

**VLAKNA
TEXTIL**

VLAKNA TEXTIL

Z

**Ročník 12.
2005**

ISSN 1335-0617

Indexed in:

**Chemical
Abstracts,**

**World Textile
Abstracts**

EMBASE

**Elsevier
Biobase**

**Elsevier
GeoAbstracts**



**VÚTCH
CHEMTEX**



**TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC
FAKULTA TEXTILNÍ**



VUCHV



**Fakulta chemickej a potravinárskej techniky
Slovenská technická univerzita v Bratislavе**



**Trnavská univerzita
Fakulta priemyselných technológií v Púchove
Alexandra Dubčeka v Trenčíne**



**Výskumný ústav
Gumárenský
MATADOR**



**ZSVis
Spoločnosť pre myselnej chémie**

CONTENTS

TEXTILE FINISHING

- 48 *Ujhelyiová A., Bolhová E., Vašková K., Marcinčin A.*
Dyeability of Blend Polypropylene/Polyester Fibres with
Disperse Dyes
- 53 *Mehdi Afshari, Alamdar Yazdi, Mitra Tavakoli Ardakani.*
The Study of Effect of a UV – Absorber in the Dyeing of
Polyester with Disperse Dyes

RESEARCH

- 57 *Marinčin A., Andrejková A., Hricová M.*
The Microscopic Evaluation of the Phase Structure of Fibres
on the Basis of Polypropylene/Polyester Polymer Blend
- 63 *Hricová M., Hoferíková A., Marinčin A., Brejka O.*
The Influence of Concentrate Composition on the Selected
Properties of Pigmented Polyester Fibres
- 68 *Fleischmannová L., Borsig E.*
Structure, Preparation and Properties of the Polymers with
Containing Inorganic Nanoaditive
- 73 *Murárová A., Murárová Z.*
The Heat Transfer through a Textile Layer
- 76 *Rusnák A., Murárová A., Ryba J.*
Polymer Materials Surfaces Finishing
- 79 *Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.*
Modification of Polypropylene for Purpose to Dye of PP Fibres
with Classic Process from Bath. Part 3. Dyeing of Fibres with
Classic Process from Bath – Kinetic of Dyeing and Diffusion
of Dye
- 82 *Krištofič M., Ryba J.*
Nanocomposites of Polyamides

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 87 Abstracts of student master thesis defended at Department of
Fibres and Textile Chemistry, Faculty of Chemical and Food
Technology, STU in Bratislava after 5 year's graduate study
in 2004/2005

92 FROM CONFERENCE

OBSAH

ZOŠLACHŤOVANIE

- 48 *Ujhelyiová A., Bolhová E., Vašková K., Marcinčin A.*
Vyfarbitelnosť zmesných polypropylén/polyesterových vláken
disperznými farbivami
- 53 *Mehdi Afshari, Alamdar Yazdi, Mitra Tavakoli Ardakani.*
Štúdium vplyvu UV - absorbera pri farbení polyesteru dis-
perznými farbivami

VÝSKUM

- 57 *Marinčin A., Andrejková A., Hricová M.*
Mikroskopické hodnotenie fázovej štruktúry vláken na báze
polymérnej zmesi polypropylén/polyester
- 63 *Hricová M., Hoferíková A., Marinčin A., Brejka O.*
Vplyv zloženia koncentrátov na vybrané vlastnosti pigmento-
vaných polyesterových vláken
- 68 *Fleischmannová L., Borsig E.*
Štruktúra, príprava a vlastnosti polymérov s obsahom anor-
ganického nanoplátna
- 73 *Murárová A., Murárová Z.*
Prestup tepla cez textilnú vrstvu
- 76 *Rusnák A., Murárová A., Ryba J.*
Úprava povrchov polymérnych materiálov
- 79 *Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.*
Modifikácia polypropylénu s cieľom farbenia PP vláken kla-
sickým postupom z kúpeľa. 3. časť: Proces farbenia vláken
vyfahovacím postupom – kinetika farbenia a difúzia farbiva
- 82 *Krištofič M., Ryba J.*
Nanokompozity polyamidov

Z VEDECKOVÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 87 Súhrny diplomových prác obhájených na Katedre vláken
a textilu, Fakulty chemickej a potravinárskej technológií
STU v Bratislave v rámci inžinierskeho štúdia v školskom
roku 2004/2005

92 Z KONFERENCIE



Právě jsem se vrátil z velmi zajímavé mezinárodní textilní konference AUTEX, která proběhla v Portoroži ve Slovinsku. Ani bych nemusel použít slovní spojení „velmi zajímavé“. Textilní výzkum se postupně stává jednou z nejzajímavějších oblastí výzkumu vůbec. Textilní konference vždy bývaly většinou zajímavé, ale v minulém století nezahrnovaly tak velké prolínání témař všech vědních a společenských oborů jako textilní konference, semináře a kongresy pořádané v posledních letech. O které obory se jedná? Uvedeme je v abecedním pořádku:

- agronomie, zatravňovací textilie
- architektura, budovy vyrobené z textilií
- biologie, antibakteriální ochrana
- bytová kultura, koberce a bytové textilie měnící své barvy a vzor podle programu
- design zahrnující jak návrh textilií, tak módu, střih a „fit“
- elektronika, výpočetní technika jako součást oděvu
- chemie, finální úpravy textilií, textilie uvolňující vůně a absorbuje nebezpečné plyny
- fyzika pevné faze, fyzika polymerů
- geofyzika, geotextilie
- inteligentní a komunikační systémy
- konfekce oděvů i technická konfekce a jejich automatizace, automatické snímání rozměrů
- komfort odívání, ergonomie oděvů, ochrana proti extrémnímu klimatu
- marketing a mezinárodní obchod založený na přenosu dat o vlastnostech textilie a oděvů
- mechanika tuhých těles, aplikace v kompozitech
- medicina, zdravotní textilie, náhrada částí lidských orgánů
- ochrana zdraví při práci, filtrace plynů a kapalin
- požární technika, samohasící se ochranné oděvy
- snímače fyzikálních i jiných veličin integrované do textilií
- stavebnictví, betonové kompozity
- tepelné a hukové izolace
- ultrafialové záření a ochrana proti rakovině kůže
- vojenské „neviditelné“ textilie

Tento přehled není a nemůže být vyčerpávající. Jak patrno, moderní textilie čerpadlo poznatky témař ze všech oborů lidské činnosti. Malé země si sice nemohou dovolit být aktivní ve všech zmíněných oblastech, ale mohou aplikovat nové poznatky v těchto oblastech v běžných podmínkách jejich života společnosti. Jednou takovou oblastí je textilní marketing, zahrnující kromě jiného aktivity při propagaci a nákupu textilií. Tento obor je úspěšně vyučován na Technické univerzitě v Liberci (každoročně přibývá zájemců o tento druh bakalářského studia), snad i proto, že se podařilo do výuky promítat některé nové poznatky z výše uvedených oborů lidské činnosti. Díky nové měřicí technice zjišťujeme například i nové zajímavé poznatky o skutečných užitných vlastnostech textilií, které dříve zákazník neměl k dispozici. Získané závěry jsou mnohdy překvapivé, a to i v negativním smyslu.

Jedním z hlavních prvků tzv. marketingového mixu je již zmíněná propagace, promotion. V této oblasti se v posledních letech na evropském textilním a oděvním trhu objevují informační materiály s údaji o mimořádných parametrech vybraných funkčních oděvních výrobků, které si zákazník většinou nemůže objektivně ověřit. Pokud jde např. o tepelný odpor a o paropropustnost turistických a sportovních (horolezeckých) oděvů, ověření těchto parametrů na běžných resp. normovaných přístrojích vyžaduje vystřízení vzorku o přesných rozměrech, což vede k destrukci textilního výrobku. Kdo by riskoval ztrátu mnoha tisíc korun v případě, že výrobek bude (náhodou) splňovat běžné čí deklarované hodnoty tepelného či výparného odporu? Tuto okolnost někteří zahraniční výrobci oděvů do jisté míry zneužívají. Na trh tak vyvezou často vzhledově atraktivní výrobek, který však např. obsahuje vrchní vrstvu pro vodní páru nepropustnou. Příslušný prospekt se však o tomto nedostatku nezmiňuje.

Na textilní fakultě TU Liberec jsou naštěstí k dispozici původní české přístroje, které umožňují stanovení tepelně-komfortních vlastností textilií a oděvů nedestrukčním způsobem. Tyto přístroje byly nedávno použity ke stanovení tepelného odporu a paropropustnosti u 15 zahraničních sportovních resp. zimních bund, nakoupených v České republice v běžných prodejnách. Bylo zjištěno, že některé levnější bundy sice chrání proti dešti, ale jsou zcela nepropustné pro vodní páry. Po několika desítkách minut nošení v klimatických podmínkách typických pro mírný podzim se podšívka nasytí absorbovanou vlhkostí a oděv se stane diskomfortní. Tuto nevýhodu nelze během krátké doby nošení zjistit.

Ani drahé bundy obsahující velmi kvalitní polopropustné membrány nejsou určeny k nošení v mírných klimatických podmínkách. Propustnost celého oděvního souboru pak postačuje k dosažení termofiziologického komfortu při pobytu v horách, neboť velká část tepla se z těla odvede prouděním, ale v mírných podmínkách pak omezeně paropropustný oděv nestačí odvést dostatek vodních par do okolí, takže ochlazovací efekt pocením je nedostatečný. Tato okolnost by měla být v přiložených prospektech zdůrazněna.

Jiným příkladem ne zcela korektního marketingu v oblasti textilií jsou některé tzv. termoregulační textilie obsahující PCM částice. Zmíněné částice – mikrokapsle obsahují náplň organických uhlovodíků (vosků), které např. pro chránu proti horku jsou z počátku v tuhé fázi a po vystavení horkému prostředí po jistou dobu chrání svého nositele tím, že během své přeměny v kapalinu část tepelného toku přicházejícího z vnějšku absorbuje. Doba této tepelné ochrany však není u žádného tohoto výrobku zaručena. Z analýzy, kterou jsme v roce 2003 provedli vyplynulo, že doba ochrany bude záviset především na hmotnosti použitých PCM částic a pak také na tepelném odporu mezi okolím a PCM vrstvou. Analýza byla publikována v roce 2004 v tomto časopise. Pomocí zmíněného původního přístroje se nám pak nedávno podařilo přesněji namodelovat okrajové podmínky při nošení trička a košile během horkého letního dne. V modelu byly zahrnuty i hodnoty tepelných odpорu všech použitých oděvních i vzduchových vrstev. Jako parametr hodnotící účinnost tepelné ochrany byla zvolena doba, po kterou bude výsledný tepelný odpor alespoň dvojnásobný ve srovnání s textilií bez PCM efektu. Výsledek měření byl zarážející. Komerční nátělník obsahující cca 70 g PCM částic na 1 m² textilie poskytne dvojnásobnou tepelnou ochranu jen po dobu kratší než 50 sec. Takto krátká doba ochrany se zřejmě ekonomicky nevyplatí. Zákazník však nemá možnost si dobu ochrany předem nijak ověřit, žádny příslušný nedestrukční přístroj zatím není běžně k dispozici.

