, príp. síranu amónneho. Použitím týchto farbív možno docieliť na PA materiale najvyššie stálosťi. Ich kombinatívnosť je prakticky neobmedzená. Nevýhodou je ich malá schopnosť kryť afinitné nerovnomernosti PA vlákiem a vyššie obstarávacie náklady. [1, 2]

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálne riešenie náhrady disperzných farbív pri farbení PA pletenín spočívalo vo výbere vhodného typu kyslých farbív, ktoré by pri zachovaní dobrej egality vyfarbenia disperznými farbívami vyzkazovali stálosťi zodpovedajúce požiadavkám zákazníkov. V podmienkach a.s. Technopol Trikota Vrbové, pre ktorú bola náhrada disperzných Ostacetových farbív firmy Ostacolor, a.s. Pardubice, Česká republika realizovaná, sa ako náhrada zvolili kyslé Nylosan E farbívá firmy Clariant Muttenz, Švajčiarsko.

3.1 Návrh receptúry

Do základného trojuholníka farbív sa vybrali farbívá Nylosan Yellow E-2RL, Nylosan Red E-BNL a Nylosan Blue E-BL 200.

Pre vybraný základný trojuholník farbív sa zostavili koncentračné rady vyfarbení za účelom získania vstupných údajov pre návrh receptúry pomocou počítača. Vzorky úpletu PA 6 FDY 44f12 FD RD IN WKB sa jednotlivými farbivami laboratórne vyfarbili vždy v ôsmych koncentráciách: Nylosan Yellow E-2RL od 0,05 do 1,00 %; Nylosan Red E-BNL od 0,04 do 0,67 %; Nylosan Blue E-BL 200 od 0,02 do 0,40 %. Laboratórne farbenie sa realizovalo v koloristickom laboratóriu a.s. Technopol Trikota, Vrbové vytiahovacím postupom z farbiaceho kúpeľa na laboratórnom farbiacom aparáte Mathis Labomat, typ BFA 8 firmy Werner Mathis AG, Niederhasli/Zürich, Švajčiarsko. Farbilo sa pri 100 °C 30 min pri pH 5,2–6 pre nižšie koncentrácie a pH 4–5 pre vyššie koncentrácie (úprava kyselinou octovou) za prítomnosti síranu amónneho o koncentráciu 1 g/dm³ a egalizačného prípravku Rucoegalisier POS (graf 1).

Na meranie reflektančných spektier vyfarbených vzoriek sa použil prenosný spektrofotometer X-RiteSYMBOL 210 „Symbol“ 10 SP78 firmy X-Rite Incorporated, Grandville, Michigan. Na obr. 3 sú uvedené namerané závislosti K/S od vlnovej dĺžky pre rôzne koncentrácie troch testovaných farbív. Pomer K/S sa stanovil zo vzťahu (1):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-\beta)^2}{2\beta} \quad (1)$$

kde K je koeficient absorpcie svetla, S koeficient rozptylu svetla a β stupeň reflektancie. [3] Namerané údaje tvorili podklad pre počítačový návrh receptúry v programovom vybavení Color System. Postup návrhu receptúry je schematicky znázornený na schéme 1.

Pre napodobenie boli zvolené dva odtiene: Sandstone 6 (pôvodne farbený disperznými farbivami) a Duck Egg 2003 (ako nový odtieň). Na kontrolu vyfarbení vzoriek PA úpletov vyfarbených podľa navrhnutých receptúr sa použila metóda CMC (2:1), kde pre velkosť celkovej farebnej odchýlky platí (2)

$$\Delta E_{CMC} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{I \cdot S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{c \cdot S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{S_H}\right)^2} \quad (2)$$

kde S_L , S_C , S_H sú dĺžky úsekov na súradnicových osiach. I, c sú váhové faktory ($I = 2$, $c = 1$). ΔL^* je príspevok jasu, ΔC^* je príspevok sýtosti, ΔH^* je príspevok farebného tónu z celkovej farebnej odchýlky ΔE_{CMC} vzhľadom k predlohe. [3]

Vyhodnotenie správnosti receptúry spočívalo v rozhodnutí, či stanovená odchýlka spadá do vopred stanovenej tolerancie. Pri použití tolerančného faktora 1,68 vyfarbenie vyhovuje ak $\Delta E_{CMC} < 1,596$, nevyhovuje ak $\Delta E_{CMC} > 2,016$ a je na hranici ak $\Delta E_{CMC} \in (1,596; 2,016)$. Ak vyfarbenie nevyhovuje, je potrebné zrealizovať korektúru receptúry a meranie zopakovať.

3.2 Hodnotenie stálofarebnosti

Na vzorkách PA úpletov vyfarbených podľa vyhovujúcich receptúr sa realizovali skúšky stálofarebnosti podľa príslušných noriem stálofarebnosti: pri otore (STN EN ISO 105-X12), vo vode (STN EN ISO 105-E01), v pote (STN EN ISO 105-E04) a v domácom a komerčnom praní (STN ISO 105-C06 upravená pre podmienky Technopol Trikota, a.s. Vrbové).

3.3 Ekonomické vyhodnotenie

Ekonomické vyhodnotenie spočívalo v stanovení nákladov spojených so spotrebou farbív a chemikálií pri prevádzkovom farbení polyamidových úpletov na odtieň Sandstone 6, pôvodne používanými disperznými farbivami a kyslými farbivami ako ich náhradou a odtieňa Duck Egg 2003 kyslými farbivami.

Náklady spojené so spotrebou farbív a egalizačného TPP sa stanovili na hmotnosť nálože farbeného materiálu 250 kg a chemikálie na objem farbiaceho kúpeľa 3000 dm³. Celkové náklady spojené so spotrebou farbív a chemikálií vo farbiacom procese sa prepočítali na 1 kg farbeného materiálu.

4 Výsledky a diskusia

Na základe nameraných hodnôt reflektančných spektier vzoriek PA úpletov vyfarbených troma farbivami základného trojuholníka (grafy 2–4) sa v programovom vybavení Color System navrhli receptúry pre napodobenie odtieňov Sandstone 6 a Duck Egg 2003. Hodnoty farebných odchýlok ΔE_{CMC} a ich príspevkov, vzoriek vyfarbených podľa navrhnutých receptúr sú zaznamenané v tab. 2. Ako vidno z uvedenej tabuľky, hodnota ΔE_{CMC} pre vzorku 1 v porovnaní s predlohou N-Sandstone 6 nespadá do stanovenej tolerancie. Preto sa zrealizovala korektúra receptúry. Počítač navrhol dve receptúry. Po laboratórnom vyfarbení vzoriek 1-01 a 1-02 podľa navrhnutých receptúr stanovená ΔE_{CMC} spadá do uvedenej tolerancie a teda receptúry vyhovujú. Pre napodobenie odtieňa N-Duck Egg 2003 počítačový návrh poskytol vyfarbenie (vzorka 2), ktorého ΔE_{CMC} je v tolerancii a teda vyhovuje.

Výsledky skúšok stálofarebnosti vzoriek 1-02 a 2 vyfarbených podľa vyhovujúcich receptúr sú uvedené v tab. 3. Hodnotila sa stálofarebnosť pri otore, vo vode, v pote a v domácom a komerčnom praní. Väčšina skúšok bola hodnotená stupňom 5 sivej stupnice, čo je veľmi dobrá stálosť. Pokles stálofarebnosti bol zaznamenaný iba pri skúške stálofarebnosti v domácom a komerčnom praní, kde sa u PA sprevodnej tkaniny pozorovalo zapustenie zodpovedajúce stupňu 4-5 sivej stupnice.

V tabuľke 4 sú uvedené náklady spojené so spotrebou farbív a egalizačného TPP na hmotnosť nálože farbeného materiálu 250 kg a chemikálie na objem farbiaceho kúpeľa 3000 dm³. Celkové náklady spojené so spotrebou farbív a chemikálií vo farbiacom procese sa prepočítali na 1 kg farbeného materiálu. Oproti pôvodne používaným disperzným farbivám došlo k miernemu nárastu nákladov spojených so spotrebou farbív a chemikálií (graf 5).

5 Záver

Na základe prezentovaných výsledkov možno Nylosanové farbivá považovať za adekvátnu náhradu disperzných Osacetových farbív aj naprieck miernemu zvýšeniu nákladov spojených so spotrebou farbív a chemikálií. Z hľadiska dosiahnutia výborných výsledkov stálofarebností pri otore, vo vode, v pote a v domácom a komerčnom praní, ako aj z humánnno-ekologického hľadiska sa odporúčajú pre prevádzkové farbenie PA úpletov v Technopol Trikota, a.s. Vrbové.

Reologické vlastnosti zmesí polyetyléntereftalát/polybutyléntereftalát a mechanicko-fyzikálne vlastnosti zmesných polypropylénpolyesterových vlákien

Marcinčin A., Körmendyová E., Rusnák A., Hricová M.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail: anton.marcincin@stuba.sk

V práci sa študoval vplyv zloženia PET/PBT a PP-(PET/PBT) zmesí na ich reologické vlastnosti, fázovú štruktúru a vybrané mechanické vlastnosti PP-PES zmesných vlákien. Našiel sa esovitý priebeh závislosti viskozity PET/PBT zmesí od zloženia vzhľadom k aditívnej hodnote. Zistil sa pozitívny vplyv PBT v zmesi s PET, ako aj kompatibilizátora na báze polyesterového vosku na reologické vlastnosti PP-(PET/PBT) zmesí, na mechanické vlastnosti a štruktúru rovnomenosť PP-PES zmesných vlákien.

1 Úvod

Na základe publikovaných prác je možné konštatovať, že výskum polymérnych zmesí ako aj nových vláknitých materiálov na ich základe je aj v súčasnosti aktuálny a to tak z hľadiska akademického ako aj priemyselného. Vlastnosti týchto materiálov sú funkciou vlastností polymérnych zložiek a v prípade heterogénnych zmesí sú významne ovplyvnené tiež ich fázovou štruktúrou. Rozhodujúcu úlohu pri tvorbe fázovej štruktúry týchto zmesí a zmesných vlákien ma kompatibilita polymérnych komponentov, pozitívne interakcie makromolekúl a ich funkčných skupín na fázovom rozhraní a reologické podmienky v procese spracovania [1–4].

Z analýzy tvaru dispergovaných polyetyléntereftalátových (PET) častic v matrici polypropylénových (PP) vlákien vypĺýva, že tieto časticie sú deformované do vysokého stupňa a predstavujú mikrovlákna s relatívne úzkou distribúciovou priemeru a dĺžkou až niekolko desiatok mikrometrov. V rozsahu akceptovateľnej molekulovej hmotnosti PET, z hľadiska požiadaviek na vláknovornosť polymérov, dĺžka deformovaných častic v orientovaných vláknach je nepriamoúmerná viskozite taveniny dispergovanej PET fázy. Naopak, priemer týchto častic klesá úmerne s poklesom viskozity PET zložky [5]. Málo deformované časticie PET s vysokou molekulovou hmotnosťou sa v podmienkach zvlákňovania deformujú najmä pri dlžení vlákien [4].

Na základe doterajších poznatkov, a v súlade s prezentovaným významným vplyvom technologických podmienok prípravy na fázovú štruktúru polymérnych zmesí, je výhodné pri príprave zmesných polypropylén (PP) polyesterových (PES) vlákien použiť dvojstupňový postup. V prvom stupni je to príprava „koncentrátu“ PP-PES zmesi spravidla použitím dvojzávitkovkového extrúdera s požadovaným hnetacom účinkom. V druhom stupni je to aplikácia tejto zmesi ako polymérneho aditíva do PP pri príprave vlákien [6]. Celková koncentrácia PES v PP vláknach je technologicky zaujímačia do 10 hm%. Je dostatočná pre zabezpečenie vyfarbenia PP vlákien vytlahovacím postupom disperznými farbivami a pre zlepšenie elastických vlastností týchto vlákien [7].