Samo testování většiny užitních vlastností textilií a oděvů (jako například parametrů termofiziologického komfortu) ve specializovaných laboratořích Evropy není levnou záležitostí. Málokterou zkoušku lze pořídit pod 100,- EUR. Přístroje pro hodnocení komfortu textilií ve smyslu existujících ISO norem jsou většinou tak nákladné, že menší zkušební pracoviště si je nemohou dovolit. Tím se např. testování speciálních ochranných oděvů stává velmi výhodnou obchodní záležitostí, která tahá peníze z kapes nejen výrobcům těchto oděvů, ale i jejich uživatelům. Na fakultě textilní TU Liberec se proto také snažíme vyvíjet alternativní jednoduché metody, které by umožnily testování vlastností speciálních textilií i menším výrobcům. Při vývoji těchto metod se snažíme využívat netradičních principů z dlouhého seznamu oborů uvedeného na začátku tohoto textu. Tím se opět vracíme k myšlence, že i textilní marketing našeho započatého století se může podstatně lišit od představ, které byly s tímto pojmem spojeny ve stoletím minulém.

Nové pojetí propagace textilií s vysokou přidanou hodnotou by rovněž mělo obsahovat vysokou přidanou hodnotu propagace, spočívající v daleko vyčíšší aplikaci konkretních údajů, limitních hodnot, porovnání, příkladů použití, doby dvojnásobné tepelné ochrany atd., a to vše v pojmech srozumitelných uživateli těchto výrobků. Dobře se to již daří v oblasti hodnocení kvality spacích pytlů. Nedávno se zavedla evropská norma EN 13 537, umožňující hodnocení tepelné izolace spacích pytlů prostřednictvím tzv. hraniční teploty tepelné pohody. Tato teplota pohody se již běžně uvádí na prospektech kvalitních spacích pytlů. K vlastnímu hodnocení se sice používají poslední poznatky termomechaniky (speciální tepelný manekýn), avšak výsledný parametr kvality je srozumitelný i laikovi. Tímto směrem by se v širším smyslu měla ubírat i koncepce textilního marketingu v dalším období.

Prof. Ing. Luboš Hes, DrSc.
Čestní člen redakčnej rady

DYEABILITY OF BLEND POLYPROPYLENE/POLYESTER FIBRES WITH DISPERSE DYES

Ujhelyiová A., Bolhová E., Vaľková K., Marcinčin A.

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
anna.ujhelyiova@stuba.sk

Dyeing PP fibers by the classic method (in a dyebath) results in a very low yield of dyes and low washability. The preparation of polypropylene/polyester (PP/PES) blend of fibers is interesting from the point of view of the dyeability of these fibers in a dyebath. A polyester additive in a PP matrix is able to fix the disperse dyes and increase the uptake of the dye from the bath. This paper presents the effect of various polyesters (polyethylene terephthalate – PET, polybutylene terephthalate – PBT and poly(trimethylene)terephthalate – PTT) and their blends on the dyeability of the blend PP/PES fibres by the classical exhaust process using the Serilen Blau GR – LS 200 disperse dye, which is characterised by exhausted dye (% VF), K/S and the relative colour strength (RCS).

1. INTRODUCTION

The modification of polypropylene (PP) fibres during their production, which helps prepare PP fibres with improved properties, guarantees new opportunities for the expansion of an assortment of polypropylene (PP) fibres in the clothing and domestic textile industries. The selection and application of a sufficient modification for the improved properties of PP fibres depend on the requirements for their utilization.

The modification of PP for the preparation of fibres with improved dyeability using the classic exhaust dyeing process is a very interesting area from the start of their production, because the lower affinity of PP fibres to the dyes during dyeing by the classical exhaust process does not provide for their dyeability in a wide range of colour shades. The chemical and physical modifications, which go through various development stages, were studied [1–4, 10, 12, 16]. New methods for the preparation of PP fibres with improved properties represent its modifications by polymeric additives (copolymers) with suitable groups fixing certain dyes [4–7], low molecular weight compounds and nanoparticles [3], dendrimers and hyperbranched polymers [8–9] and polymers with the preparation of polymer mixtures (bicomponent PP/PES and PP/PA fibers) [1, 2, 10, 16].

The commercial PP polymers and the various kinds of polyesters (PES) are used for the preparation of blend PP/PES fibres with a majority of the PP component. The additivity of PP with PES provides for the improvement of dyeability using the classic exhaust dyeing process, elasticity and sorption properties [10–12].

The present theoretical knowledge about the diffusion of a dyestuff from a solution into a fibre as well as the effect of a fibre's superstructure on its dyeability, leads to the observation that disperse dyes diffuse primarily into the amorphous regions of blend

PP/PES fibres, mainly at the interface. Then the PES, which is dispersed in the PP matrix, makes possible the creation of a less ordered superstructure of blend PP/PES fibres as well as the creation of an interface – "the third phase" [13] of the polymeric system and thereby increases the dyeability of blend PP/PES fibres.

This paper presents the effect of various polyesters (polyethylene terephthalate – PET, polybutylene terephthalate – PBT and poly(trimethylene)terephthalate – PTT) and their blends on the dyeability of blend PP/PES fibres by the classic exhaust process using the Serilen Blau GR – LS 200 disperse dye, which is characterised by exhausted dye (% VF), K/S and the relative colour strength (RCS).

2. EXPERIMENT

Blend PP/PES fibres

These polymers were used for the preparation of blend PP/PES fibres:

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

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

Table 1 The composition of the blend PP/PES fibres used for the dyeing

Sample	PP wt. %	PET wt. %	PBT wt. %	PTT wt. %	OLPET wt. %
1	94.34	5.54	—	—	0.12
2	94.34	—	5.54	—	0.12
3	94.34	—	—	5.54	0.12
4	94.36	1.64	3.88	—	0.12
5	94.36	1.64	—	3.88	0.12
6	94.36	—	3.88	1.64	0.12
7	94.40	1.88	1.8	1.8	0.12
8					PET - standard

Dye

– Serilen Blau GR – LS 200

Dyeing

A lubricant was removed from the fibres in the bath (1.5 g/l Slovapon A and 1 g/l Na_3PO_4) at 75°C for 20 min. The fibres were dyed using AHIBA laboratory equipment at a temperature of 98 °C. The dyeing bath contained 1 g/l Kortamol NNO – dispersant, 2 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 g/l Na_2SO_4 , formic acid pH = 5, and disperse dye 1 %, and the dyeing procedure for PET fibres was used.

The quantity of the exhausted dye (%VF) in a fibre was estimated indirectly from the absorption of the dye solution measured at its λ_{max} in the SPEKOL equipment and from a calibration curve. The colour characteristics (K/S) and the relative colour strength (RCS) of the dyed fibres were evaluated by using the CIE Lab method. The colour parameters were estimated by the measurement of the reflectance curves by Ultrascan XE spectrophotometer equipment. The K/S values from the Kubelka-Munk equation were calculated using the equation:

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

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

3. DISCUSSION

In this paper the effect of various polyesters and their blends on the dyeability of blend PP/PES fibres was evaluated.

The process of dyeing of blend PP/PES fibres using classic exhaust process eventually consists of four phases – the diffusion dye in the solution, the adsorption on the fiber's surface, the diffusion in the fiber and the fixation of the dye to the fiber. The adsorption dye on the surface of blend PP/PES fibres was evaluated on the basis of the exhausted dye – % VF (Fig. 1), the colour characteristics (K/S) and the relative colour strength (RCS) before the reduction cleaning (Figs. 2, 3). The process of dye fixation in

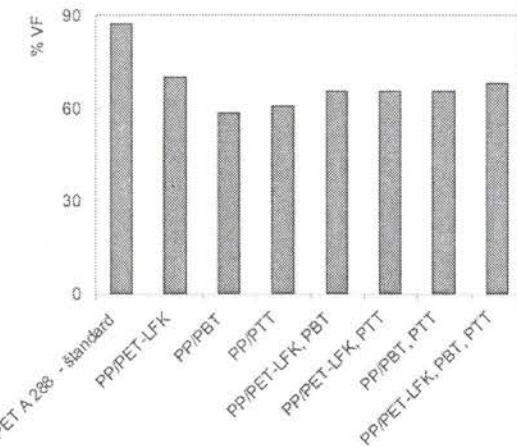


Fig. 1 The dependence of the exhausted dye (% VF) of the dyed blend PP/PES fibres on the various PES in the blend PP/PES fibres

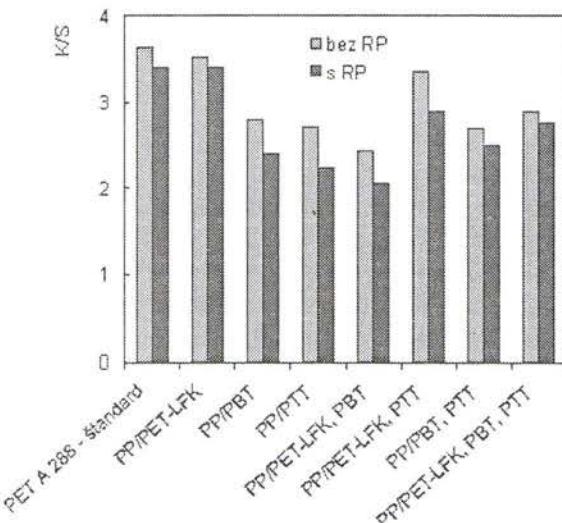


Fig. 2 The dependence of K/S of dyed blend PP/PES fibres on the various PES in the blend PP/PES fibres before and after reduction cleaning

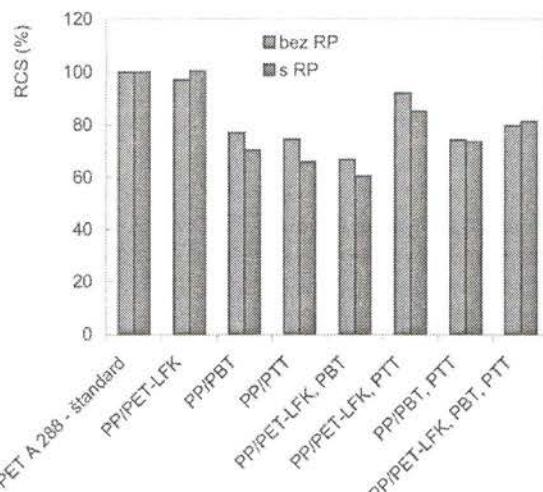


Fig. 3 The dependence of the relative color strength (RCS) of the dyed blend PP/PES fibres on the various PES in the blend PP/PES fibres before and after reduction cleaning

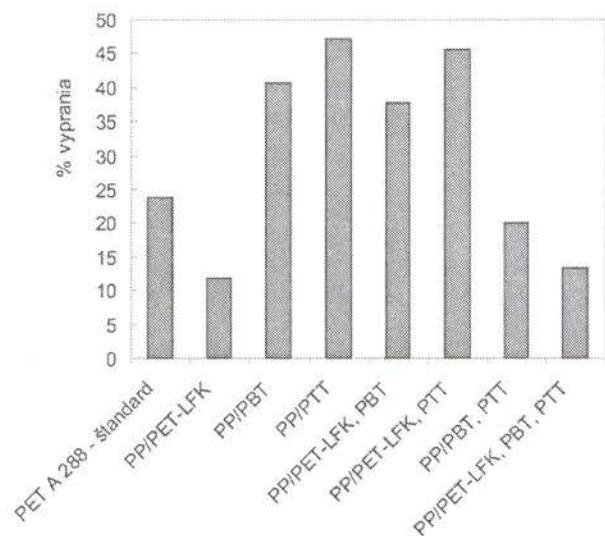


Fig. 4 The dependence of the percent of the free dye during the reduction cleaning of the dyed blend PP/PES fibres on the various polyesters in the blend PP/PES fibres before and after reduction cleaning

the blend PP/PES fibres was estimated on the basis of a comparison K/S (Fig. 2) and the relative colour strength (Fig. 3) before and after the reduction cleaning. The percent of the dye lost from the fibre during the reduction cleaning was also evaluated (Fig. 4).

On the basis of the results observed it can be seen, that the dyeability of blend PP/PES fibres by Serilen Blau GR-LS 200 disperse dye using the classic exhaust process achieves an average 60–85 % of the dyeability of PET fibres and depends on the polyesters used and their blends. The highest exhausted dye from the bath was absorbed by the blend PP/PES fibre prepared with the PET. PBT induces the lowest dyeability of blend PP/PES fibres, because the lowest values of the exhausted dye from the bath were observed. These results confirm the theoretical knowledge about dyeing blend PP/PES fibres [17, 18], which is that PET is the best additive for the preparation of blend PP/PES fibres with the improved dyeability from the classic exhaust process from the bath. The PET additive provides slower dye diffusion from the bath to the fibre respecting the dyeing rate, which results from the theory that a fast dye diffusion can be achieved from a softer and more flexible polymer substrate [19], but the dye exhaustion from the dyeing of the blend PP/PET fibre with the PET additive is higher with better stability.

The most positive effect of PET on the dyeability of blend PP/PES fibres was found in comparison with the K/S and the relative colour strength (RCS), which were measured by the direct method, before and after the reduction cleaning (Figs. 2, 3). The K/S and the relative colour strength (RCS) of the blend PP/PES fibre with the PET/PTT are comparable to the colour characteristics of the blend PP/PES fibres with PET. In spite of the lower K/S and the relative colour strength

(RCS) of blend PP/PES fibres with PBT, PTT, PBT/PTT and PET/PBT/PTT, all the fibres achieved an average 60–75 % of the dyeability of the PET fibre.

The dye fixation in the blend PP/PES fibres was studied on the basis of the free dye from the fibre into the bath during the reduction cleaning (Figs. 2, 3). The percent of the free dye during the reduction cleaning was thereby calculated (Fig. 4). The reduction cleaning of dyed blend PP/PES fibres released from 10 to 50 % and about 24 % of the dye from the fibre into the reduction bath from the dyed PET fibre. It can be seen, that the blend PP/PES fibres with PET and PET/PBT/PTT do better and the PP/PES blend with PBT and PTT does worse concerning the fixation of the dye than the PET fibre. The theory of thermodynamic adsorption also supports the fact that the PTT, which consists of more flexible units of polymer chains, less strongly held the dye molecules within the substrate than PET did [19].

4. Conclusion

On the basis of the results observed from the evaluation of the dyeability of blend PP/PES fibres by Serilen Blau GR-LS 200 disperse dye using the classic exhaust process, it can be seen, that PET appears to be as the best modifier of the prepared blend PP/PES fibres with their improved dyeability. The comparable results were obtained for the system of PET/PBT/PTT dispersed in blend PP/PES fibres.

Acknowledgement. The support of the APVT (Grant No 20-010102) and Vega 1/2475/05 (grant No A926- FCHPT, STU) grant agencies is appreciated.

5. References

- Prchal V, Marcincin A, Kristofic M, Ondrejmiska K. Dyeing and colouring properties of polypropylene fibres. *Vlákna a textil* (Fibres and Textiles), 1(3), 1994, 136–138
- Seves A, Testa G, Marcandalli B, Bergamasco L, Munaretto G, Beltrame PL., Inducing water bath dyeability in polypropylenic fibers by blending them with polyamide 6. *Dyes and Pigments*, 35(4), 1997, 367–373
- Qinguo Fan, et al. Dyeable polypropylene via nanotechnology. <http://www.ntcresearch.org/current/year10/Projects/C01-D20.htm>
- Hol. pat. N° 6502104
- Kristofic M., Modified Polypropylene Fibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 2, 1994, 38–39
- Marcincin A, Kostialova A, Kristofic M. Textile fibres from polymer blends. *Vlákna a textil* (Fibres and Textiles), 5(4), 1998, 210–212
- Prchal V, Kristofic M, Lapčík L, jr., Havlikova B. Colouristic Properties of Blended PP/PA6 and PP/PET Polymer Fibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 5, 1997, 48–50
- Froehling PE, Burkinshaw S. Dendritic polymers: a new concept for dyeable polypropylene fibers. *Man-Made Fiber Year Book* 2001, August, 19–20

9. Burkinshaw SM, Froehling PE, Mignanelli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres. *Dyes and Pigments*, 53(3), 2002, 229–235
10. Ruy L. Dyeable PP: a breakthrough for old problems. *Chemical Fibres International* 47, 1997, 376–384
11. Sengupta AK, Sen K, Mukhopadhyay A. False twist texturization of polypropylene yarns, Part IV: Structural effects on dye uptake. *Textile Research Journal*, 56(8), 1986, 511–515
12. Marcincin A, Brejka O, Murarova A, Hodul P, Brejkova A. Exhaust dyeable polypropylene fibres. *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*, 6(3), 1999, 119–124
13. Pang YX, Jia DM, Hu HJ, Hourston DJ, Song M. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer*, 41(1), 2000, 357–365
14. Okoroafor EU, Villemaire JP, Agassant JF. The viscosity of immiscible polymer blends: The effects of the interphase and deformability. *Polymer*, 33(24), 1992, 5264–5271
15. Ujhelyiova A, Marcincin A. In: Dragcevic Z, editor. Proc 1st International Textile, Clothing and Design Conference. Dubrovnik: University of Zagreb, 2002, pp. 127–129, ISBN 953-96408-8-1
16. Cegarra J, Puente P. Considerations on the kinetics of the dyeing process of polyester fibers with disperse dyes. *Textile Research Journal*, 37(may), 1967, 343–350
17. Bolhová E, Ujhelyiová A., Kormendyová E, Marcinčin A, The dyeability of polypropylene/polyester fibre blends using disperse dyes, *Vlákna a textile (Fibres and Textiles)* 11(3), 2004, 75–81
18. Ujhelyiová A., Bolhová E, Oravkinová J, Marcinčin A, Kinetics of the dyeing process of blend polypropylene/polyester fibres with disperse dyes, *Vlákna a textile (Fibres and Textiles)* 11(3), 2004, 82–87
19. Kim TK, Son YA, Lim YJ, Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures, *Dyes and Pigments* 67, 2005, 229, 234

VYFARBITEĽNOSŤ ZMESNÝCH POLYPROPYLÉN/ POLYESTEROVÝCH VLÁKNIEN DISPERZNÝMI FARBIVAMI

Translation of Article:

DYEABILITY OF BLEND POLYPROPYLENE/POLYESTER FIBRES BY DISPERSE DYES

1. Úvod

Nové impulzy pre rozšírenie sortimentu polypropylénových (PP) vlákien zaručujú najmä modifikačné postupy pri ich výrobe, ktoré umožňujú pripraviť vlákna so zlepšenými vlastnosťami, ako napr. elastickými, sorpčnými, vlákna so zníženým elektrostatickým nábojom, zlepšenou vyfarbiteľnosťou z kúpeľa, resp. potlačou [10-12]. Posledné dva faktory sú z hľadiska aplikácie PP vlákien v odevnom a bytovom textile veľmi významné a tiež sa priamo dotýkajú vývoja nových postupov farbenia PP vlákien. Výber a aplikácia vhodného modifikačného postupu na zlepšenie vlastností PP vlákien závisí predovšetkým od požiadaviek ich využitia.

Štúdium modifikácie PP vlákien za účelom zlepšenia ich vyfarbiteľnosti je veľmi zaujímavou a dôležitou otázkou od začiatku ich výroby, pretože nízka afinita PP vlákien k farbivám pri farbení vytahovalacím postupom z kúpeľa spôsobuje ich malú aplikáciu v odevnom i bytovom textile. Boli študované chemické i fyzikálne postupy, ktoré prešli rôznym stupňom vývoja [1-4, 10, 12, 16]. Medzi najviac študované modifikácie posledného obdobia je možné zahrnúť modifikácie polymérnymi aditívami [4-7], nanočasticami [3], dendrimérmi a roz-

vetvenými polymérmi [8, 9] a polymérmi na prípravou polymérnych zmesí [1, 2, 10, 16].

Pri príprave zmesných polypropylénových/polyesterových (PP/PES) vlákien s majoritným obsahom PP zložky sa využívajú komerčne dostupné polymery PP a rôzne typy polyesterov (PES). Aditivácia PP polyesterom umožňuje zlepšenie vyfarbiteľnosti PP vlákien vytahovalacím postupom z kúpeľa, zvýšenie elasticity a sorpčných vlastností [10-12].

Na základe teoretických poznatkov o difúzii farbiva z roztoku do vlákna ako aj na základe vplyvu nadmolekulovej štruktúry vlákna na jeho vyfarbenie je možné konštatovať, že difúzia disperzných farbív prebieha primárne do amorfín menej usporiadanych oblastí vlákna. Polyester v zmesných PP/PES vláknach umožňuje tvorbu menej usporiadanej nadmolekulovej štruktúry týchto vlákien a podiel a sa na tvorbe medzifázovej vrstvy medzi polymérmi zložkami, ktorá je považovaná za "tzv. tretiu fazu" [13] takéhoto polymérneho systému a tým zvyšuje aj vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákien.

Článok sa zaobráva vplyvom rôznych typov polyesterov a ich kombinácií na vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákien vytahovalacím postupom z kúpeľa charakterizovanú sorpciou farbiva, K/S a relatívnu farebnou silou (RCS).

2. DISKUSIA

V práci bol hodnotený vplyv rôznych typov PES a ich kombinácií na vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákien.

Farbenie zmesných PP/PES vlákien vyťahovacím postupom z kúpeľa je možné rozdeliť na niekoľko fáz – difúzia farbiva v roztoku, sorpcia farbiva povrchom vlákna, difúzia farbiva z povrchu do vnútra vlákna a fixácia farbiva vo vlákne. Pre určenie kvantity a kvality vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien bol sledovaný proces sorpcie farbiva vláknami v závislosti od typu PES na základe percenta vytiahnutia farbiva (Obr. 1, 2, 3) a proces fixácie farbiva vo vlákne na základe porovnania K/S (Obr. 2) a RCS (Obr. 3) vyfarbených vlákien pred a po redukčnom praní. Zároveň bolo vyhodnotené i percento uvoľneného farbiva vláknami pri redukčnom praní v závislosti od typu PES (Obr. 4).

Pri farbení zmesných PP/PES vlákien disperzným farbivom Serilen Rubin GR-LS 200 pri teplote farbenia 98°C je možné konštatovať, že vyfarbenie týchto vlákien dosahuje priemerne 60-85 % vyfarbenia PET vlákien a závisí od typu PES a ich vzájomnej kombinácie. Najvyššie % vytiahnutia farbiva pri farbení z kúpeľa sorbuje zmesné vlákno pripravené s PET. PBT ovplyvňuje vyfarbiteľnosť PP/PES vlákien najmenej, čo je možné konštatovať na základe najnižšej hodnoty percenta vytiahnutia farbiva z kúpeľa. Tieto výsledky potvrdzujú doterajšie poznatky z farbenia zmesných PP/PES vlákien [17, 18], pri ktorých ako najlepší typ PES pre modifikáciu PP vlákien za účelom zlepšenia vyfarbiteľnosti z kúpeľa sa ukázal PET.