Dvojstupňový postup prípravy zmesných PP-PET vlákien vychádza z koncentrovanej polymérnej zmesi obsahujúcej minoritnú PP a majoritnú PET zložku, prípadne prípadok kompatibilizátora. Od zloženia aditíva závisí jeho miešateľnosť v tavenine s polypropylénom pred zvlákňovaním polymérnej

zmesi a celková spracovateľnosť pri príprave zmesných vlákien. Z výsledkov našich predchádzajúcich prác vyplýva, že pozitívny účinok na zvláknitelnosť PP-PET zmesi má určitý podiel polybutyléntereftalátu (PBT). Ako pozitívna vlastnosť sa javí najmä jeho nižšia teplota topenia a v prípade vzniku kopolyméru s PET tiež potlačenie kryštalinity, tuhosti reťazcov a zvýšenie deformačnej schopnosti PES fázy [8].

Preto sme sa v tejto práci zamerali na štúdium fázovej štruktúry a vlastnosti vlákien na báze ternárnej zmesi PP-(PET/PBT). Prvá časť tejto práce je venovaná štúdiu reologických vlastností zložiek a binárnej zmesi PET/PBT, ako aj vplyvu kommerčného aditíva na baze montánového polyesterového vosku Licowax E (LiE) na reologické vlastnosti vyššie uvedených zmesí.

2 Experimentálna časť

Polyméry a aditíva:

Polypropylén TF 331 (PP TF 331); Index toku (IT) = 12,0 g/10 min.; (Slovanft a.s., Bratislava).

Polyetyléntereftalát L (PET L); LVC (v rozpúšťadle fenol-tetrachlóretan 1:3) = 0,55 l/g; (Slovenský hodváb a.s., Senica).

Polybutyléntereftalát Celanex 2000 (PBT Celanex 2000); IT = 19,8 g/10 min; (Ticona AG).

Licowax E (LiE); polyesterový vosk; (Clariant AG).

Príprava vzoriek:

Koncentráty boli pripravené použitím hnetaco-granulačného extrúdera ZDSK-28 s hubicou o priemere $\phi = 3,9$ mm. Zmesné PP-(PET/PBT) vlákna boli pripravené na laboratórnom zvlákňovacom zariadení s extrúderom $\phi = 32$ mm pri teplote 275 °C a odtahovej rýchlosťi 400 m/min. Získané vlákna sa vydlžili na dlžaci pomer 1:3, pri teplote 120 °C.

Použité metódy:

Reologické parametre polymérov PP, PET, PBT a ich zmesí sa stanovili pomocou extrúderového rheoviskozimetra Göttfert 015 pri teplote 275 °C. Toto zariadenie pracuje na princípe kapilárneho viskozimetra, kde sa tavenina polyméru vytvára a vytláča kontinuálne pomocou závitovky extrúdera cez hubicu s priemerom $\phi = 2$ mm.

Boli hodnotené hlavne tieto parametre:

– viskozita η – na základe Newtonovho zákona $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$
 – index toku n z Ostwald de Waeleho zákona $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
 kde τ je šmykové napätie, $\dot{\gamma}$ je šmyková rýchlosť a k je koeficient.

Základné mechanicko-fyzikálne vlastnosti zmesných vláken sa merali na prístroji INSTRON 1112. Stanovila sa pevnosť a ľažnosť zmesných vláken a ich variačné koeficienty. Pred meraním sa vlákna ustálili pri 100°C za čas 1 hod. bez relaxácie.

3 Výsledky a diskusia

3.1 Reologické vlastnosti PET/PBT taveniny

Na základe reologických meraní sa stanovil index mocnového zákona n charakterizujúci odchýlku od newtonského toku a dynamická viskozita η taveniny PET/PBT zmesi, pri teplote 275°C v širokom rozsahu šmykovej rýchlosťi. Z výsledkov v tab. 1 vyplýva, že viskozita PET je približne o 10 % nižšia ako PBT, úmerne k nižšiemu indexu toku. Viskoza PET L je na spodnej hranici vláknarenských typov PET. Veľmi blízke sú aj hodnoty koeficientov n a k z Ostwald-de Waeleho vzťahu ako to vyplýva z tab. 1.

Nízky odber od newtonského toku je charakteristický pre taveniny polyesterov. Kým pre samostatné zložky je hodnota n medzi 0,92 až 0,95, pre zmesi PET/PBT pri zastúpení zložiek od 30 do 70 hm% sa blíži k hodnote 1. Tieto zmesi vykazujú minimálnu závislosť viskozity od šmykovej rýchlosťi. Pri takýchto reologických parametroch zložiek je vysoká

pravdepodobnosť „aditívneho“ správania sa zmesi PET/PBT. V skutočnosti, závislosť viskozity PET/PBT zmesi od zloženia má esovitý tvar, blízky aditívnej závislosti, ktorý sa nemení v meranom rozsahu šmykových veličín (obr. 1). Malý pokles viskozity pri nízkom obsahu PBT (15 hm%) je spôsobený pravdepodobne rozrušením pôvodnej kompaktnej štruktúry PET, znižením počtu aromatických jadier a esterových väzieb v porovnaní s PET. Príspevkom k tomuto zniženiu môže byť aj určitá heterogenita zmesi na nadmolekulovej úrovni.

Pri majoritnom zastúpení PBT zložky (nad 50 hm%), viskozita zmesi vykazuje jednoznačne kladnú odchýlku od aditívnej závislosti s maximom pri 70 hm% PBT v PET. Kladná odchýlka od aditívnej viskozity poukazuje na silnejšie interakcie medzi makromolekulami v porovnaní s PBT. Tento efekt môže byť len výsledkom relatívneho zvýšenia počtu esterových skupín a aromatických jadier v PBT matrici, prípadne zvýšenia tuhosti reťazcov blokmi PET vo vznikajúcom kopolymeri ako výsledku preesterifikačnej reakcie. Esovitý tvar závislosti viskozity PET/PBT zmesi od jej zloženia je potom výsledkom skyprenia štruktúry PET alebo spevnenia štruktúry PBT ako majoritných zložiek v zmesi.

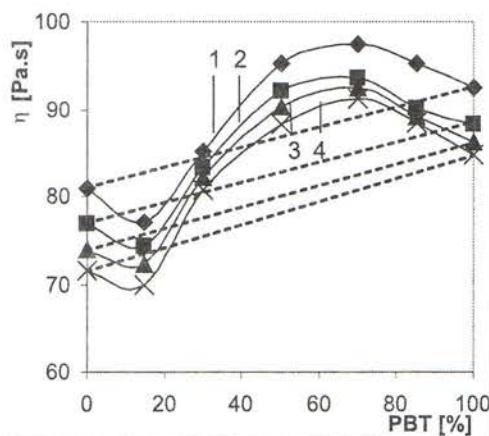
Vplyv kompatibilizátora (LiE) na viskozitu zmesi je determinovaný jeho vplyvom na viskozitu čistých zložiek. Z tab. 2 vyplýva, že zniženie viskozity PET zložky vplyvom LiE je relatívne výraznejšie ako pri PBT. Aj keď mechanizmus zniženia viskozity PES vplyvom LiE nie je známy, je vysoká pravdepodobnosť, že súvisí s chemickými interakciami a preesterifikáciou LiE a esterových väzieb v PES. Plastifikačný efekt LiE bez chemickej reakcie pri koncentráции 1,5 hm% je menej pravdepodobný. Vplyv oligomerného polyesterového vosku LiE na viskozitu zmesí PET/PBT je prezentovaný na obr. 2. Vplyvom LiE sa esovitý tvar závislosti viskozity od zloženia zmesi a od šmykových veličín ešte zvýrazňuje. Záporná odchýlka pri nízkom obsahu PBT a kladná pri prevažujúcim zastúpení PBT v zmesi sa zvyšujú ako dôsledok vyššieho stupňa disperzity a intenzívnejšieho prejavu interakcií segmentov a funkčných skupín medzi polymernymi zložkami. Pri 30% PBT v PET/PBT zmesi experimentálne nameraná viskozita zodpovedá aditívnej hodnote v celom rozsahu šmykových napäti.

3.2 PP-(PET/PBT) zmesné vlákna

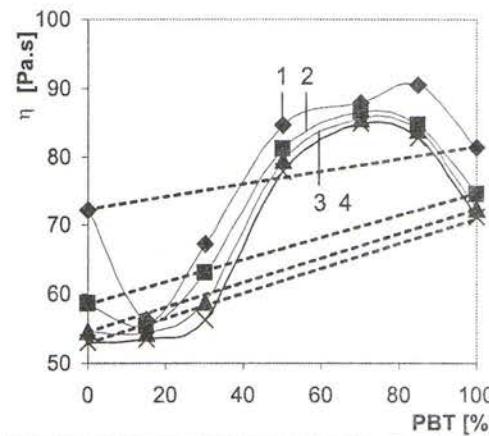
V úvodnej časti práce sa zdôraznil vplyv reologických vlastností polymérnej matice a dispergovanej fázy na fázovú

Tabuľka 1 Reologické parametre taveniny polymérov PET, PBT a ich zmesí pri teplote 275°C

Zloženie zmesi [%]	log k	n	Viskozita η [Pa.s]			
			pri $\dot{\gamma} = [\text{s}^{-1}]$	100	250	400
PET L	100	2,07	0,92	81,0	76,8	73,9
PET L/PBT	85/15	2,01	0,94	77,0	74,4	72,3
PET L/PBT	70/30	2,02	0,95	85,1	83,3	82,2
PET L/PBT	50/50	2,06	0,96	95,2	92,1	90,3
PET L/PBT	30/70	2,06	0,96	97,5	93,6	92,4
PET L/PBT	15/85	2,06	0,94	95,2	90,1	89,2
PBT	100	2,06	0,95	92,5	88,2	86,3



Obr. 1 Závislosť viskozity zmesí PET/PBT bez LiE v závislosti od obahu PBT pri šmykových rýchlosťach 1) 100 s^{-1} , 2) 250 s^{-1} , 3) 400 s^{-1} , 4) 500 s^{-1}



Obr. 2 Závislosť viskozity zmesí PET/PBT s LiE v závislosti od obahu PBT pri šmykových rýchlosťach 1) 100 s^{-1} , 2) 250 s^{-1} , 3) 400 s^{-1} , 4) 500 s^{-1}

Tabuľka 2 Reologické parametre taveniny polymérov PET, PBT a ich zmesí s obsahom LiE 1,5 hm%, pri teplote 275 °C

Zloženie zmesi [%]	log k	n	Viskozita η [Pa.s]			
			$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 250 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 400 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$
PET L/LiE 98,5/1,5	2,06	0,94	72,1	58,6	54,6	53,0
PET L/PBT/LiE 84,25/14,25/1,5	2,03	0,97	56,4	55,4	54,5	53,4
PET L/PBT/LiE 69,25/29,25/1,5	2,03	0,96	67,4	63,2	58,8	56,4
PET L/PBT/LiE 49,25/49,25/1,5	2,01	0,96	84,5	81,0	79,4	77,9
PET L/PBT/LiE 29,25/69,05/1,5	1,99	0,98	87,9	86,5	85,5	84,7
PET L/PBT/LiE 14,25/84,25/1,5	2,05	0,95	90,4	84,5	83,9	82,7
PBT/LiE 98,5/1,5	2,06	0,92	81,3	74,6	72,4	71,3

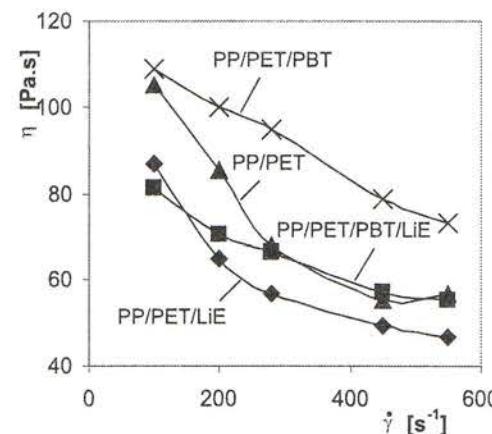
Tabuľka 3 Reologické parametre zložiek pri príprave PP-PES zmesných vláken, pri teplote 275°C

Zloženie zmesi [%]	n	Viskozita η [Pa.s]	K = (η_{PES}/η_{PP})
		$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$
PP 100	0,53	218,0	—
PET 100	0,92	81,0	0,37
PBT 100	0,95	92,5	0,42
PP-(PET/PBT) 30/70/0	0,58	102,5	0,47
PP-(PET/PBT) 30/60/10	0,75	108,2	0,49
PP-(PET/LiE) 29,25/69,25/1,5	0,64	87,4	0,40
PP-(PET/PBT/LiE) 29,25/59/10/1,5	0,78	81,3	0,37

štruktúru zmesí a zmesných vláken. Podiel viskozity dispergovanej fázy a matrice ($K = \eta_{PES}/\eta_{PP}$) determinuje mikroreologické chovanie sa zmesi pri deformácii a má priamy vplyv na velkosť a tvar častic dispergovanej fázy. Vyššia deformácia častic dispergovanej zložky zodpovedá nižšej hodnote K. Z tohto dôvodu sa študovali ďalej reologické vlastnosti koncentrované disperzie PES a PP, ako polymérneho aditíva pri príprave zmesných vláken s polypropylénovou matricou.