Pri porovnaní K/S a RCS pre i po redukčnom praní zmesných PP/PES vlákien je možné potvrdiť najpozitívnejší vplyv PET na vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákien (Obr. 2, 3). I charakteristiky K/S a RCS, ktoré

boli namerané priamou metódou, dosahujú najvyššie hodnoty pre zmesné PP/PES vlákno s PET v porovnaní s vláknami pripravenými s PBT a PTT. Porovnatelné hodnoty K/S a RCS získané priamou metódou dosahujú i vlákno s PET/PTT. I napriek nižším hodnotám K/S a RCS zmesných PP/PES vlákien s PBT, PTT resp. so systémami PBT/PTT a PET/PBT/PTT, tieto zmesné vlákna dosahujú priemerne 60 – 75 % vyfarbenia PET vlákna.

Fixácia disperzného farbiva v zmesných PP/PES vláknach bola sledovaná na základe uvoľňovania farbiva z vlákna do roztoku pri redukčnom praní (Obr. 2, 3). Zároveň bolo vypočítané percento uvoľneného farbiva pri redukčnom praní (Obr. 4). Pri redukčnom praní vyfarbených zmesných PP/PES vlákien sa uvoľňuje od 10 do 50 % farbiva do roztoku a pri farbení PET vlákna pri tých istých podmienkach je to okolo 24 %. Z výsledkov je zrejmé, že zmesné PP/PES vlákna v niektorých prípadoch lepšie fixujú farbivo a v niektorých horšie ako PET vlákno. PET, PBT/PTT i PET/PBT/PTT okrem podpory sorpcie farbiva z roztoku pôsobia lepšie aj pri fixácii farbiva vo vlákne pri redukčnom praní. Fixácia farbiva pri redukčnom praní týchto vlákien je vyššia ako fixácia farbiva v čistom PET vlákne.

3. ZÁVER

Na základe získaných výsledkov je možné konštatovať, že z komplexného hľadiska vyfarbiteľnosti (sorpcia farbiva pri farbení a fixácia farbiva hodnotená na základe uvoľneného farbiva pri redukčnom praní) zmesných PP/PES vlákien vyťahovacím postupom z kúpeľa disperzným farbivom Serilen Blau GR-LS 200 sa ako najlepší modifikátor z rôznych typov PES i ich kombinácií javí PET. Porovnatelné výsledky boli dosiahnuté i pre systémy PBT/PTT a PET/PBT/PTT.

THE STUDY OF EFFECT OF A UV-ABSORBER IN THE DYEING OF POLYESTER WITH DISPERSE DYES

Mehdi Afshari*, A. Alamdar Yazdi, Mitra Tavakoli Ardakani

Department of Textile Engineering, Yazd University, P. O. Box: 89195-741, Yazd, Iran
E-mail:mehdi_afshari@yahoo.com

In the present study, the effect of various amounts of UV-absorber (CIBAFAST H) in the dyeing of polyester fabrics with 3 disperse dyes is examined. The UV-absorber was applied directly to the dyeing liquor (Process A) or in the after treatment of the dyed fabrics (Process B). The dye exhaustion and light fastness of the dyed fabrics in process (A) improved. The after treatment of dyed fabrics with the UV-absorber (Process B) caused the desorption of Dye I, resulting in some cases in a significant reduction of the final dye content of the fabric. The improvements in light fastness using Process B were equal to or lower than Process A.

1. INTRODUCTION

The absorption of UV light by organic dyes can modify the molecular structure of dyes and results in color changes/fading. Interestingly, the same types of compounds used to protect our skin against UV damage can also be used to control the dye fading process [1]. UV absorbers have been utilized to protect polymeric materials from photo degradation caused by sunlight or ultraviolet-rich artificial light [2-3].

It has long been known that the fading of dyes on a polymer substrate is affected by: the structure of the dye, the structure of the substrate, the presence of moisture and atmospheric contaminants, the temperature, the properties of the light source, and the physical state of the adsorbed dye [1].

The majority of studies on the relationships between dye structure, light fastness and molecular transformations have been conducted using solvents as models for textile substrates, in this regard, ethylacetate, dimethyl formamide, and methanol have been used as models for polyester, polyamide, and cellulosic substrates, respectively. The high light fastness of dyed materials is important, especially for coloured upholstery for automobile, which can be exposed to direct sunlight and temperatures above 50 °C. With regard to the effect of disperse dye structure on light fastness, the results of the studies carried out have shown that anthraquinone dyes are generally more light fast than their azo counterparts. This is especially

true for red and blue anthraquinone dyes that have an –OH (hydroxyl) group in one or more of the α -positions of the anthraquinone ring systems, examples of which are Disperse Red 60 and Blue 27 (Figure 1) [1]. The light fastness of these dyes arises from their ability to undergo intra-molecular proton transfer from the –OH group to the adjacent C=O (carbonyl) group following light absorption in the UV region. This is an internal conversion process, as the absorbed UV light energy is dissipated as harmless heat [1].

The small number of light fast azo disperse dyes include Disperse Red 197:1 (Fig. 2), which takes advantage of intra molecular hydrogen bonding between the azo bond ($\text{--N}=\text{N}\text{--}$) and adjacent --NH group to stabilize the dye against UV light degradation. Similarly, Disperse Yellow 86 (Fig. 2) has proton transfer as an internal mechanism for UV stabilization [1].

UV-absorbers are co-applied with disperse dyes to give light fastness at levels essential to long-lasting automotive body fabric. These compounds enhance dye light fastness by an energy transfer mechanism [4]. In this regard, the energy taken on by dye molecules following UV light absorption is transferred to UV absorber molecules, and the transferred energy is subsequently dissipated via internal conversion. Various commercial UV-absorbers, mainly of the benzophenone and benzotriazole (Fig. 3) and less of other classes (benzoic acid esters, hindered amines) are used for polyester, diacetate, triacetate, polyamide, wool, silk and polypropylene [5-7].

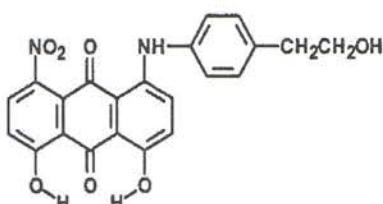
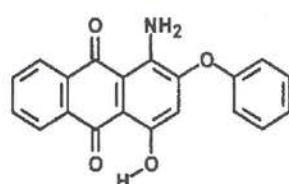


Fig. 1 Structures of two light fast anthraquinone disperse dyes for polyester: C.I. Disperse Red 60 (left) and C.I. Disperse Blue 27 (right)

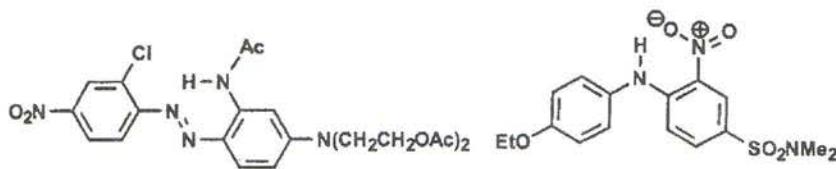


Fig. 2 Structures of two light fast disperse dyes for polyester: C.I. Disperse Red 167:1 (left) and C.I. Disperse Yellow 86 (right)

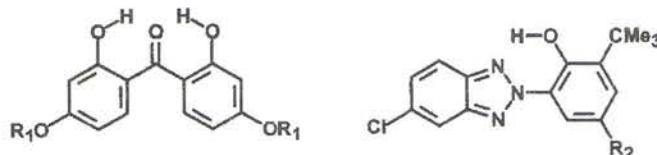


Fig. 3 Structures of benzophenone (left) and benzotriazole (right) type UV stabilizers for disperse dyes on polyester

Kehayoglou, et al. [5] used three different processes in the application of a UV-absorber:

- Pretreatment of the polyester fabrics in a dispersion of the UV-absorber and then dyeing them
- Addition of the UV-absorber to the dyeing liquor
- After treatment of the dyed polyester fabrics in a liquor containing UV-absorber.

They found the UV-absorber contents on the dyed fabrics under the same depth of dyeing and UV-absorber/dye molar ratio were substantially the same using processes b and c and higher than the corresponding ones using process a [5]. So, according to this result we used Processes B and C in this study.

In this study, we investigated the effect of different amounts of UV-absorber (CIBAFAST H) in the dyeing of polyester fabrics with 3 disperse dyes. The UV-absorber was applied directly in the dyeing liquor or in the after treatment of the dyed fabric.

2. EXPERIMENTAL

Materials

A knitted polyester fabric (200 g/m²) was used. The dyes used were: Foron Scarlet S-BWFL (Dye I) C.I. Disperse Red 74, Foron Rubine SE-GFL (Dye II -monoazo) C.I. Disperse Red 73 and Rifalon Red E-FBL (dye III), and the UV-absorber from Ciba-Geigy Co. was CIBAFAST H.

Dyeing

Dyeing of the polyester fabric was carried out with a liquor ratio of 30:1 in a Rotadyer apparatus (SDL International) with 0.2–1.2 % o.w.f dye and 3 % o.w.f glacial acetic acid. The temperature was raised to 130 °C within 30 min and maintained at this level for 1 hr. The dyed fabrics were rinsed with distilled water and wrung out.

Determination of the dye exhaustion

The exhaustion of the dyes was determined by spec-

trophotometer (Spectoronic 21, Miltonroy Co.). The λ_{max} of the 3 disperse dyes was: Dye I: 470 nm, Dye II: 580 nm and Dye III: 540 nm.

Application of the UV-absorber

This was accomplished using two different processes:

Process a: Addition of the appropriate amount of the UV-absorber (0.5–2 % o.w.f) to the dye liquor, and subsequent dyeing.

Process b: After treatment of the dyed fabrics in an aqueous suspension of the appropriate amount for over 30 min, and maintaining it at this level for 1 hr.

Light fastness test

These were carried out in a light fastness tester with a Xenon lamp according to BS 1006: 1992 B02 at 50±2 °C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The dyeing results (dye exhaustion %, light fastness) in the absence and presence of various amounts of the UV-absorber by Process A (addition of the UV-absorber in the initial dyeing liquor) for various dyeing depths are given in Table 1. A comparison of the dye exhaustion in Table 1 shows that the increasing amount of UV-absorber at all dyeing depths for the 3 disperse dyes slightly increased or did not affect the dye exhaustion. This might be due to the emulsifying agent of the UV-absorber acting as carrier.

Tsatsaoni, et al. [8] showed that in the presence of a benzotriazole type, the UV-absorber slightly decreased or did not affect the dye exhaustion. In contrast, the presence of a benzophenone type UV-absorber resulted in a slight increase in the dye exhaustion.

The light fastness values for the reference samples (absent the UV-absorber) increased with increasing the dyeing depth and increasing the amount of UV-

Table 1 Dye exhaustion and light fastness of polyester fabric dyed at various depths and amounts of UV-absorber (Process A)

Depth of dyeing (% o.w.f.)	Dye	UV-absorber (% o.w.f.)	Exhaustion (%)	Light fastness
0.2	I	0	85.28	3-4
	I	0.5	86	4
	I	1	88.95	4
	I	2	89.75	4-5
	II	0	83.45	4
	II	0.5	87.28	4
	II	1	89.23	4-5
	II	2	89.6	4-5
	III	0	95.6	3-4
	III	0.5	95.67	5
	III	1	95.7	5-6
	III	2	95.88	5-6
0.6	I	0	88.67	5
	I	0.5	86.5	5-6
	I	1	89	5-6
	I	2	87.75	6
	II	0	94.2	5-6
	II	0.5	94.34	5-6
	II	1	94.3	5-6
	II	2	94.4	6
	III	0	96.01	4-5
	III	0.5	96.56	5-6
	III	1	96.9	5-6
	III	2	96.87	6-7
1.2	I	0	82.21	5-6
	I	0.5	82.2	5-6
	I	1	83.42	6
	I	2	83.7	6
	II	0	96.47	5-6
	II	0.5	96.5	6
	II	1	96.53	6
	II	2	96.11	6-7
	III	0	97.25	5-6
	III	0.5	97.28	6
	III	1	97.3	6
	III	2	96.87	6-7

absorber for the various disperse dyes. The addition of the UV-absorber dye in the dye baths (Process A) in almost all the cases, resulted in an improvement in the light fastness ranging from 0.5-1. The highest degree of improvement in the light fastness (1 unit) was observed for the depths of 0.2 and 0.6 % o.w.f. in the presence of the highest amounts of the UV-absorber (2 % o.w.f.).

After treatment (Process B) with various amounts of UV absorber (0-2 % o.w.f.) the reference samples dyed without the UV absorber achieved the results shown in Table 2. Desorption of the Dye I was observed after treatment, resulting in some cases in a significant reduction in the final dye content of the fabric. However, such desorption was not observed with Dyes II and III during the after treatment. The improvements in light fastness shown by Process B were equal to or lower than those obtained by Process A.

Table 2 Dye exhaustion and light fastness of polyester fabric dyed at various depths and amounts of UV absorber (Process B)

Depth of dyeing (% o.w.f.)	Dye	UV-absorber (% o.w.f.)	Exhaustion (%)	% dye loss using UV-absorber	Light fastness
0.2	0.2	I	0	85.28	—
	I	0.5	62.5	22.78	4
	I	1	62.2	23.08	4
	I	2	86.08	24.48	4-5
	II	0	83.45	—	4
	II	0.5	82.6	0.85	4
	II	1	82.5	0.95	4
	II	2	82.9	0.65	4
	III	0	95.6	—	4-5
	III	0.5	95.2	0.4	5
	III	1	95.17	0.57	5
	III	2	94.1	1.5	5-6
0.6	0.6	I	0	88.67	—
	I	0.5	63.17	25.5	5
	I	1	64.42	24.25	5
	I	2	62.1	26.57	6
	II	0	94.2	—	5-6
	II	0.5	90.81	3.41	5-6
	II	1	89.4	1.33	5-6
	II	2	94.41	4.8	6
	III	0	92.43	—	4-5
	III	0.5	91.06	1.98	4-5
	III	1	89.68	3.35	4-5
	III	2	96.87	4.73	5
1.2	1.2	I	0	82.21	—
	I	0.5	58.25	0.42	5-6
	I	1	57.63	0.83	6
	I	2	56.2	1.67	6
	II	0	96.47	—	5-6
	II	0.5	88.5	0.42	6
	II	1	87.08	0.83	6
	II	2	86.3	1.67	6
	III	0	97.25	—	5-6
	III	0.5	91	0.42	5-6
	III	1	93.08	0.83	6
	III	2	91.2	1.67	6

4. CONCLUSION

Increasing the amount of the UV-absorber (CIBAFAST H) in Process A slightly increased the dye exhaustion, and the light fastness increased for the 3 disperse dyes on the polyester fabrics. The after treatment of the dyed polyester fabrics with a UV-absorber desorbed Dye I, but desorption was not observed for Dyes II and III. The improvements in light fastness using Process B were equal to or lower than Process A.

Acknowledgements: We thank Mr. F. Mazaheri for supplying the CIBAFAST H UV absorber.

5. REFERENCES

- [1] Freeman H. S., Berthelon N., Edwards L. C.: Studies towards

- lightfast automotive dyes for polyester. *J. of Textile, Apparel Technology and Management* 3, 1–14 (2004)
- [2] Lapin G. R.: In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Ed. N N Bikales, Interscience, New York 1971, p. 14
- [3] Savides C., Susi P. V.: *Modern Plastics Encyclopedia*. McGraw-Hill, New York 1970–1971, p. 408
- [4] Allen N. S., McKellar J. F.: *Photochemistry of Dyed and Pigmented Polymers*. Applied Science Publishers, London 1980
- [5] Kehayoglou A. H., Tsatsaroni E. G.: Dyeing of Polyester Fabrics with Disperse Dyes in the Presence of a UV Absorber. *Dyes and Pigments* 23 (2) 53–63 (1993)
- [6] Wang P. Y., Chen Y. P., Yang P. Z.: The Effect of a UV absorber on the Photostability of Acid Dyes on Silk. *Dyes and Pigments* 30 (2) 141–149 (1996)
- [7] Katsuda N., Otake K., Omura T., Takagishi T.: Effect of Ultra-violet Absorbing Agents on the Photodegradation Behavior of a Disperse Dye. *Dyes and Pigments* 36 (3) 193/204 (1998)
- [8] Tsatsaroni E. G., Kehayoglou A. H.: Dyeing of Polyester with CI Disperse Yellow 42 in the Presence of various UV Absorbers. Part II. *Dyes and Pigments* 28 (2) 123–130 (1995).

Received: April 2005

Štúdium vplyvu UV-absorbéra pri farbení polyesteru disperznými farbivami

Translation of Article:

The Study of Effect of a UV-Absorber in the Dyeing of Polyester with Disperse Dyes

V predloženej práci je študovaný vplyv rôznych množstiev UV absorbéru (CIBAFAST H) na farbenie polyesterových tkanín tromi disperznými farbivami. UV absorbér bol použitý priamo vo farbiacom kupeli (postup A) alebo ďalšou úpravou farbenej tkaniny (postup B). Vytiahnutie farbiva a svetlostabilita tkanín vyfarbených (postupom A) bolo úspešné. Ďalšia úprava vyfarbených tkanín UV absorbérom (postup B) spôsobilo desorpciu farbiva I s výsledkom podstatného zníženia konečného obsahu farbiva v niektorých prípadoch. Zlepšenie svetlostability postupom B bolo rovnaké alebo menšie ako pri postepe A.

MIKROSKOPICKÉ HODNOTENIE FÁZOVEJ ŠTRUKTÚRY VLÁKIEN NA BÁZE POLYMÉRNEJ ZMESI POLYPROPYLÉN/POLYESTER

Marcinčin A., Andrejková 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 bola študovaná fázová štruktúra zmesných polypropylénových (PP)/polyesterových (PES) vlákiem s minoritným zastúpením PES zložky. PES reprezentovali polytrimetyléntereftalát (PTT), polyetyléntereftalát (PET) a ich zmesi. Vypracovala sa metódou mikroskopického stanovenia základných rozmerov dispergovaných PES častic v PP matrice po ich separácii a vyhodnotili sa distribučné krivky ich dĺžky. Zhodnotil sa vplyv zloženia polymérneho aditíva (PoA) pri dvojstupňovom procese prípravy zmesných PP/PES vlákiem na ich fázovú štruktúru.

1. ÚVOD

Spojitú fázu v nemiešateľnej polymérnej zmesi tvorí spravidla polymér s majoritným zastúpením a s nižšou viskozitou. Okrem toho závisí fázová štruktúra polymérnej zmesi aj od termodynamických vlastností systému (zmiešavacia Gibsová energia a medzifázové napätie) a kinetických parametrov charakterizujúcich proces miešania [1, 2]. Medzi základné kinetické faktory podmieňujúce tvorbu štruktúry patrí deformačné napätie, viskozita a viskoelastické vlastnosti zložiek [3-6]. Zvýšenie šmykového (elongačného) napäťia vo všeobecnosti zvyšuje stupeň disperzity zmesi. Výsledky prác niektorých autorov [4-7] ukázali, že veľkosť častic dispergovanej fázy určuje predovšetkým pomer viskozít dispergovanej fázy a matice a tiež, že rozdielne elastické vlastnosti komponentov vplývajú dominantne na ich tvar. Kuleznev [8] uvádza päť základných fázových štruktúr, ktoré sa môžu vytvoriť pri vzájomnej disperzáii dvoch nemiešateľných polymérov: disperznú, vláknitú, vrstevnatú, mikroemulznú a matricovú.

Disperzná fázová štruktúra sa tvorí hlavne v podmienkach, keď v systéme zjavne prevláda jeden z polymérov tvoriaci matricu, v ktorej sú dispergované častice druhého polyméru. Vláknitá fázová štruktúra vzniká v polymérnych systémoch, pri ktorých proces disperzácie vedie k vytváraniu paralelných tokových prúdov. Počiatočný rozmer častic zložiek v týchto systémoch musí byť dostatočne veľký, aby sa mohli spájať počas deformácie a miešanie musí prebiehať pri dostatočne vysokej šmykovej rýchlosťi, pričom zložky majú porovnatelné viskozity. Vrstevnatá štruktúra sa vytvára v systémoch s počiatočnými rozmermi dispergovaných častic väčšími ako 1 µm, keď je dynamické medzifázové napätie malé, čo poskytuje možnosť tvorby veľkých povrchov. Dispergovaná fáza má tvar kruhových vrstiev s malou hrúbkou. Za určitých podmienok, blízkych tvorbe štruktúrnej siete dispergovanej zložky v polymérnej zmesi, môžu dispergované častice vytvárať prepojenia, ktoré sú charakteristické pre tzv. ko-kontinuálnu fázovú štruktúru. Mikroemulzná fázová štruktúra je špecifickým typom disperznej štruktúry, v ktorej dispergované častice obsahujú mikroemulziu polyméru tvoriaceho matricu. Takýto typ fázovej štruktúry vzniká hlavne v oblasti inverzie fáz. Matricová štruktúra, resp. štruktúra typu sief v sieti (tiež kokontinuálna) vzniká pri zastúpení polymérov v zmesi blízkom 1:1 a je charakteristická spojitosťou oboch fáz. Tvorba matricovej štruktúry je aj pri nižších obsahoch dispergovanej fázy tým ľahšia, čím je nižšia viskozita a elastičnosť tejto zložky.

Pri príprave vlákiem z polymérnej zmesi dochádza k šmykovej deformácii pri extrúzii taveniny a pri elongačnej deformácii vo zvlákňovacom poli. Fázová štruktúra zmesi je potom definovaná mikroreológiou zmesi. Medzi dvoma krajnými štruktúrami, polyfibrilárnou a „ostrov v mori“ sa nachádza spektrum štruktúr s rôznou úrovňou deformácie dispergovaných častic [9-13]. Napriek tomu, že viaceré teoretické prístupy umožňujú predpokladať vznik určitého typu fázovej štruktúry, prakticky neexistuje univerzálné pravidlo predpovede všetkých variant štruktúry zmesí polymérov a zmesných vlákiem. Pri určení závislostí medzi spôsobom prípravy a spojitosťou fáz v zmesi je možné vychádzať zo všeobecných pravidiel, z ktorých vyplýva, že v zmesiach pripravených miešaním tavenín polymér prejavuje tendenciu k tvorbe spojitej fázy pri zvýšení koncentrácie alebo znižení viskozity [5-8]. Rovnomerná deformácia zložiek v zmesi je výsledkom rovnosti ich viskozít a rovnosti interakcií na medzifáze [5, 6].