Z výsledkov vyplýva principiálny rozdiel medzi tokovými vlastnosťami PP a PES. (tab 3, obr. 3). Obsah 30 hm% PP v PES významne zvýší odchýlku od newtonského toku v porovnaní s čistým PES a z hľadiska nenewtonovského toku sa priblíži k tokovým vlastnostiam nemodifikovaného PP. Mierne vzrástie viskozity a to najmä pri ternárnej zmesi PP-(PET/PBT). Vplyvom obsahu kompatibilizátora LiE (1,5 hm%) sa zníži viskozita PP/PES „koncentrátor“ na úroveň PET a ich nenewtonské chovanie je bližšie k PP. Tieto pozitívne zmeny v reologických vlastnostiach koncentrátov dávajú predpoklad, že spracovateľnosť pri zvláknení bude dobrá a fázová štruktúra zmesných vláken bude fibrilárna, podobné ako sa pozorovala pri zmesi PP-PET L [5]. Dispergácia PES vo forme koncentrátu s PP je v PP matrici efektívnejšia ako v „nekonzentrátovej“ forme.

V tab. 3 je uvedený okrem základných reologických parametrov zložiek prichádzajúcich do úvahy pri príprave PP-

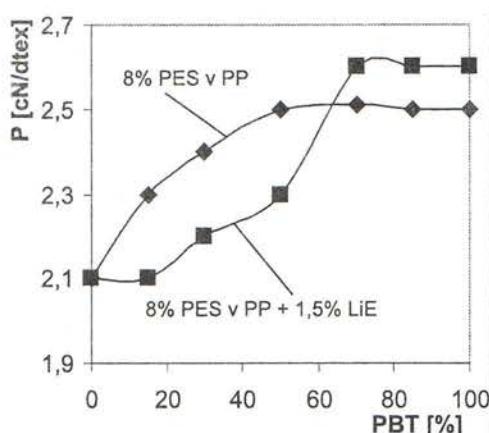


Obr. 3 Závislosť viskozity od šmykovej rýchlosť pre zmesi: PP-(PET/LiE) 30/70, PP-(PET/PBT/LiE) 30/60/10, PP-PET 30/70, PP-(PET/PBT) 30/60/10, pri obsahu LiE v zmesi 1,5 hm% a teplote 275 °C

PES zmesných vláken tiež podiel viskozity dispergovanej fázy (PES koncentrát) k viskozite PP matrice (K). Cím je nižšia táto hodnota, tým by mala byť fázová štruktúra PP-PES vlákna rovnomernejšia a jemnejšia [2, 9]. Tento predpoklad najlepšie splňajú koncentrát PP-PES s príavkom polyes-

Tabuľka 4 Pevnosť a variačný koeficient pevnosti PP-PES zmesných vláken pri 8% koncentrácií PES

Zloženie zmesi [%]	P [cN/dtex]	8% PES v PP			8% PES v PP + 1,5% LiE		
		CV _P [%]	Č [%]	CV _Č [%]	P [cN/dtex]	CV _P [%]	Č [%]
PP-PET 100	2,1	1,6	26,0	4,7	2,1	2,6	28,2
PP-(PET/PBT) 85/15	2,3	2,3	26,5	7,6	2,1	2,5	28,2
PP-(PET/PBT) 70/30	2,4	3,1	27,2	5,5	2,2	2,1	27,5
PP-(PET/PBT) 50/50	2,5	3,6	27,6	8,5	2,3	2,8	26,4
PP-(PET/PBT) 30/70	2,5	4,2	25,4	8,2	2,6	2,5	27,3
PP-(PET/PBT) 15/85	2,5	4,0	25,5	7,6	2,6	2,3	27,4
PP-PBT 100	2,5	5,7	25,8	9,5	2,6	5,4	26,4



Obr. 4 Závislosť pevnosti ustálených PP-PES vlákien pri 8% obsahu PES zložky od zloženia dispergovanej fázy

terového vosku LiE. V tab. 4 sú pevnosti zmesných PP-PES vlákien pri 8% obsahu PES zložky v PP matrici.

Pri konštantnosti materiálových charakteristik polimérnych zložiek a podmienok pri príprave zmesných vlákien sa môžu mechanické vlastnosti a ich nerovnomernosť vo vlákne použiť na kvantifikáciu technologickej miešateľnosti pri dispergácii polimérneho aditíva v polímeri tvoriacom matricu vlákna. Jednoznačne vyššia pevnosť vlákien s vyšším podielom PBT vyplýva zrejme z vyšej molekulovej hmotnosti PBT, zo spevnenia štruktúry PBT v zmesi s PET (vyššia viskozita zmesnej taveniny), ako aj z predpokladanej vyšej adhézie medzi PP a PBT zložkou. Vplyv kompatibilizátora (LiE) sa prejaví všeobecne poklesom nerovnomernosti pevnosti vlákna, ako aj celkovým miernym znížením pevnosti pri nízkom zastúpení PBT. Pri majoritnom podielu PBT v dispergovanej fáze vplyvom LiE sa pevnosť vlákien zvyšuje (tab. 4, obr. 4).

Závislosť pevnosti PP-PES vlákien so stúpajúcim podielom PBT v PES dispergovanej fáze za prítomnosti LiE má podobný priebeh ako závislosť viskozity od zloženia PET/PBT zmesi. Tento tvar závislosti korešponduje s predstavou spevnenia štruktúry dispergovanej PES fázy pri majoritnom podielu PBT v PES (obr. 4).

Na základe experimentálnych výsledkov pevnosti pri pretŕnutí PP-PES zmesných vlákien možno konštatovať pozitívny vplyv PBT a tiež oligomérneho polyesterového vosku LiE na vnútornú rovnomernosť (rovnomernosť fázovej štruktúry) týchto vlákien, čo korešponduje s reologickými vlastnosťami PET/PBT zmesi ako aj reologickými vlastnosťami PES „koncentrátorov“ ako polimérneho aditíva pre PP-PES zmesné vlákna.

4 Záver

V práci sa študoval vplyv zloženia PET/PBT a PP-(PET/PBT) zmesí na ich reologické vlastnosti, na fázovú štruktúru a mechanické vlastnosti PP-PES zmesných vlákien. Z experimentálnych výsledkov vyplýva:

- PBT pri minoritnom zastúpení narušuje kompaktnosť štruktúry PET a znižuje viskozitu PET/PBT zmesi. Naopak minoritné zastúpenie PET vede k spevneniu štruktúry PBT a k zvýšeniu viskozity v porovnaní s aditívou hodnotou.
- Tok PET/PBT taveniny je blízky newtonovskému. Samostatné zložky vykazujú väčšiu odchýlku od newtonowského toku ako zmes.
- Oligomérny polyesterový vosk ako kompatibilizátor významne znižuje viskozitu PET, PBT, ich zmesí a tiež zmesí s PP a zlepšuje ich spracovateľnosť ako polimérneho aditíva do zmesných PP-PES vlákien. Zmesné vlákna s kompatibilizátorom majú vyššiu rovnomernosť fázovej štruktúry.
- Pevnosť PP-PES zmesných vlákien je priemerne vyššia ako pevnosť PP-PET vlákien a má tendenciu sledovať viskozitu PET/PBT zmesi v závislosti od zloženia.

Podákovanie: Tento príspevok vznikol za podpory grantovej agentúry APVT (grant 20-010102) a grantovej agentúry VEGA (grant 1/2475/05).

Literatúra

1. Fortelný, I., Zivný, A.: Polymer 41, 2000, s. 6833–6865
2. Tsebrenko, M.V., Danilova, G.P.: J. Non-Newtonian Fluid Mechanics 31, 1989, s. 1–26
3. Lee, J., Han, Ch.D.: Polymer 41, 2000, s. 1799–1815
4. Brostow, W., Sterzinski, T., Triowleyre, S.: Polymer 37, 1996, s. 1561–1573
5. Kormendy, E., Marcinčin, A., Hricová, M., Kovačič, V.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 2004, in press
6. Marcinčin, A., Brejka, O., Ujhelyiová, A., Kormendy, E., Staruch, R.: Vlákna a textil 10, No1, 2003, s. 3–8
7. Marcinčin, A., Brejka, O., Jačanin, O., Golob, V., Marcinčinová, T.: Fibres and Textiles in East. Europe 8, 2000, s. 66–70
8. Avramova, N.: Polymer 36, 1995, s. 801–807
9. Marcinčin, A.: Progr. Polymer Sci 27, 2002, s. 853–913

Received: April 2005

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRNE NANOKOMPOZITY

II. REOLÓGIA POLYMÉRNÝCH NANOKOMPOZITOV

Jurenková M., Marcinčin A.

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

1 Reológia polymérnych nanokompozitov

Vrstvené silikátové polymérne nanokompozity sa stali technologicky veľmi zaujímavými aj preto, že niektoré typy týchto systémov na báze PA 6 a polypropylénu už boli komercializované. Časť doterajších prác je preto venovaná štúdiu reologických vlastností nanokompozitov, ktoré sú v priamom vzťahu k spracovateľnosti týchto hybridov. Okrem toho viskoelastické vlastnosti nanokompozitov a ich meranie poskytujú citlivú metódu pre hodnotenie mezoštruktúry a interakcie častic s polymérom [1].

Z hľadiska štruktúry vrstvené silikátové nanokompozity sú charakterizované ako interkalované a exfoliované systémy. V interkalovaných systémoch polymér len napučiava silikátové vrstvy, zatiaľ čo exfoliované systémy predstavujú dispergované individuálne vrstvy v polymérnej matrici. Závislosť tvorby týchto interkalovaných a exfoliovaných štruktúr od tokových podmienok je klíčom pre posúdenie ich spracovateľnosti. Meranie viskoelastických vlastností nanokompozitov je teda veľmi citlivé pre nano a mezo štruktúry a ukazuje sa ako veľmi spoloahlivá metóda pre ich sledovanie v polymérnej matrice. Okrem toho tieto merania poskytujú informácie o orientácii tuhých častic vo viskoelastickom médiu.

Vrstvené silikátové nanokompozity na báze PA 6 sa vyznačujú dramatickým zlepšením pevnosti a teploty termickej destrukcie bez významnejšieho zníženia nárazovej pevnosti a to už pri obsahu do 2 % objemových plniva [2,3,4,5]. Tieto systémy poskytujú významné informácie vzhľadom na statické a dynamické vlastnosti polymérov s obmedzeným pohybom retazcov [6,7,8,9]. Z tohto dôvodu znalosť a pochopenie reologických vlastností polymérnych nanokompozitov sú klíčom k získaniu informácií o ich spracovateľnosti a o vzáchoch medzi štruktúrou a vlastnosťami týchto materiálov.