V tejto práci sa študoval vplyv zloženia polymérneho aditíva na báze PTT, PET a ich zmesí, resp. zmesí s PP, na fázovú štruktúru zmesných PP/PES vlákiem. Vypracovala sa pritom metódou separácie dispergovaných častic v PP matrice a stanovenia veľkosti a tvaru týchto častic.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály:

Polyméry:

Polypropylén TG 920 (PP), IT = 10,5 g/min, Slovnaft a.s.
Polyetyléntereftalát L (PET), LVČ 0,55 (fenol tetrachloretan 1 : 3), SH Senica
Polytrimetyléntereftalát (PTT), Du Pont.

Polymérne aditíva:

Zloženie polymérneho aditíva (PoA) PP-PET-PTT.

označenie PoA	PP [%]	PET [%]	PTT [%]
PoA1	0	0	100
PoA2	0	100	0
PoA3	30	0	70
PoA4	0	30	70
PoA5	30	21	49
PoA6	70	9	21

Príprava polymérneho aditíva a zmesných vlákien

Dvojstupňový postup:

- Polyméry PET a PTT sa vysušili v stacionárnej sušiarni pri teplote 160°C za čas 3 hod. Potom sa granuláty PP, PET a PTT mechanicky zmiešali. Pripravená zmes PP/PES sa spracovala na dvojzávitkovom extrúderi $\phi = 28\text{ mm}$ so štyrmi ohrevno-chladiacimi zónami, jednou vákuovou zónou, 2-otvorovou hubicou s priemerom 3,9 mm, chladením struny vo vodnom kúpeli a rezaním struny na 6-nožovej rezačke.
- Granulované PoA sa zmiešali s PP, pretavili a zvláknili na zvláčňacom zariadení s extrúderom $\phi = 32\text{ mm}$. Jemnosť nedlžených vlákien bola 750/40 dtex. Vlákna sa vydlžili na dlžaci pomer 1:3.

Mikroskopické hodnotenie fázovej štruktúry zmesných PP/PES vlákien

Základné rozmery – hrúbka a dĺžka deformovaných častic PET a PTT sa merali mikroskopicky pomocou svetelného mikroskopu Olympus BH-2. Pred meraním sa častice (mikrovlákna) PES separovali po selektívnom rozpustení PP matrice zmesných PP/PES vlákien.

Izolácia a separácia mikrovlákien PET a PTT zo zmesných PP/PES vlákien

Vzorky PP/PES vlákien s obsahom 8 hm.% PES sa ustálili pod napätiom pri 110°C za čas 4 hod. v atmosférickej sušiarne. Následne sa zo vzoriek zmesných vlákien dĺžky 3-5 mm izolovali PES mikrovlákna po rozpustení PP matrice v xyléne pri 135°C . Čas rozpúšťania bol 30 minút. Taktôľ pripravená vzorka sa za horúca pri 3000 ot/min odstredila v centrifúge typu WIROWKA MPW-2. Čas odstredovania bol 2 minúty. Po odstredení PES mikrovlákien sa horúci xylén s rozpusteným PP odsal vodnou vývetrovou cez premývačku na objem približne $0,5\text{ cm}^3$. Separované PES mikrovlákna sa pomocou sklenenej tycinky prenesli na podložné mikroskopické sklíčko. Po odparení rozpúšťadla bola vzorka mikrovlákien pripravená na mikroskopické hodnotenie.

Pri potrebnom zväčšení sa používal softwar Quick PHOTOTO MICRO 2.0 merala hrúbka a dĺžka PES mikrovlákien. Zo súboru 100 meraní pre hrúbku a 150 pre dĺžku mikrovlákien sa stanovili priemerne hodnoty a variačné koeficienty týchto parametrov. Súbor experimentálne nameraných dĺžok mikrovlákien sa spracoval do formy distribučnej krivky.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Fázová štruktúra (morphológia) polymérnych zmesí a zmesných vlákien je definovaná veľkosťou a tvarom častic dispergovanej fázy a ich distribúciou v polymérnej matrici. Pri vypracovaní metódy sa vychádzalo z doterajších poznatkov a skúseností z hodnotenia fázovej štruktúry PP/PES zmesí a zmesných vlákien.

Do úvahy prichádzali dve metódy:

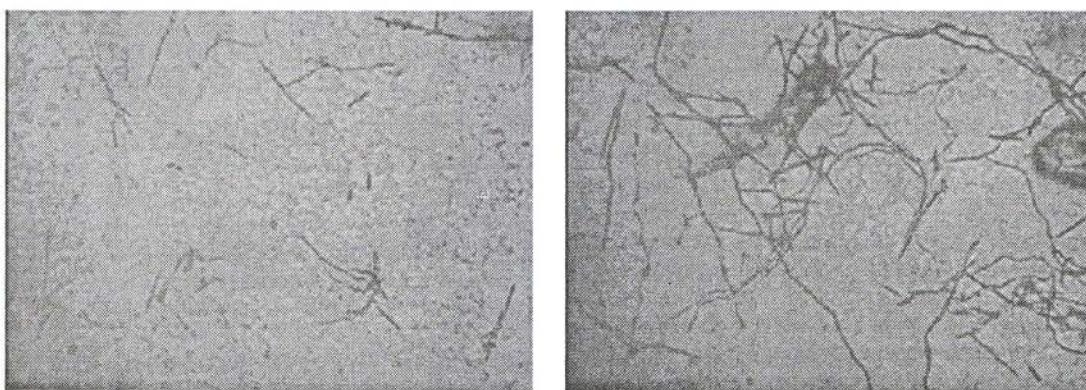
- priame mikroskopické hodnotenie dispergovaných PES častic v polymérnej matrici v reze vlákien alebo po odkrytí vnútornej fibrilárnej štruktúry narezaním a odlúpením (prípadne naleptaním) vrchnej vrstvy vlákna.
- priame mikroskopické pozorovanie a kvantifikovanie rozmerov častic dispergovanej fázy po úplnej separácii zložiek so zachovaním tvaru častic dispergovanej fázy.

Kedže cieľom hodnotenia fázovej štruktúry bolo merať základných rozmerov PES častic v matrici PP, zvolila sa druhá metóda v poradí, nakoľko bez separácie zložiek nebolo možné hodnotiť dĺžku mikrovlákien dispergovanej fázy. Pri vypracovaní metódy prichádzali do úvahy najmä postupy založené na rozdielnych fyzikálno-chemických vlastnostiach zložiek, najmä na ich rozdielnej rozpustnosti v známych rozpúšťadlach. V práci sa odskúšali dve rozpúšťadlá pre PP matricu a to xylén a tetralín, ktoré rozpúšťajú PP pri teplote nad 100°C , pričom dispergované PES časticie ostávajú nerozpustené.

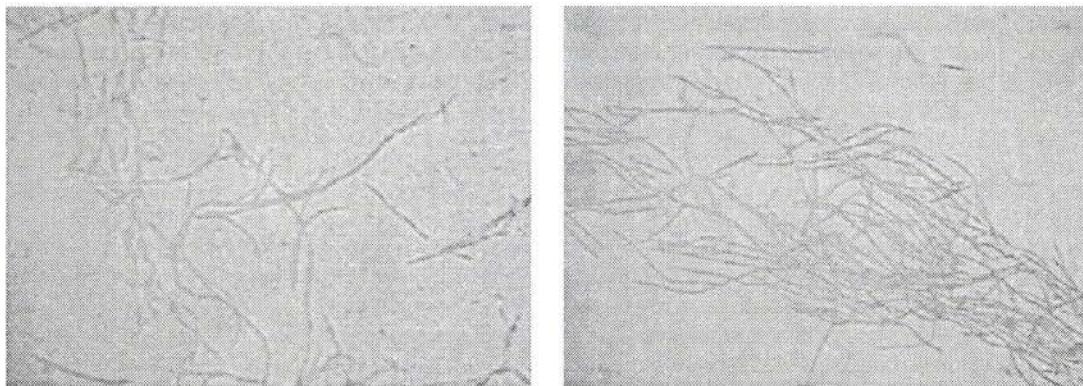
Kvalita pozorovaných objektov sa hodnotila v závislosti od času rozpúšťania, od teploty rozpúšťania, od množstva použitej vzorky a od objemu použitého rozpúšťadla.

Pri prvých pokusoch sa použil ako rozpúšťadlo xylén. Pre prvé rozpúšťanie sa použilo 25 cm^3 xylénu a 0,002 až 0,01 g vzorky skúmaných PP/PES vlákien. Roztok sa zahrial v skúmovke vo vyhrievacom bloku na 135 až 140°C , na čas približne 3 minúty. Potom sa roztok odstredil, za čas 3 minúty. Po odstredení PES mikrovlákien sa horúci roztok xylénu s rozpusteným PP zlial na objem približne 1 cm^3 . Pridalo sa 15 cm^3 xylén a roztok sa znova zahrial na teplotu 135 až 140°C . Opäť sa odstredil a zlial. Z takto získanej koncentrovanej zmesi sa na podložné sklíčko naniesla kvapka vzorky a xylén sa nechal odpariť.

Ako vidno z obrázku 1, PP neboli disperzie dostatočne odstránené, vykryštalizoval na podložnom sklíčku a sfašoval hodnotenie priemeru a distribúcie dĺžky mikrovlákien. Pri rozpúšťaní sa mohli voľným okom pozorovať zhluhy vlákien, ktoré sa začali tvoriť pri vare xylénu. Preto sa pri ďalších pokusoch