Ustálený šmykový tok

Tuhé časticie určené na modifikáciu syntetických vlákien predstavujú niekoľko skupín látok s rozdielou štruktúrou. Patria tu najmä organické a anorganické pigmenty a plnív. Vyznačujú sa nerozpustnosťou a nízkou dispergovateľnosťou v polyméroch, najmä v polyolefínoch.

Plnenie chemických vlákien tuhými časticami pozostáva z dvoch postupov: 1. príprava koncentrovaných disperzii (koncentrátorov), 2. ich dispergácia a homogenizácia so základným polymérom pred zvláknením. Koncentráty sa spravidla skladajú z tuhých častic, polymérneho nosiča a kompatibilizátora (dispergátora). Pridávajú sa k základnému polyméru pred zvláknením niekoľkými postupmi, najčastejšie injekčným postupom alebo dávkovaním koncentrátu do násypky extrúdera.

Stupeň disperzity častic v koncentrátu silne závisí od vzájomných interakcií medzi komponentami, najmä na fázovom rozhraní tuhých častic a tiež od kinetických podmienok a reológie dispergačného a homogenizačného procesu. Pre posúdenie vzájomných interakcií zložiek v disperzii tuhých

častic sa našli niektoré reologické veličiny vo vzťahoch odvodnených pre disperzie tuhých častic. Ako citlivá metóda pre hodnotenie aglomerácie tuhých častic (pigmentov) v polyméroch sa používa tzv. filtrovatelnosť disperzii. Pre hodnotenie reologických vlastností disperzii tuhých častic v polymérnych taveninách sa používajú nasledovné vzťahy: Ostwaldov a de Waeleov (mocninový zákon), Einsteinova alebo Mooneyová rovnica, ďalej Crossová a Cassonová rovnica a niektoré empirické vzťahy (Doroszkowského) [10,11].

a) Ostwaldov a de Waeleov vzťah:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

kde τ je šmykové napätie, $\dot{\gamma}$ je šmyková rýchlosť, k a n sú koeficienty.

b) Einsteinova rovnica:

$$\eta = \eta_0(1 + k_E \Phi) \quad (2)$$

kde η je viskozita disperzie, η_0 je viskozita prostredia, k_E je tvarový koeficient a Φ je objemový zlomok tuhej častice v disperzii.

c) Doroszkowského vzťah:

$$\log \eta = \log \eta_\infty + \lambda \cdot \tau^{-1} \quad (3)$$

kde λ je koeficient aglomerácie, η_∞ nekonečná viskozita pre $\tau^{-1} \rightarrow 0$ [10].

Porovnanie reologických vlastností polymérnych nanokompozitov na základe dynamických meraní a meraní v podmienkach ustáleného šmykového toku je predmetom niekolko štúdií. [12,13,14]. Zvlášť sú zaujímavé niektoré aspekty takéhoto porovnania, ktoré sú výsledkom týchto prác:

Viskozita nanokompozitov so silikátovým plnivom nad perkoláčnym prahom, pri nízkych šmykových rýchlosťach rastie a viskoelastické chovanie je konzistentné s konečným (najvyšším) napätiom [13,14,15]. Na druhej strane pri vysokých šmykových rýchlosťach silikátové plnivo má len malý vplyv na dynamickú viskozitu. Tieto pozorovania sú v súhlase s tvorbou perkolovanej kludovej štruktúry s relatívne nevýznamnou zmenou v dynamike polyméru (pohyblivosti) a schopnosťou toku usporiadať anizotropné silikátové vrstvy.

Empirické Cox-Merzove pravidlo o rovnosti viskozity získanej z oscilačných meraní a zo šmykovej deformácie [$\eta(w) = \eta(y)$ pre $w = y$] je aplikovateľné pre homopolyméry. Neplatí však pre nanokompozity, najmä pre silikátové, ktoré sú nad perkoláčnym prahom [12,14]. V pokojovom stave viskozita z oscilačného merania prevyšuje dynamickú viskozitu. Najväčší rozdiel sa našiel pri nízkych šmykových rýchlosťach. Tieto výsledky poukazujú na to, že aj pri nízkych šmykových rýchlosťach dochádza k usporiadaniu silikátových vrstiev.

Prvý rozdiel normálových napäti N $\eta = \sigma_{11} - \sigma_{22}$, ktorý sa považuje za mieru elasticity polyméru, pre neusporiadane PS-PI nanokompozity, pri rovnakom šmykovom napäti σ_{12} nezávisí od obsahu plniva a je porovnatelný s neplneným polymérom [14]. Tieto merania boli urobené pri vysokých šmy-

kových napätiach (kvôli spoľahlivosti stanovenia N_{12}) a aj preto pri vysokej orientácii silikátových vrstiev sa pozorovali len malé zmeny vo viskozite.

Lineárne viskoelastické vlastnosti

Šmykové vlastnosti interkalovaných a exfoliovaných polymérnych nanokompozitov v tavenine sa študovali v širokom spektri kompozitnej matrice ako PA6 [12,16], poly(ϵ -kaprolakton) [8,16], polystyrén (PS) [17], blokový kopolymér polystyrén–polyizoprén (PS-PI) [15,18,19] a tiež polypropylén (PP) [13,20]. Výsledky poukazujú na niektoré špecifické v reologii nanokompozitov v porovnaní s klasickými kompozitmi. Sú to najmä:

- Už pri relatívne nízkych koncentráciách (12 %) plniva sa pozoruje prechod od reologickejho chovania sa nanokompozitov ako kvapalín k chovaniu sa ako tuhých látok bez zvláštnych odlišností medzi interkalovanými a exfoliovanými štruktúrami.
- Aplikatelnosť princípu časovo-teplotnej superpozície pri príprave viskoelastických tokových kriviek je porovnatelná s neplneným polymérom.
- Veľké amplitúdy pri oscilácii (šmyku) vedú k významnému poklesu lineárnych viskoelastických modulov a k zániku chovania sa nanokompozitu ako kvázi tuhej fázy.

Zmena viskoelastického chovania sa neplneného polyméru a nanokompozitov pri nízkej koncentrácií napr. 1–2 % vrstvených silikátov je podobná iným koncentrovaným disperziám [21]. V práci [21] Cloitre a i. pomocou merania krípu sledoval reologicke správanie sa koloidných sústav koncentrovanej suspenzie mäkkých deformovateľných gélov. Zistil, že k makroskopickému toku systému dochádza keď aplikované napätie prekračuje kritické počiatocné napätie. Po zrušení napäťia deformované mikrogely sú v metastabilnom stave a vykazujú spätnú deformáciu (relaxáciu) ktorá má exponenciálny priebeh. Táto spätná deformácia je charakterizovaná preusporiadáním mikrogélov, ktoré vyplýva z konkurenčie lokálnych topologických výmen a celkových obmedzení. Táto časová závislosť je analogická s hlavnými črtami starnutia v sklovitých systémoch.

Nanokompozity v klúdovom stave vytvárajú perkolovanú sieť superštruktúry exfoliovaných vrstiev, alebo napučaných vrstvenatých častic tzv. taktoidov. Významne nižší perkolacny prah v porovnaní s iotropnými „guľovými“ časticami je spôsobený anizotropiou taktoidov a individuálnych vrstiev, ktorá bráni ich volnej rotácii a disipácii napäťia. Ren [18] poukázal na dlhý čas relaxácie napäťia a tiež na perkoláciu vo vzťahu k hydrodynamickému objemu taktoidov alebo individuálnych vrstiev pri nízkych koncentráciach častic v polyméri. Ďalej poukázal na tuhému stavu podobné chovanie sa polymérnych nanokompozitov, ktoré pripísal fyzikálnemu zablokovaniu alebo perkolácií nepravidelne distribuovaných silikátových vrstiev už pri nízkom objeme.

Na základe výsledkov Ren a i.[18] odvodil vzťah medzi hmotnosťou frakciou vrstveného silikátu pri perkolácii (w_{per}) a priemerného počtu vrstiev v taktóide n_{per}

$$n_{per} = \frac{(4/3\Phi_{per})[w_{per}\rho_{org}/(w_{per}\rho_{org}) + (1 - w_{per})\rho_{sil}]}{(R_h/h_{sil})} \quad (4)$$

kde ρ_{org} a ρ_{sil} sú hustoty organickej fázy a silikátu, R_h je hydrodynamický polomer a h_{sil} je hrúbka vrstveného silikátu; Φ_{per} je objemová frakcia pre perkoláciu guľovitých častic a je približne 0,30 [22].

Galgali a i. [20] meral kríp PP nanokompozitov a potvrdil tuhému stavu podobné chovanie sa vyplývajúce z oscilačných meraní. Poukázal na silný pokles krípovej poddajnosti

kompozitov kompatibilizovaného PP s obsahom 6 % montnorilonitu. Zistil, že tuhému stavu podobné chovanie sa nanokompozitov v stave klúdu je výsledkom perkolanovej štruktúry vrstvených silikátov. Rozdiel medzi aktivačnou energiou toku nemodifikovaného PP a nanokompozitom znamená, že tuhému stavu podobné správanie je zapríčinené silnými trémami interakciami medzi ilovými vrstvami nad perkolačným prahom.

Z dynamicko-mechanických meraní známe poznatky o vplyve šmykovej amplitúdy na orientované mezomorfne materiály ako sú napr. kvapalno-kryštallické polymery alebo blokové kopolymery [23–26]. Nanokompozity vykazujú podobné chovanie vplyvom vonkajšieho šmykového poľa. Kvapaline podobné chovanie sa silikátových kompozitov sa dosiahne opäť veľmi ľahko po prechode perkolačného prahu smerom k nižším koncentráciám tuhých častic [15,16,18]. Pre silikátové nanokompozity je významný tiež vplyv orientácie vrstvených silikátov na ich viskoelastické vlastnosti. Viskoeasticita týchto systémov je podobná ako pri smektických kvapalných kryštáloch a usporiadaných blokových kopolyméroch [16].

Aplikácia princípu časovo-teplotnej superpozície a posun väčších s následnou zmenou aktivačnej energie toku nie je ovplyvnénia obsahom silikátu, čo je výsledkom malej závislosti relaxácie tuhých častic od teploty [13,16,18].

Nelineárne dynamické chovanie

V súlade s predpokladom, zväčšenie šmykovej amplitúdy pri oscilácii má za následok prioritnú orientáciu silikátových vrstiev a pozorovanie kvapaline podobného lineárneho viskoelastického chovania sa kompozitu. Možno tiež poznamenať, že v dvojrozmernej predstave perkolačný prah sa významne zvyšuje a na základe jednoduchého výpočtu, ktorý je založený na rozmeroch častic sa odhaduje koncentráciu silikátov do perkolácie okolo 40 % hm.

Zvýšenie citlivosti amplitúdy viskoelastickej odozvy pre PP [13] a pre PP-IP nanokompozity [14,15] poukázalo na to, že v prípade vrstvených nanokompozitov začína zoslabovanie šmykovej odozvy pri podstatne nižších amplitúdach než sú pre čistý neplnený polymér. Potom amplitúda pre začiatok zoslabovania šmykovej odozvy klesá so stúpajúcim obsahom silikátu a pripisuje sa stúpajúcim interakciám častica-častica a metastabilnej „sieťovej“ štruktúre silikátov. Závislosť deformácej amplitúdy viskoelastickej odozvy pre vrstvené nanokompozity sú veľmi rozdielne pre rôzne polymérne matrice ako je napr. PA 6 a poly(ϵ -kaprolakton) [15].