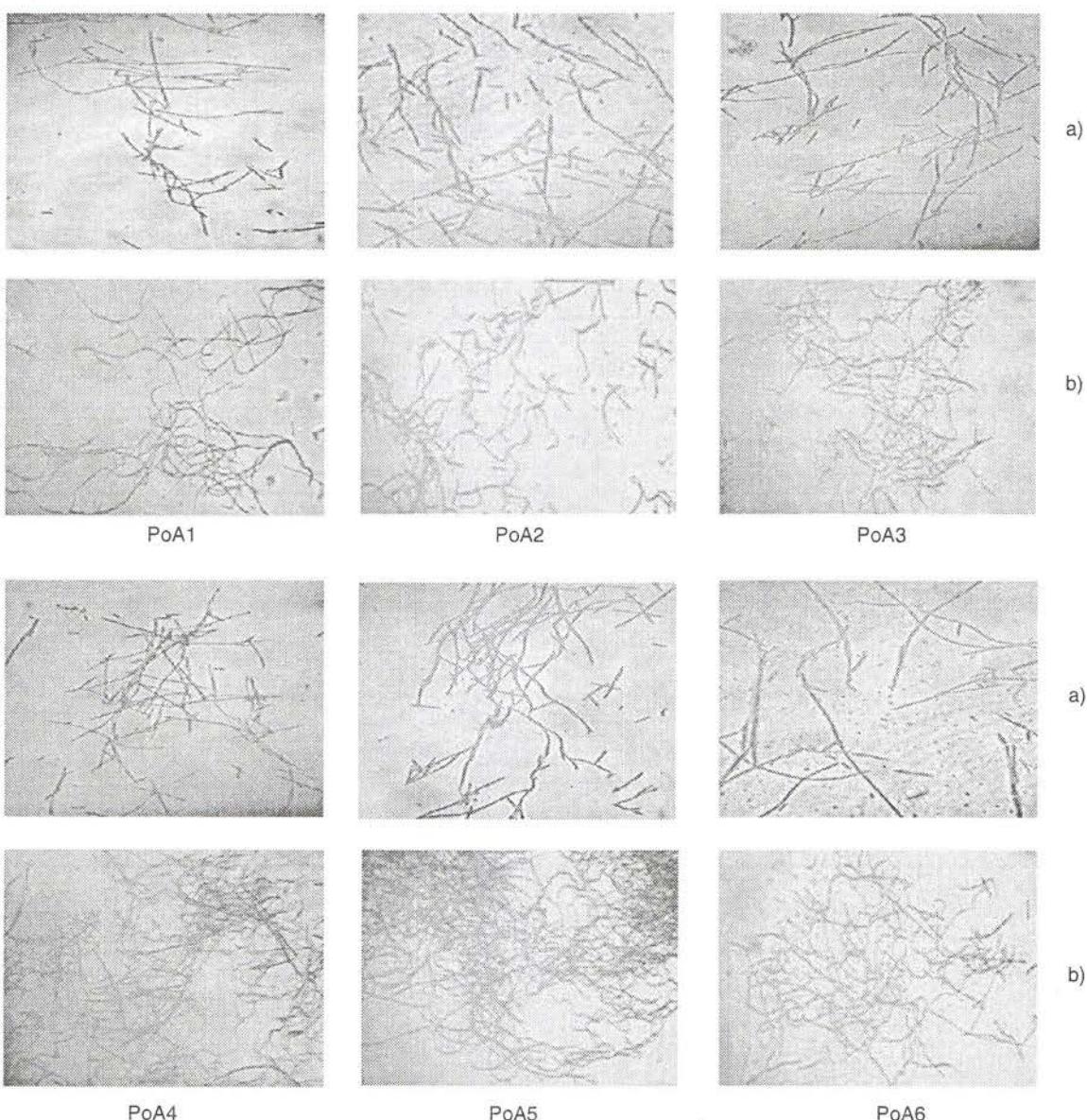
Obr. 1 Mikrovlákna PET/PTT dispergovanej fázy zmesného PP/PET/PTT nedlženého vlákna po jeho rozpustení (a) a separácii častic v xyléne (b).



a.

b.

Obr. 2 Mikrovlákna PTT dispergovanej fázy zmesného PP/PTT nedíženého vlákna po jeho rozpustení (a) a separácii častíc v tetralíne (b).



PoA4

Obr. 3 Mikrovlákna PET/PTT, a) – nedížené vlákna, b) – dížené vlákna

použila nižšia teplota a to 135 °C. Aby sa zabránilo zhlukovaniu mikrovlátkien, po dvoch rozpúšťaních sa na premytie PES častic použilo 5 cm³ etanolu. Použitie etanolu nemalo väčší vplyv na distribúciu mikrovlátkien a aj keď sme tento roztok

pretrepávali približne 30 až 60 minút zhluky mikrovlátkien sa nepodarilo rozrušiť. Ako ďalšiu povrchovo aktívnu látku (PAL) sme použili zmes etanolu a glycerínu (15 cm³ glycerínu a 2 cm³ etanolu).

Pri ďalších pokusoch sme ako rozpúšťadlo použili zmes xylénu a butylalkoholu v pomere 5:1. Zistilo sa, že pri teplote varu zmesi a čase rozpúšťania 10 minút boli mikroskopické snímky najlepšie, ale stále s nepostačujúcou kvalitou.

Neúspešne sa odskúšali tiež niektoré neionogénne surfaktenty na báze derivátov polyglykolov. Zhluky PES častíc sa nepodarilo dezintegrovať. Podobne neúspešne sa ako rozpúšťadlo matrice odskúšal aj tetralín (obr. 2).

V ďalšom sa skúšal vplyv času rozpúšťania a počtu zriedení pri rozpúšťaní zmesného PP/PES vlákna na kvalitu mikroskopických snímok. Z vyššie uvedených pokusov sa získał poznatok, že je potrebné minimalizovať množstvo vzorky vlákna pri rozpúšťaní, pričom čas rozpúšťania a počet zriedení roztoru rozpúšťadlom neboli natoľko rozhodujúci.

Nakoniec sa stanovili tieto podmienky separácie PES častíc z PP matrice zmesných PP/PES vlákn: objem rozpúšťadla 10 cm³, hmotnosť vzorky nedlženého vlákna 0,0025 g, hmotnosť vzorky dlženého vlákna 0,0015 g, teplota rozpúšťania 135°C a čas rozpúšťania 30 minút. Disperzia PES častíc sa za horúca odstredila a pomocou premývačky a vákuovej vývey sa odsal horúci roztok xylénu s rozpusteným PP na minimálny objem 0,5 cm³. Z tohto objemu sa na podložné sklíčko nanieslo osem kvapiek. Výsledky pokusu sú na obr. 3.

Tabuľka 1 Priemerné hodnoty hrúbky d a dĺžky l PES mikrovlákien izolovaných zo zmesného nedlženého PP/PES vlákna a ich variačné koeficienty.

Číslo vlákna	Zloženie vzorky vlákna	d [μm]	PES mikrovlákna CV _d [%]	l [μm]	CV _l [%]
AV PP 01	PP PoA1 (100% PTT)	92% 8%	0,493	21,1	24,3
AV PP 02	PP PoA2 (100% PET)	92% 8%	0,480	18,4	8,90
AV PP 03	PP PoA3 (30% PP, 70% PTT)	88,6% 11,4%	0,693	15,6	24,7
AV PP 04	PP PoA5 (30% PET, 70% PTT)	92% 8%	0,702	13,4	41,4
AV PP 05	PP PoA6 (30% PP, 21% PET, 49% PTT)	88,6% 11,4%	0,530	18,0	17,9
AV PP 06	PP PoA7 (70% PP, 9%PET, 21% PTT)	73,4% 26,6%	0,605	11,5	23,7

Tabuľka 2 Priemerné hodnoty hrúbky d a dĺžky l PES mikrovlákien izolovaných zo zmesného dlženého PP/PES vlákna a ich variačné koeficienty.

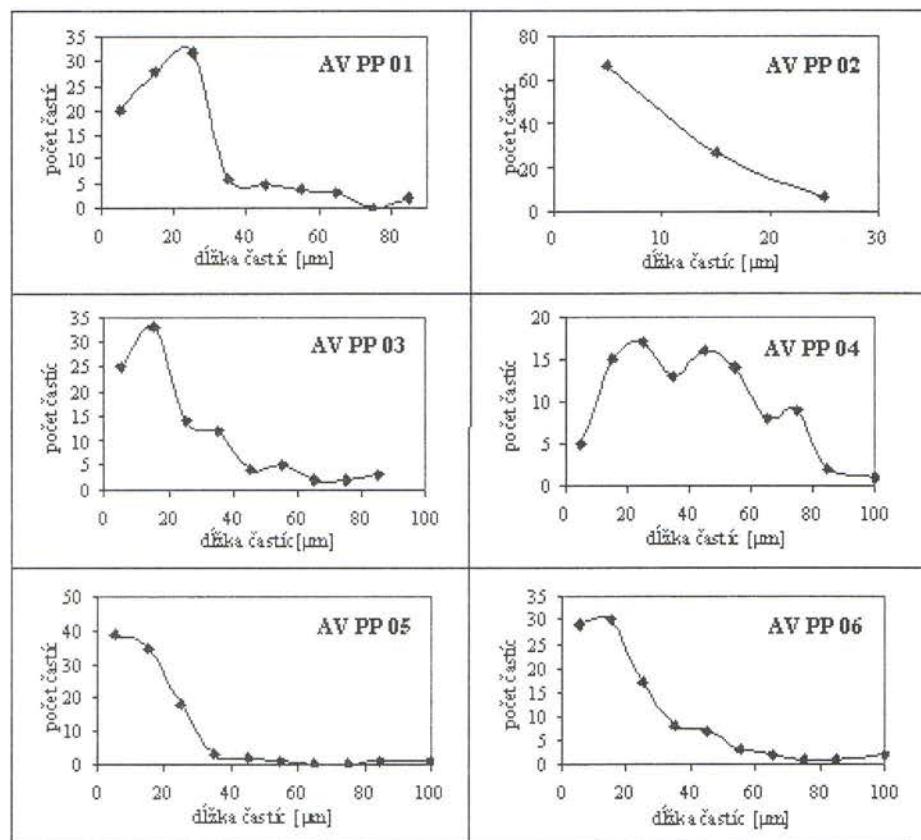
Číslo vlákna	Zloženie vzorky vlákna	d [μm]	PES mikrovlákna CV _d [%]	l [μm]	CV _l [%]
AV PP 01	PP PoA1 (100% PTT)	92% 8%	0,278	17,3	24,5
AV PP 02	PP PoA2 (100% PET)	92% 8%	0,284	21,5	14,4
AV PP 03	PP PoA3 (30% PP, 70% PTT)	88,6% 11,4%	0,337	19,5	30,2
AV PP 04	PP PoA5 (30% PET, 70% PTT)	92% 8%	0,383	19,6	21,3
AV PP 05	PP PoA6 (30% PP, 21% PET, 49% PTT)	88,6% 11,4%	0,274	16,0	18,0
AV PP 06	PP PoA7 (70% PP, 9%PET, 21% PTT)	73,4% 26,6%	0,275	20,2	18,7

Na týchto obrázkoch sú izolované PET, PTT a PET/PTT častic zo zmesných PP/PES vlákin pripravených zo zmesi PP a PoA s konečnou koncentráciou 8 hm% PES v PP.

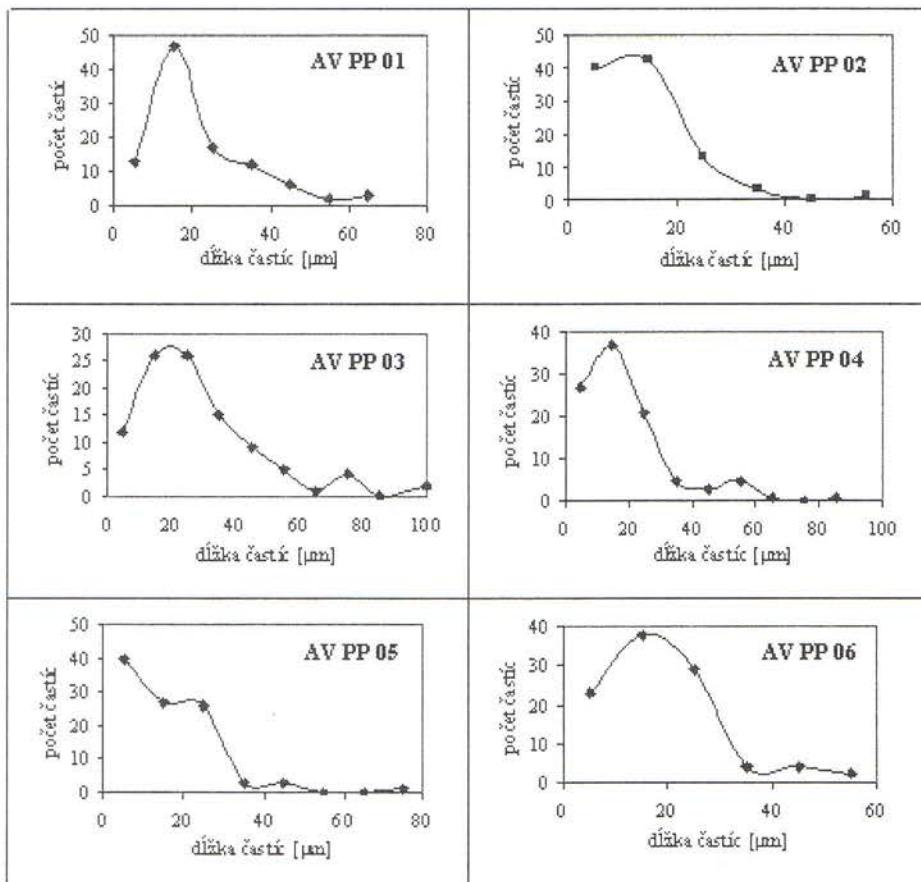
V tabuľkach 1 a 2 sú uvedené základné rozmery deformovaných PES častic a to priemer d a dĺžka l ako aj ich variačné koeficienty.