Orientácia nanokompozitov

Vrstvené silikátové kompozity podobne ako iné anizotropné materiály vykazujú schopnosť sa orientovať vplyvom toku vyvolaného vonkajším napätiom. Táto schopnosť sa orientovať spolu s mezoštruktúrou umožňuje regulovať viskoelastické chovanie sa nanokompozitom. Skoršie práce na PA6 nanokompozitoch poukazujú na to, že silikátové vrstvy pri injekčnom vstrekovani vykazujú zretelne paralelné uloženie vrstiev kolmo na gradient deformácie [27,28]. V práci [27] bola skúmaná orientácia silikátových vrstiev a kryštálov PA 6 pri injekčnom vstrekovani PA 6 ilových hybridov použitím XRD a TEM. Našli sa tri oblasti rozdielnej orientácie vo vzorku ako funkcia vzdialenosťi od povrchu vzorky. Blízko stredu vzorky, kde šmykové sily sú minimálne, silikátové vrstvy sú orientované náhodne a kryštality PA 6 sú kolmé k silikátovým vrstvám. Šmykové napäťia pri povrchu sú veľmi vysoké a tak ilové vrstvy i kryštality PA 6 sú uložené paralelne s povrchom. V strednej oblasti sú ilové vrstvy prav-

depodobne tiež orientované paralelne k povrchu, pričom orientácia kryštalítov PA 6 sa predpokladá kolmo k ploche silikátu. Krishnamoorti poukazuje na podobnú orientáciu poly(ϵ -kaprolaktónových) nanokompozitov [15]. Skúmal tu lineárne a nelineárne viskoelasticke vlastnosti vrstvených silikátových nanokompozitov v súvislosti so štruktúrou nanokompozitu a intenzitou interakcií polymér-silikát. Poukázal na „paralelnú“ orientáciu silikátových vrstiev v poly(ϵ -kaprolaktónových) nanokompozitoch pri aplikovaní amplitúdy oscilačného šmyku. Avšak tri nedávne štúdie venované orientácii vrstvených silikátov v tokovom poli poukazujú, že prinajmenšom niektoré frakcie silikátových vrstiev v týchto nanokompozitoch vykazujú perpendikulárnu orientáciu [29–31]. Tak sa študovali nanokompozity s rôznou matricou, plnívami a použili sa na štúdium rôzne metódy. Napr. Schmidt a ī. [31] sledoval vplyv šmykového gradiента na orientáciu laponitu vo vodných roztokoch polyetylénglykolu. Vaia a ī. [29] študoval orientáciu PA6 nanokompozitov použitím SAXS a TEM meraní. SAXS merania ukázali, že nanokompozity PA 6 a īu môžu byť orientované pri relatívne nízkom šmykovom napäti a pri teplote nepatrne nad teplotou tavenia. Orientácia sa stáva „normálou“ a je v súlade so smerom toku. Orientácia sa zvyšuje s časom pôsobenia šmykovej deformácie a vykazuje stabilitu pre relativne dlhý čas v tavenine. Zachovanie orientácie pod teplotou tavenia PA 6 sa dosiahne dynamickou neizotermickou kryštalizáciou. Tvorba neorientovannej γ -kryštalickej modifikácie PA 6 je spôsobená orientovanými ilovými časticami a nie malou šmykovou rýchlosťou, ktorá bola použitá počas kryštalizácie. Okamoto [30] sledoval orientáciu častic pri elongačnom toku. Našiel perpendikulárnu orientáciu častic potvrdenú TEM meraniami a vyslovil záver jedinečnosti spevňovania toku pri deformácii a reopektné chovanie sa týchto hybridov.

Existencia perpendikulárnej orientácie sa pozorovala aj pri iných materiáloch [29] avšak len zriedkavo. Je vhodné poznamenať, že obidva typy orientácie sú možné a sú závislé na detailnom popise tokového pola a interakcií medzi vrstvami a matricou. Vzhľadom na dostupné dátá nie je jasné, ktorý parameter riadi orientáciu v takých nanokompozitoch. Naviac sa ukázalo, že náhodná neusporiadanosť častic po skončení toku je podstatne vyššia než to zodpovedá výsledku Brownovo pohybu [13,31]. Tieto javy je potrebné vzhľadom na rýchlu relaxáciu študovať a kvantifikovať.

Reologické vlastnosti PCL (poly- ϵ -kaprolaktónových) nanokompozitov prvý krát opísali Krishnamoorti [15] a Giannelis [16] v prípade delaminovaných štruktúr pri *in situ* polymerizácii.

Lepoittevin a ī. [32] študovali ťahové (G') a stratové (G) moduly nepleneného PCL a plneného PCL s obsahom 3 % hm. MMT–Na⁺, MMT–Alk alebo MMT–(OH₂) pri 80 °C, v rozpätí frekvencie od 16 do 10⁻² Hz. Reologické správanie plneného PCL s 3 % hm. MMT–Alk a MMT–(OH₂) je značne rozdielne v porovnaní s nepleneným PCL a PCL/MMT–Na mikrokompozitom. Pri poslednom systéme sa pozorovalo podobné chovanie sa kompozitu ako pri termoplastoch.

Riva a kol. [33] merali reologické vlastnosti poly(etylénico-vinylacetátových) kompozitov, tzv. EVA kompozitov. Pri teplote 110 °C, (nad teplotou tavenia polyméru) hodnota ťahových modulov vykazovala rozdiely medzi rôznymi nanokompozitmi, v závislosti od charakteru anorganickej fázy. Elasticke vlastnosti v závislosti od teploty sa merali pri frekvencii 1 Hz a 0,05 % deformáciu v lineárnej visko-elastickej oblasti. Mikrokompozit EVA–ME100/ADA vykazoval mierne vyššie elasticke moduly pri nízkom obsahu plniva, ako čistý polymér, zatiaľ čo exfoliované nanokompozity EVA–ME100/

ADA s tým istým obsahom silikátov vykazovali významné zvýšenie modulov. Najväčšie rozdiely elastickej modulov medzi mikrokompozitmi a nanokompozitmi sa pozorovali nad teplotou sklovitého prechodu (28 °C), kde sa preukázala zvýšená pohyblivosť makromolekúl pri dobre dispergovaných exfoliovaných silikátových vrstvach, ktoré charakterizovali nanokompozitnú štruktúru. Rozdielne ťahové moduly namerané na nanokompozitných vzorkách mohli byť spôsobené rozdielou úrovňou homogenizácie silikátových vrstiev v polyméri, ako ukázali obrazy z TEM. Všeobecne experimentálne merania potvrdili najnižšie moduly pre interkalované nanokompozity, zatiaľ čo exfoliované nanokompozity vykazovali vyššie moduly. Podobné výsledky sa zistili aj pre stratové moduly [33].

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

Literatúra

- [1] Moorti R.K., Yurekli K.: Current Opinion in Colloid & Interface Sci. 6, 2001, 464–470.
- [2] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 31, 1993, 2493–2498.
- [3] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: J. Mater. Res. 8, 1993, 1174–1178.
- [4] Usuki A., Koiwai A., Kojima Y et al. J. Appl. Polym. Sci. 1995; 55:119–123.
- [5] Messersmith P.B., Giannelis E.P. Chem. Mater. 1993; 5: 1064–1066.
- [6] Alexandre M., Dubois Ph.: Materials Science and Engineering, 28, 2000, 1–63.
- [7] Giannelis E.P.: Adv. Mater. 1996;8:29.
- [8] Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E.: Adv. Polym. Sci. 1999;138:107–147.
- [9] Krishnamoorti R., Vaia R.A., Giannelis E.P.: Chem. Mater. 1996;8:1728.
- [10] Mircinčin, A.: Progress in Polym. Sci 27, 2002, 853–913.
- [11] Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Hricová, M.: Vlákná a textil (Fibres and Textiles), 9, (1) 2002, 3–11.
- [12] Fornes TD, Yoon PJ, Keskkula H, Paul DR.: Polymer 42, 2001, 9929–9940.
- [13] Solomon MJ, Almusallam AS, Seefeldt KF, Somwangthana-roj A, Varadan P. Macromolecules 2001;34:1864–1872.
- [14] Krishnamoorti R, Ren J, Silva AS. J. Chem. Phys. 2001; 114: 4968–4973.
- [15] Krishnamoorti R, Silva AS. John Wiley & Sons, 2000: 315–343.
- [16] Krishnamoorti R., Giannelis E.P.: Macromolecules 1997; 30: 4097–4102.
- [17] Hoffmann B, Dietrich C, Thomann R, Friedrich C, Mulhaupt R. Macromol. Rapid Commun. 2000; 21: 57–61.
- [18] Ren J, Silva AS, Krishnamoorti R. Macromolecules 2000; 33: 3739–3746.
- [19] Mitchell CA, Krishnamoorti R. Polymer nanocomposites. ACS; 2001, Vol. 804, 159–175.
- [20] Galgali G, Ramesh C, Lele A. Macromolecules 2001;34:852–858.
- [21] Cloitre M, Borrega R, Leibler L. Phys Rev. Lett. 2000; 85: 4819–4822.
- [22] Isichenko MB. Rev. Modern Phys. 1992;64:961–1043.
- [23] Fredrickson GH, Bates FS. Ann. Rev. Mater. Sci. 1996; 26: 501–550.
- [24] Gupta VK, Krishnamoorti R, Chen Z-R et al. Macromolecules 1996; 29: 875–884.
- [25] Gupta VK, Krishnamoorti R, Kornfield JA, Smith SD. Mac-

- romolecules 1995; 28: 4464–4474.
- [26] Patel SS, Larson RG, Winey KI, Watanabe H. Macromolecules 1995;28:4313–4318.
- [27] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M et al. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 1995;33:1039–1045.
- [28] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M et al. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 1994;32:625–630.
- [29] Medellin-Rodriguez FJ, Burger C, Hsiao BS, Chu B, Vaia RA, Phillips S. Polymer 2001.
- [30] Okamoto M, Nam PH, Maiti P, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. Nano Lett. 2001;1:295–298.
- [31] Schmidt G, Nakatami AI, Butler PD, Karim A, Han CC. Macromolecules 2000;33:7219–7222.
- [32] Lepoittevin B., Devalckenaere M., Pantoustier N., Alexandre M., Kubies D., Calberg C., Jérôme R., Dubois Ph.: Polymer 43, 2002, 4017–4023.
- [33] Riva A., Zanetti M., Braglia M., Camino G., Falqui L.: Polymer Degradation and Stability 77, 2002, 299–304.

Received: September 2004

Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vlákien klasickým postupom z kúpeľa

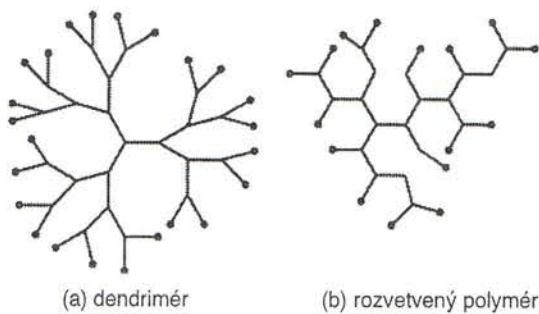
2. časť

Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.

STU Bratislava, Fakulta chemickej a potravínarskej technológie, Katedra vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: eva.bolhova@stuba.sk

1 Vláknovorná zmes polypropylén/dendrimér a polypropylén/rozvetvený polymér

Dendriméry a rozvetvené polyméry patria do skupiny polymerov nazývaných dendritické polyméry (obr. 1). Je pre nich charakteristický vysoký stupeň rozvetzenia, kompaktný tvar a vysoký počet koncových, reaktívnych skupín [1]. Stupeň rozvetzenia dendrimérov je maximálny a ich štruktúra je perfektne pravidelná, zatiaľ čo pri rozvetvených polyméroch má štatistikický charakter [2].



Obr. 1 dendrimér (a) a rozvetvený polymér (b)

Rozvetvené polyméry sa vyrábajú polykondenzačnou reakciou. Príkladom je syntéza rozvetveného polyesteramídu z cyklického anhydridu s disopropanolamínom [3]. Vhodným výberom anhydridu (resp. kombináciou anhydridov) a modifikáciou koncových skupín sa menia vlastnosti makromolekúl (napr. rozpustnosť, znášanlivosť, interakcie medzi koncovými skupinami a farbivom) v širokom rozsahu, čím sa rozširuje oblasť ich uplatnenia. Hybrane PS 2550 (obr. 2), ktorý bol zosyntetizovaný z anhydridu kyseliny ftalovej a disopropanolamínu tak, že 50% koncových hydroxilových skupín bolo esterifikovaných kyselinou steárovou, je kompatibilný s polypropylénom. Prítomnosť polárnej skupiny a aromatic-

kého jadra v takto modifikovanom PP umožňujú tvorbu interakcií s vhodnými typmi farbiva pri farbení PP vlákien vytahovacím postupom a touto modifikáciou sa dosiahne vyššia sila vyfarbenia [1, 2, 4]. Prítomnosť rozvetveného polyméru modifikovaného kyselinou steárovou neovplyvňuje fyzikálno-mechanické vlastnosti modifikovaných PP vlákien, ale značne zvyšuje ich vyfarbitelnosť vytahovacím spôsobom za použitia disperzných farbív.

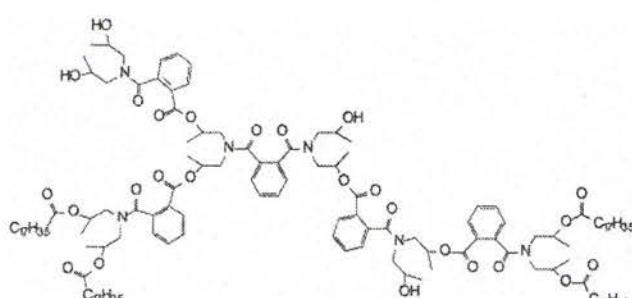
Dendriméry môžu pripraviť dvoma spôsobmi (obr. 3):

- divergentná syntéza: dendrimér je stavaný z polyfunkčného jadra. V opakovaných výstavbových cykloch sa postupne pripája ďalšia a ďalšia vetva dendriméru. Zvyšovanie počtu cyklov vedie k vyššiemu stupňu rozvetvenia.
- konvergentná syntéza, pri ktorej sa pripraví prvý súbor „dendrónov“ a tie sú následne spájané do centrálneho jadra. Výhodou tohto postupu je separácia čistého produktu od medziproduktov.

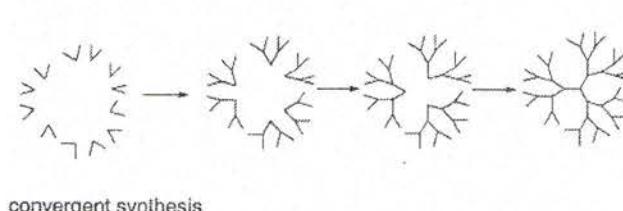
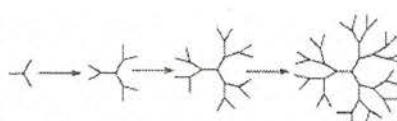
Divergentná syntéza je vhodná pre priemyselnú aplikáciu (napr. holandský spôsob DSM), ktorá sa využíva pri výrobe polypropylénimínového dendriméru [5] a rozvetveného polyesteramídu [3]. Syntéza dendrimérov zahŕňa presne stanovené kroky syntézy, ktoré sa môžu svojimi podmienkami lísiť. Pri výbere vhodného výstavbového bloku ako aj vhodnej modifikácii koncových skupín je možné upraviť vlastnosti dendrimérov tak, aby boli schopné zdokonaliť proces farbenia PP vlákien vytahovacím postupom. Pri príprave rozvetvených polymérov sa opakujú reakčné kroky s rovnakými podmienkami.

Dendriméry a rozvetvené polyméry ako nosiče farbiva musia splňať nasledujúce požiadavky [4]:

- kompatibilnosť s polymernou matricou,
- neovplyvňovanie vlastností vlákien,
- poskytovanie maximálneho počtu interakcií s požadovaným farbivom,
- efektívnosť už pri nízkych koncentráciách.



Obr. 2 Hybrane PS 2550 čiastočne modifikovaný kyselinou steárovou



Obr. 3 Spôsoby prípravy dendrimérov

Tabuľka 1 Mechanicko-fyzikálne vlastnosti nemodifikovaných a modifikovaných (2% dendriméru) PP vláken

Vlastnosť	nemodifikované PP vlákna	modifikované PP vlákna
Jemnosť (dtex)	71	70
Žiazenosť (%)	38	38
Pevnosť (cN/dtex)	4	4

Za účelom eliminácie vplyvu aditíva na vlastnosti vláken pri zvlákňovaní a dĺžení je potrebné, aby aditívum bolo rovnomerne rozdispergovane už v procese homogenizácie zmesi. Rovnomernejšiu disperzáciu umožňuje i dobrá kompatibilita aditíva s polymérom (PP). Kompatibilita dendriméru s polyolefínmi je excellentná a bola potvrdená difrakčnou analýzou zmesi a mechanicko-fyzikálnymi vlastnosťami modifikovaných PP vláken, ktoré sa nelíšili od mechanicko-fyzikálnych vlastností nemodifikovaných PP vláken (tab. 1). U modifikovaných PP vláken polypropylénimínovým dendrimérom bola sledovaná aj možnosť ich vyfarbenia vytiahovacím spôsobom.

Vlastnosti modifikovaného PP dendrimérimi umožňujú vyfarbenie PP vláken vytiahovacím spôsobom, ktorý je založený na extrakcii kyslých farbív z vody pomocou aniónov rozpustených v nepolárnom rozpúšťadle. Kvôli tomu boli na farbenie modifikovaných PP vláken dendriméri vytiahovacím postupom použité kyslé farbivá [1, 4]. Pre farbenie kyslými farbivami bol polypropylén modifikovaný polypropylénimínovým dendrimérom, ktorý bol očkovaný mastným amidom. Každá vetva tohto dendriméru obsahuje bázický terciárny dusík aminovej skupiny. Tá sa do dendriméru očkuje za účelom vytvorenia chemickej väzby medzi dendrimérom a kyslým farbivom.

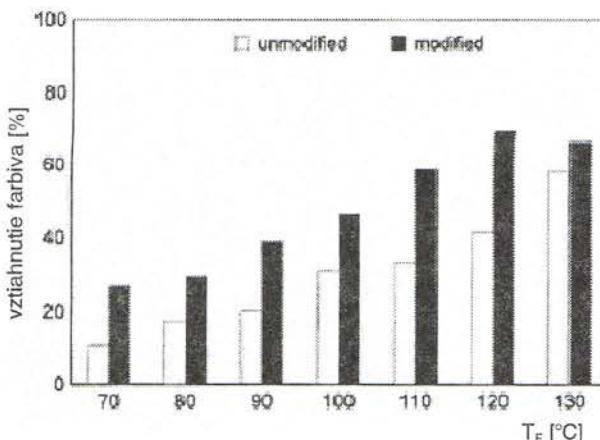
Zároveň bolo sledované aj farbenie modifikovaných PP vláken rozvetvenými polymérmi vytiahovacím spôsobom za použitia disperzných farbív. Interakcie, ktoré vznikajú medzi disperzným farbivom a farbeným substrátom pri farbení modifikovaných PP vláken vytiahovacím postupom, majú charakter Van der Walsových síl, dipólov a donorno-akceptorových väzieb. Zvýšenie affinity disperzného farbiva je dané modifikáciou PP vláken rozvetvenými polymérmi, ktoré do systému prispievajú polárnu skupinu. Táto modifikácia výrazne zvýšila schopnosť vyfarbenia modifikovaných PP vláken disperzným farbivom z roztoku (obr. 4). Maximálna sila vyfarbenia modifikovaných PP vláken sa dosahuje už pri niž-

šej teplote farbenia na rozdiel od nemodifikovaných PP vláken. Pri nemodifikovaných PP vláknach sila vyfarbenia rastie s teplotou, čo sa prisudzuje nárastu voľného objemu vo vnútri vlákna. Maximálna sila vyfarbenia modifikovaných PP vláken bola dosiahnutá pri teplote 120 °C ako výsledok adsorpcie molekúl farbiva, ktoré obsadili všetky polárne skupiny. Ďalšie zvyšovanie teploty farbenia nemá významný vplyv na silu vyfarbenia.

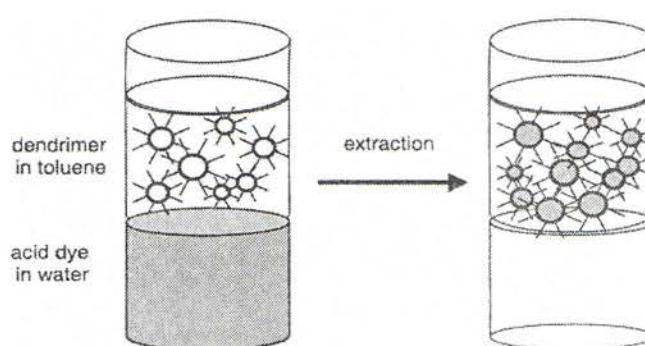
V literatúre sa objavujú rôzne predstavy o spôsobe tvorby vznikajúcich štruktúr a interakcií medzi farbivom a dendrimérom pri farbení modifikovaných PP vláken vytiahovacím postupom [6–9]. Meijer a Jansen predpokladajú zachytenie molekuly farbiva v plášti dendrimérového puzdra. Dendrimér s charakteristickým tvarom svojej molekuly, vytoreným jadrom a stromovitou štruktúrou s veľkým počtom koncových skupín umožní zachytenie molekúl farbiva dendrimérom. Pri alkoholom vytiahnení plášťa dendriméru, plášť začne prepúštať malé molekuly farbiva, zatiaľ čo väčšie molekuly zotravajú vo vnútri vytvorené dutiny dendriméru [6]. Miklis, Cagin a Goddard vyskúšali zapuzdriť molekuly bengálskej ruže (BR) do tzv. Meijerovo dendrimérového puzdra využitím molekulovej dynamickej techniky. Pravidelne opakujúce sa Meijerovo puzdro (Meijer dendrimer box DBox) vzniklo pridaním molekuly terc-butyloxykarbonyl-L-fenolu (tBOC-L-Phe) ku koncovým primárny amínovým skupinám polypropylénimínového (PPI) dendriméru. DBox obsahuje 4–6 molekúl BR a rozpúšťadlo. Molekuly BR mimo puzdro potrvdili koncentračnú rovnovážnu závislosť medzi pláštom a jadrom dendrimérového puzdra. Molekulová dynamická simulácia DBox v rozpúšťadle CH_2Cl_2 ukázala, že povrch molekuly tBOC-L-Phe je celkom nepriepustný k zapuzdrenej molekule BR, ktorá je tlačená do vnútra puzdra [10].

Baars a Froehling [3] vychádzajú z predpokladaného procesu extrakcie kyslých farbív z vody pomocou amidov rozpustených v nepolárnom rozpúšťadle. Modifikáciou polypropylénimínového dendriméru mastným amidom vzniká unimolekulová micelárna štruktúra rozpustná v nepolárnom médiu (obr. 5).

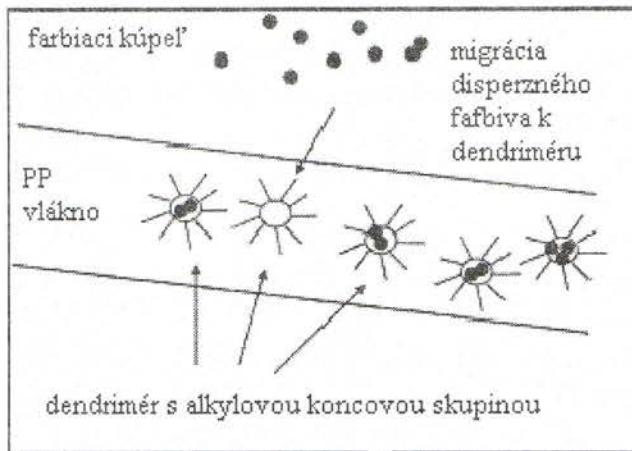
Vnútro dendriméru obsahuje terciárnu amínovú skupinu, ktorá je schopná sa chemicky viazať s kyslým farbivom pri dostatočne nízkom pH. Takto systém môže adsorbovať stoichiometrické množstvo molekúl farbiva. Napr. dendrimér s 30 terciárnymi amínovými skupinami môže adsorbovať 30 molekúl farbiva. Pri vyššom pH kúpeľa dendrimér môže uvoľniť molekuly farbiva. Systém v závislosti od pH je reverzibilný. Na tomto princípe je založené aj farbenie PP vláken (obr. 6). Keď je vlákno v kontakte s vhodným roztokom farbiva, farbivo je extrahované vláknom tým istým mechanizmom [1, 4].



Obr. 4 Percento vytiahnutia farbiva na modifikované a nemodifikované PP vlákná v závislosti od teploty farbenia (T_F)



Obr. 5 Extrakcia kyslých farbív z vodného roztoku modifikovaným dendrimérom v toluéne



Obr. 6 Farbenie PP vláken modifikovaných dendrimérom alebo rozvetveným polymérom extrakciou farbiva z kúpeľa do vláken

Froehling a Voit vychádzajú z teórie zrážavosti [8, 9]. Dendriméry alebo rozvetvené polyméry s nepolárny obalom sú vyzrážané z vodného roztoku obsahujúceho rozpustené molekuly farbiva. V zrazenine je časť farbiva zachytená v dendriméroch. Predstava zrážavosti je analogická s teóriou dendrimrového pudzra. Princíp tejto teórie o spôsobe tvorby vznikajúcich štruktúr a interakcií medzi farbivom a dendrimérom sa používa na farbenie materiálu, ktorý je nekompatibilný s polárnymi molekulami farbiva.

Výnimočné vlastnosti dendrimérov a rozvetvených polymérov, akými sú vysoká rozvetvenosť, monodisperzná štruktúra, gulôvity tvar s dutinami vo vnútri dendriméru, im umožňujú širokú možnosť aplikácií v chemickom priemysle (katalýza, farmaceutický priemysel atď.). Ich štruktúra obsahuje veľký počet koncových skupín, ktoré majú veľký vplyv na ich vlastnosti. Pri modifikácii koncových skupín vzniká nová štruktúra a vlastnosti polyméru a otvárajú sa možnosti pre ich širšie uplatnenie. Dajú sa aplikovať ako: aditíva pri kompozitných materiáloch [11], modifikátory reologických vlastností [12], náterové hmoty alebo ako základ pre termo-setové živicové náterové systémy [13]. Používanie vysoko rozvetvených živíc má niekoľko výhod, ako je napr. zníženie použitého množstva rozpúšťadla a zníženie viskozity taveniny. Modifikáciu koncových skupín sa ziska veľmi rozdielna hustota priečnych spojov a polarita filmu [14].

2 Fyzikálna modifikácia PP vláken nanočasticami

Pre zlepšenie spracovateľských a úžitkových vlastností PP vláken sa stále hľadajú nové spôsoby ich modifikácie. Medzi najnovšie spôsoby modifikácie PP v súčasnosti sa zaraďuje modifikácia PP anorganickými a organickými plnívmi s veľkosťou častic pohybujúcou sa v nanoškále [15–23]. Pripárené nanokompozity PP sa sledujú z hľadiska ich nadmolekulovej štruktúry [15, 18, 22], tvorby interkalovaných a exfoliovaných systémov [15, 16, 19], ako aj z hľadiska zmeny základných spracovateľských a úžitkových vlastností [17, 20, 21]. Na prípravu nanokompozitov a nanokompozitných vláken sa najčastejšie používajú silikátové plnívá, ktoré sa pred použitím väčšinou modifikujú [15–17, 21, 22].

Ked' polymér je neschopný interkalovať medzi vrstvy silikátu, získa sa fázová separácia kompozitu fázovo separovaný mikrokompozit. Z tejto klasickej triedy mikrokompozitov

sa môžu získať dva typy nanokompozitov, ktorých vlastnosti zostávajú v rovnakom rozsahu ako vlastnosti tradičných mikrokompozitov [19]. Interkalované nanokompozity majú takú štruktúru, v ktorej rozvinutý polymérny řežazec je interkalovaný medzi silikátové vrstvy. Výsledkom je dobre usporiadana multivrstvová morfológia, pozostávajúca z alternujúcich polymérových a anorganických vrstiev. Exfoliované nanokompozity sa tvoria vtedy, keď silikátové vrstvy sú individuálne rozdispergované v polymérnej matrice, v ktorej priemerná vzdialenosť medzi oddelenými vrstvami závisí od množstva plníva. Štruktúra reálnych polymérnych nanokompozitov plnených anorganickými plnívmi sa nachádza zvyčajne medzi dvoma ideálnymi mikroštruktúrami [22].

Röntgenografické hodnotenie nanokompozitov s komerčným (maleínanhydridom MA) i laboratórne modifikovaným (dietyl maleatom DEM) plnívom potvrdilo vznik ich vrstevnej štruktúry. Anorganické i organicky modifikované plnívá používané pri príprave nanokompozitov kryštalizujú v rovnakých vrstevnatých kryštalografických štruktúrach, ale s rozdielnymi vzdialenosťami vrstiev. Po pridaní týchto plnív do PP a pridaní ďalšej zložky kompatibilizátora sa tieto rozdiely prejavia ešte viac. Vzdialenosť medzi vrstvami anorganického plníva v nanokompozite sa zväčší interkaláciou polypropylénu do plníva. Zväčšenie vzdialenosťi vrstiev plníva ako aj väčšia nerovnomernosť vrstevnejšej štruktúry nanokompozitu sa prejavila pri použítiu laboratórne pripraveného kompatibilizátora PP-g-DEM [23]. Podobná štruktúra vznikla aj pri sledovaní polypropylénu očkovaného maleín anhydridom a plneného montmorillonitom. Bola potvrdená vrstevnatá mikroštruktúra nanokompozitov plnených montmorillonitom. Porovnaním štruktúry plníva a nanokompozitu je vrstevnatá štruktúra plníva zachovaná v dispergovanej forme v matrici polypropylénu, ale sa zväčšili vzdialenosťi medzi vrstvami vplyvom interkalovaného očkovaného polypropylénu maleín anhydridom. Dispergovaný stav bol potvrdený aj hodnotením TEM. Častice plníva tvoria vrstevnatú štruktúru rozdispergovanú v matrici polypropylénu [22].

Pri farbení nanokompozitných polypropylénových (nanoPP) vláken plnených modifikovaným nanokaolínom (montmorillonit, $(OH)_4Si_8Al_4O_{20}\cdot nH_2O$) sa farbivo ukladá v oblastiach výskytu nanočastic v PP. Častice montmorillonitu majú tvar vločiek menších ako dva mikróny a skladajú sa z vrstiev o hrúbke blízkej jednému nanometru. Vďaka svojej chemickej štruktúre je montmorillonit hydrofilný a vo vodnom roztoku ľahko napučiava. Pre dosiahnutie dobrej adhézie s nepolárnymi polymérmi je treba tento minerál chemicky modifikovať kvartérnou amóniou soľou. Elektrický náboj kvartérnej amónnej soli plníva vytvára vhodný priestor na tvorbu interakcií nanočastic a kyslých farbív. Pri použítiu disperzných farbív na farbenie nanokompozitných PP vláken vyťahovacím postupom sa molekuly farbiva zabudovávajú do ich vrstevnejšej štruktúry. Vyfarbenie nanokompozitných PP vláken je ovplyvňované množstvom nanočastic, ich veľkosťou a distribúciou v PP matrici.

Povrchovo aktívne kationy, ktoré sa používajú na modifikáciu nanočastic, aktivujú miesta pre kyslé farbívá pri farbení nanokompozitných PP vláken vyťahovacím spôsobom. Nanočastice, ktoré môžu byť zavedené do PP matrice rôznymi spôsobmi (počas tavenia, rozpúšťiacim procesom za pomocí tepla alebo organických rozpúšťadiel, mechanickým zmesovaním za použitia ultrazvuku alebo elektrického poľa pri rovnomernej distribúcii v PP matrici), poskytujú chemické alebo fyzikálne väzby pre farbivo z roztoku. Pri použití kyslých farbív je nanočastica nosičom affinity k farbívam. Nanočastica môže rozvíjať náboj skupiny alebo môže ako fun-

kčná skupina viazať farbivo cez chemickú alebo fyzikálnu väzbu.

Nanoplínivá používané na zlepšenie vyfarbitelnosti PP vláken z kúpeľa musia spĺňať určité požiadavky. Nanočastice musia byť stabilné, musia si uchovať svoje vlastnosti pri adsorpции farbiva, musia byť odolné voči vlhkosti a podmienkam pri farbení. Nanočastice rozdispergované vo vlákne by mali ostať stabilné a zachovať si schopnosť viazať farbivo z roztoku aj pri vysokých teplotách. Taktiež je dôležitá ich odolnosť voči slabo kyslým a zásaditým roztokom, UV žiareniu, oxidačno-redukčným činidlám, detergentom a textilným pomocným prostriedkom, ktoré sú častými zložkami pri operáciach zošľachťovania textilných materiálov. Ďalej nesmú podliehať zmenám pri polymerizácii ani pri extrúzii. Z priemyselného a komerčného hľadiska je dôležité, aby sa dosiahla požadovaná sila vyfarbenia a ešte vyfarbenie, ktoré je závislé na rovnomernej distribúcii nanočastic v PP matrici [20].

Literatúra

1. Burkinshaw, S., M.; Froehling, P., E.; Mignanelli, M.: *Dyes and Pigments*, 53, 2002, s. 229–235
2. Muscat, D.; van Benthem, R.: *Top., Curr. Chem.*, 21, 2001, s. 41
3. van Benthem, R.; Muscat, D.; Stanssens, D., A., W.: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 80, 1999, s. 72
4. Froehling, P., E.; Burkinshaw, S.: *Man-made Fiber Year Book*, august, 2001, s. 19–20
5. van Genderen, M., H.; de Branbander, E., M.; Meijer, E., W.: *Advances in Dendritic Macromolecules*, G. Newkome, ed., JAI Press Stamford, 1999, s. 61
6. Jansen, J., F., G., A.; Meijer, E., W.: *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, s. 4417–4418
7. Baars, M., W., P., L.; Froehling, P., E.; Meijer, E., W.: *Chem Commun* 1997; s. 1959–60
8. Schmaljohann, D.; Pötschke, P.; Hässler, R.; Voit, B., I.; Froehling, P., E.; Mostert, B.; Loontjens, J., A.: *Macromol*, 32, 1999, s. 6333–6339
9. Patent WO/PCT 97/19987 (DSM)
10. Miklis, P.; Cagin, T.; Goddard, W., A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 119, 1997, s. 7458–7462
11. Mezzenga, R.; Boogh, L.; Manson, J., A., E.: *Compos. Sci. Technol.*, 61, 2001, s. 787
12. Hong, Y.; Coombs, S.J.; Cooper-White, J., J.; Mackay, M., E.; Hawker, C., J.; Malmström, E.; Rehnberg, N.: *Polymer*, 41, 2000, s. 7705
13. Glauser, M., J.; Jansson, A.; Hult, A.; Malmström, V.; Claesson, H.: *Progress in Organic Coatings*, 48, 2003, s. 194–200
14. van Benthem, R., A., T., M.: *Prog. Org. Coat.*, 40, 2000, s. 203
15. Nam, P., H.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Hasegawa, N.; Usuki, A.: *Polymer*, 42, 2001, s. 9633–9640
16. LeBaron, P., C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T., J.: *Applied Clay Science*, 15, 1999, s. 11–29
17. Liu, X.; Qiuju, W.; Berglund, L., A.; Fan, J.; Qi, Z.: *Polymer*, 42, 2001, s. 8235–8239
18. Pozsgay, A.; Fráter, T.; Százdi, L.; Müller, P.; Sajó, I.; Pukánszky, B.: *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, s. 1539–1641
19. Alexander, M.; Dubois, F.: *Materiale Science and Engineering: R: Reports*, 28, 2000, s. 1–61
20. <http://www.ntcresearch.org/current/year10/Projects/C01-D20.htm>
21. Zhang, S.; Hooocks, R.: *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, s. 1517–1517
22. Zhou, Li, J.; Gang, Ch., W.: *Polymer Testing*, 22, 2003, s. 217–223
23. Garcia-Lopez D.; et all.: *Europen Polymer Journal*, 39, 2003, s. 945–950

Received: December 2004

SKÚŠOBNÉ METÓDY HODNOTENIA STÁLOFAREBNOSTI A POROVNANIE VÝSLEDKOV HODNOTENÍ

Test methods for evalution of colour fastness and comparison of the results

Polláková R.

VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o., Žilina, Slovenská republika, Autorizovaná osoba SKTC-119,
Notifikovaná osoba č. 1296, www.vutch.sk

1. TEORETICKÁ ČASŤ

Hodnotenie stálofarebnosti sa vykonáva dvoma spôsobmi:

- 1.1 vizuálnym spôsobom
- 1.2 pomocou prístrojov spektrofotometrov alebo kolorimetrov.

1.1 Vizuálne hodnotenie

Vizuálne hodnotenie vykonáva človek sám očami – bez pomoci prístroja.

Toto hodnotenie sa vykonáva v zmysle platných medzinárodných nariem radu ISO 105, konkrétnie pomocou normy ISO 105-A02: sivá stupnica na hodnotenie zmeny odtieňa a normy ISO 105-A03: sivá stupnica na hodnotenie zapúšťania. Všeobecné podmienky hodnotenia pomocou tejto metódy sú popísané v norme ISO 105-A01. Uvedené normy boli prevzaté do sústavy nariem EN a následne aj do sústavy nariem STN, takže sa v SR označujú ako normy radu STN EN ISO 105 [1].

Metodu vizuálneho hodnotenia stálofarebnosti ovplyvňujú tri základné faktory:

1. hodnotiaci subjekt človek
2. zdroje osvetlenia pri hodnotení
3. podmienky vizuálneho hodnotenia

Hodnotiaci subjekt človek, zohráva pri vizuálnom hodnotení najdôležitejšiu úlohu. V prvom rade to musí byť človek, ktorý má veľmi dobrú rozlišovaciu schopnosť pri hodnotení farieb. Vzdelanie, prax a dobrá schopnosť rozlišovať farby sú tri bezpodmienečne potrebné faktory, ktorími musí disponovať hodnotiaci subjekt.

väč hodnotiaci subjekt v oblasti koloristiky, ak má dosahovať kvalitné a reprodukovateľné výsledky.

Osvetlenie vzorky pri hodnotení stálofarebnosti je druhým dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje kvalitu vizuálneho hodnotenia. Rozlišujeme dva zdroje osvetlenia:

- I. umelý zdroj osvetlenia pri hodnotení pomocou špeciálneho, pre tento účel vyvinutého zdroja svetla s intenzitou osvetlenia 600 lx alebo väčšou, napr. umelé denné svetlo D₆₅.
- II. prírodný zdroj (denné svetlo).

Podmienky hodnotenia sú charakterizované správnym uložením hodnotených vzoriek sprievodných tkanín, pôvodných vzoriek, sivých stupníc, neutrállym prostredím v okolí vzoriek pre zamedzenie vplyvu podkladu na výsledok hodnotenia. Všetky tieto faktory ovplyvňujú vizuálne hodnotenie stálofarebnosti.

1.2 Prístrojové hodnotenie stálofarebnosti

Vykonáva sa pomocou prístrojov označovaných ako spektrofotometre alebo kolorimetre, schopných merať vo viditeľnej oblasti svetla, t. j. v rozsahu vlnových dĺžok 400–700 nm.

Spektrofotometrom sa meria reflektancia osvetlenej vzorky v celom rozsahu spektra. Slúžia na fyzikálnu analýzu farby.

Kolorimetrom sa merajú trichromaticke zložky pomocou troch filtrov, ktoré sú pripustné pre určitú oblasť spektra. Slúžia na psychofyzikálnu analýzu farby. [2]

1.2.1 Stanovenie stupňa zapustenia

Podstatou prístrojového stanovenia stupňa zapustenia je meranie farieb sprievodných tkanín, ktoré boli podrobenej skúške stálofarebnosti v kontakte so skúšanou vzorkou a sprievodnej tkanine podrobenej skúške stálofarebnosti bez skúšanej vzorky. Farebná diferencia medzi nimi sa vypočítava v jednotkách CIELAB a prevedie sa na stupeň sivej stupnice pre zapustenie pomocou rovnice.

1.2.2 Stanovenie zmeny odtieňa

Podstatou prístrojového stanovenia zmeny odtieňa je meranie farieb vzorky podrobenej skúške stálofarebnosti a pôvodnej nespracovanej vzorky. Pri obidvoch vzorkach sa určia súradnice CIELAB-L*(jas), C*_{ab} (chromatičnosť), h_{ab} (farebný tón). Pomocou sústav rovníc sa vypočítajú diferencie CIELab: ΔL*, ΔC*_{ab}, ΔH*_{ab} a prevedú sa na stupne sivej stupnice [3].

Pre výsledky prístrojového hodnotenia sú dôležité nasledovné faktory:

1. typ geometrie osvetlenia,
2. druh použitého svetla,
3. pozorovateľ,
4. veľkosť meracieho otvoru.



Obr. 1 Spektrofotometer Ultrascan XE, použitý v rámci meraní stálofarebnosti textilných vzoriek

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Nakoľko skúšky stálofarebnosti patria medzi základné skúšky pri hodnotení požadovaných technických parametrov osobných ochranných prostriedkov (OOP) podľa európskej smernice č. 89/686/EHS v rámci experimentálnej časti som porovnávala výsledky získané na rovnakých vzorkách textílií pomocou vizuálneho a prístrojového hodnotenia pri nasledovných podmienkach:

- a) vizuálne hodnotenie sa uskutočnilo pri podmienkach definovaných normou STN EN ISO 105-A01 pomocou 5-stupňovej sivej stupnice pre zapustenie pri osvetlení D₆₅. Dosiahnutý výsledok je výsledkom komisionálneho hodnotenia 3 skúsených pracovníkov (každý z nich hodnotil vzorky nezávisle od ostatných, samostatne, aby nedochádzalo k ich vzájomnému ovplyvňovaniu).
- b) prístrojové hodnotenie sa uskutočnilo na prístroji Ultrascan XE s geometriou d/8°, zdrojom osvetlenia D₆₅ a 10° pozorovateľom pri použití zorného pola s priemerom 16 mm (4). Konečné výsledky boli vypočítané ako priemerná hodnota zo 7 meraní. V tabuľkách č. 1, 2 a 3 sú uvedené výsledky získané pri oboch typoch hodnotenia.

Ďalšou z možností, ako porovnať výsledky vizuálnych metod hodnotenia s výsledkami získanými pomocou prístrojových meraní a tiež spoločnosť získaných výsledkov, sú medzilaboratórne porovnávacie skúšky (ďalej MPS).

Pravidelne sa vo svojej odbornej práci minimálne štyri krát ročne zapájame do medzinárodných MPS stálofarebností, ktoré organizuje v rámci medzinárodného združenia ÖKOTEX skúšobný ústav TESTEX, Zürich pre takmer 30 skúšobných laboratórií na celom svete.

Skúšobné laboratóriá, ktoré bez problémov absolvujú všetky skúšky stálofarebnosti MPS v príslušnom kalendárnom ro-

Tabuľka 1 Výsledky hodnotenia zapustenia sprievodnej bavlnenej jednovlákennej tkaniny podrobenej skúške podľa normy STN EN ISO 105-E01 (stálofarebnosť vo vode)

Vzorka textílie podrobenná skúške stálofarebnosti vo vode podľa normy STN EN ISO 105-E01	Vizuálne hodnotenie v stupňoch sivej stupnice	Prístrojové hodnotenie v stupňoch sivej stupnice
červená	2-3	3
čierna	2-3	2-3
zelená	3	3
hnedá	3	3
modrá	3-4	3
žltá	3-4	3-4

Tabuľka 2 Výsledky hodnotenia zapustenia sprievodnej bavlnenej jednovlákennej tkaniny podrobenej skúške podľa normy STN EN ISO 105-X12 (stálofarebnosť pri oderoch)

Vzorka textílie podrobenná skúške stálofarebnosti pri otore za mokra podľa normy STN EN ISO 105-X12	Vizuálne hodnotenie v stupňoch sivej stupnice	Prístrojové hodnotenie v stupňoch sivej stupnice
červená	2-3	2
čierna	2	2-3
zelená	4	3-4
hnedá	3-4	3-4
modrá	2-3	3
žltá	3	3

Tabuľka 3 Výsledky hodnotenia odtieňa vzorky tkaniny podrobenej skúške podľa normy STN EN ISO 105-C06 (stálofarebnosť pri praní)

Vzorka textílie podrobenná skúške stálofarebnosti pri praní podľa normy STN EN ISO 105-C06	Vizuálne hodnotenie v stupňoch sivej stupnice	Prístrojové hodnotenie v stupňoch sivej stupnice
červená	4	4
čierna	4	4
zelená	4	4
hnedá	3	4
modrá	3	4
žltá	3	3-4

ku, dostenú po vyhodnotení výsledkov certifikát o úspešnom absolvovaní MPS za príslušný rok. Skúšobné laboratórium VÚTCHE- CHEMTEX, spol. s r.o., Žilina sú od roku 2000 pravidelnými držiteľmi certifikátov za úspešné absolvovanie skúšok stálofarebnosti v každom kalendárnom roku.

3. ZÁVER

V rámci porovnávania výsledkov vizuálneho a prístrojového hodnotenia stálofarebností bolo zistené:

- pri hodnotení zapustenia sprievodných tkanín je rozdiel medzi oboma typmi hodnotení len 0,5 stupňa sivej stupnice, pričom vizuálne hodnotenie je prísnejšie ako prístrojové práve o túto hodnotu
- pri hodnotení zmeny odtieňa je rozdiel medzi vizuálnym a prístrojovým spôsobom v rozmedzí od 0,5 do 1 stupňa sivej stupnice, pričom rozdiely o 1 stupeň sivej stupnice sa stanovili pri odtieňoch hnedosivej a sivej farby, ide o tzv. neutrálne farby
- pri vizuálnom aj prístrojovom meraní je možné dosiahnuť rovnaké a spoločné výsledky hodnotenia. Rozdiely prezentovaných výsledkov sú v rámci všeobecne stanovenej a akceptovanej chyby merania, ktorá je 0,5 stupňa sivej stupnice
- vizuálne a prístrojové hodnotenia sa môžu vzájomne dopĺňať a môžu slúžiť ako referenčné, resp. kontrolné metódy
- využitím porovnávania výsledkov hodnotenia stálofarebnosti textilií vizuálnou metódou s výsledkami získanými pomocou prístrojov a následnou úspešnou účasťou v medzilaboratórnych porovnávacích skúškach získava kolorista istotu, prax vo vyhodnocovaní stálofarebnosti, ale tiež potvrdenie o spoločnosti získaných výsledkov a teda v konečnom dôsledku i kvalite svojej práce.

4. Použitá literatúra

1. Zoznam slovenských technických noriem v znení najnovších zmien a doplnkov, SÚTN, Bratislava, 2004
2. Richard S. Hunter: Color and Appearance, Seminár, Žilina, 1996
3. Těmín J.: Farebný priestor a sivá stupnica, 27. koloristický seminár, Krkonoše, ČR 2003
4. Popis a charakteristika prístroja ULTRASCAN XE, Hunterlab, USA, 2001

Received: December 2004