Pri nedlžených vláknach boli zaznamenané najnižšie hodnoty hrúbky mikrovlákien dispergovanej fázy pri polymérnych aditivach s obsahom čistých polymérov PET a PTT. Dĺžka mikrovlákien pri trojzložkovom polymérnom aditíve u nedlžených zmesných PP/PES vlákin bola v priemere dvojnásobná oproti mikrovlákinam PET, približne na úrovni mikrovlákien PTT, ale mierne nižšia oproti dĺžke mikrovlákien pripravených za použitia dvojzložkového polymérneho aditíva. Pri relatívne nízkom rozptyle hrúbky PES mikrovlákien v závislosti od zloženia polymérneho aditíva, je variačný koeficient dĺžky extrémne vysoký, čo znamená širokú distribúciu dĺžky mikrovlákien. Možno konštatovať, že vyššie variačné koeficienty dĺžky sa získali pre PES mikrovlákna pripravené použitím trojzložkového polymérneho aditíva.

Pri dlžených zmesných PP/PES vláknach sa dosiahli jemnejšie mikrovlákna dispergovanej fázy (s menším priemerom ~ 0,27 μm) pri použití polymérneho aditíva vo forme trojzložkovej zmesi PP/PET/PTT. Dĺžka týchto mikrovlákien je



Obr. 4 Distribučné krivky dĺžky PES mikrovláken v PP/PES zmesných nedlžených vláknach



Obr. 5 Distribučné krivky dĺžky PES mikrovláken v PP/PES zmesných dlžených vláknach

mierne nižšia oproti dĺžke ostatných mikrovlákien s výnimkou mikrovlákien PET. Naopak pri polymérnom aditíve vo forme dvojzložkovej zmesi sa zaznamenali vyššie hodnoty hrúbky mikrovlákien (0,33–0,38 µm) a zároveň aj vyššia dĺžka týchto mikrovlákien.

Na obrázkoch 4 a 5 sú znázornené distribučné krivky dĺžky PES mikrovlákien (nedlžených a dlžených) pre rôzne koncentrácie polymérneho aditíva

Z priebehu distribučných kriviek na obr. 4 a 5 je možné podrobnejšie charakterizovať fázovú štruktúru z hľadiska výskytu určitej frakcie častic. Dĺžením zmesných PP/PES vlákien sa maximálne distribučné krivky posúvajú k vyšším hodnotám dĺžky. Distribučné krivky korešpondujú s výsledkami uvedenými v tab. 1 a 2.

Z analýzy fázovej štruktúry zmesných vlákien ďalej vyplýva, že dĺžku i priemer mikrovlákien dispergovanej polyestrovej zložky v PP matrici je možné významne ovplyvniť zložením polymérneho aditíva. Všeobecne, jemnejšie mikrovlákna s nižšou hodnotou hrúbky sa získali pre samostatné zložky PTT, PET a trojzložkové zmesi PP/PTT/PET. Vyššia hrúbka mikrovlákien sa zistila pri použití dvojzložkových aditív. Najkratšie mikrovlákna sa namerali pre PET. Najdlhšie mikrovlákna zodpovedajú dvojzložkovým aditívm. Dĺžením dochádza k úmernému zmenšeniu hrúbky mikrovlákien dispergovanej fázy, pričom dĺžka mikrovlákien sa prakticky nemení. To znamená, že pri dĺžení zmesných vlákien dochádza k axiálnej deformácii dispergovaných PES mikrovlákien (zníženie hrúbky ale zároveň aj prietry - približne nezmenená dĺžka).

4. ZÁVER

Vypracovala sa metóda mikroskopického hodnotenia fázovej štruktúry zmesného PP/PES vlákna a to meraním základných rozmerov častic dispergovanej PES fázy po jej separácii z PP matrice. Pre vyhodnotenie sa použil špeciálny program. Najjemnejšia fázová štruktúra zmesných PP/PES vlákien charakterizovaná hrúbkou a dĺžkou dispergovaných PES častic sa dosiahla pri použití trojzložkového polymérneho aditíva. Pre tieto zmesné vlákna sa našli minimálne hod-

noty variačného koeficienta priemeru a maximálne hodnoty variačného koeficienta dĺžky mikrovlákien.

Príprava zmesných PP/PES vlákien za použitia PES zmesi na báze PET a PTT má svoje prednosti, predovšetkým v nižšej teplote topenia PTT zložky a v príaznivých reologických vlastnostiach, ktorými možno ďalej optimalizovať zloženie trojzložkového (PP/PET/PTT) polymérneho aditíva.

Podakovanie: Tento článok vznikol za podpory grantovej agencie APVT (projekt 20-010102) a VEGA (projekt 12475/05).

LITERATÚRA

- Utracki, L.A.: Polymer Blends: Fundamentals, In: Polypropylene an A-Z Reference (J. Karger – Kocsis Ed.), Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1999, NL, s. 244–288
- Utracki, L.A.: Polymer Alloys and Blends, Hauser, Munich, 1989
- Wu Suheng: Interfacial Energy, Structure and Adhesion between Polymers, Polymer Blends Vol. 1, (Paul D.R., Newman S. Ed.), Academic Press, New York, London, 1978, s. 601–605
- Sova, M. : Chem. Listy Vol. 86 (1992), s. 744–758
- Tsebrenko, M.V., Danilova, G.P., Malin, A.: Non-Newtonian Fluid . Mech. 31, 1989, s. 1–26
- Okoroafor, E.U., Willemaire, J.P., Agassant, F.: Polymer 33, 1992, s. 5264–5270
- Fortelny, I.: J. Macromol. Sci – Phys. B 39 (1), 2000, s. 67–78
- Kuleznev, V.N.: Smesi polimerov, Chimija, Moskva, 1980, 302
- Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Zemanová, E., Marcinčinová, T.: J. Macromol. Sci, Pure and Appl. Chem. A 35, 1998, s. 1239–1247
- Marcinčin, A.: Progr. Polym. Sci. 27, 2002, s. 853–913
- Marcinčin, A., Brejka, O., Jačanin, O., Golob, V., Marcinčinová, T.: Fibres and Textiles in EE 8, 2000, s. 66–70
- Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Marcinčinová, T.: Macromol. Symp. 176, 2001, s. 65–72
- Körmedy, E., Marcinčin, A., Hricová, M., Kovačič, V.: Fibres and Textiles in EE 13 (1), 2005, s. 20–23

VPLYV ZLOŽENIA KONCENTRÁTOV NA VYBRANÉ VLASTNOSTI PIGMENTOVANÝCH POLYESTEROVÝCH VLÁKNIEN

Hricová M., Hoferíková A., Marcinčin A., Brejka O.*

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

* VUCHV a.s., Štúrova 2, 059 21 Svit

Modifikácia syntetických vlákien aditívmi pozostáva spravidla z dvoch stupňov: prípravy koncentrovanej disperzie aditíva (koncentrátu) a jej aplikácie do polymérnej taveniny pred zvlákňovaním. Vlastnosti koncentrátov priamo ovplyvňujú spracovateľnosť polymérov a vlastnosti vlákien. V tomto článku sa skúma vplyv zloženia polyesterových (PES) koncentrátov C.I. Pigmentu Black 7 na mechanické a geometrické vlastnosti pigmentovaných polyetyléntereftalátových (PET) vlákien. Na základe experimentálnych výsledkov merania pevnosti a priemerov jednotkových vlákien bola hodnotená štruktúrna a geometrická nerovnomernosť PET pigmentovaných vlákien. Boli tiež urobené základné korelácie medzi reologickými parametrami koncentrátov čierneho pigmentu a nerovnomernosťou pigmentovaných PET vlákien.

1. ÚVOD

Pigmentovanie polymérov a chemických vlákien v hmote patrí medzi dôležité a efektívne aplikácie polymérnych disperzií obsahujúcich tuhé časticie.

Pri pigmentovaní v hmote ide o inkorporáciu tuhých častic a kvapalných zložiek do polymérnej taveniny s následnou prípravou vlákien. Tento postup pozostáva spravidla z dvoch stupňov:

1. príprava koncentrovanej disperzie pigmentov vo vhodnom, spravidla polymérnom nosiči – príprava koncentrátu
2. miešanie a homogenizácia koncentrovanej disperzie so základným polymérom v tavenine pred zvláknením.

Proces dispergovania a homogenizácie práškových pigmentov v polymérnych taveninách sa zdá byť na pohľad jednoduchý a v konečnej fáze závislý len od spôsobu dispergácie a kvality technologického zariadenia. V skutočnosti však pigmentovanie v hmote naráža na značné problémy, spojené hlavne s dezintegráciou aglomerátov pigmentov a ich distribúciou v polymérnej mase [1].

Vzájomné interakcie v systéme pigment–polymérny nosič–dispergátor sa študujú často najmä dvomi metódami: na základe reologických meraní využitím modelov a empirických vzťahov všeobecne odvodnených pre suspenziu tuhých častic v kvapalnom médiu a analýzou toku disperzie cez jemné a definované otvory filtračných sítí.

Kompatibilita a miešateľnosť koncentrátov s polymérom môže významne ovplyvňovať distribúciu a rovnomernosť rozdelenia pigmentu vo vláknach a následne štruktúru i geometrickú nerovnomernosť vlákien, ktorá sa prejaví v priereze vlákien a v ich základných mechanických vlastnostiach [2, 3]. Niektoré experimenty upozorňujú na významné postavenie reologických vlastností koncentrátov a polymérov v procese miešania, obzvlášť ku kinetike miešania [4, 5].

Reologické správanie sa polymérnej zmesi je určené vlastnosťami jednotlivých zložiek a ich vzájomnými interakciami. V šmykovom a elongačnom toku možno o reológii uvažovať v dvoch úrovniach: makroreológiu a mikroreológiu. Makroreológia je spojená s reologickým správaním sa polymérnej taveniny ako celku. Mikroreológia študuje deformáciu disper-

govaných častíc, ich tvar, vznik alebo rozpad a ich orientáciu pri šmykovom a elongačnom toku. Mikroreológia významne vplýva na makroreologické správanie sa zmesi a v konečnom dôsledku na morfológiu a výsledné vlastnosti vlákien z nich pripravených. Ako sa ukázalo aj pre miešateľné polymérne zložky je možné využiť modely popisujúce mikroreologické chovanie sa nemiešateľných polymérov [6].

V tomto príspevku sa študuje vplyv zloženia koncentrátov C.I. Pigmentu Black 7 na mechanické a geometrické vlastnosti PET vlákien pigmentovaných v hmote. Technologická miešateľnosť koncentrátov pigmentu a PET pred zvláknením sa hodnotila na základe merania geometrickej a štruktúrnej nerovnomernosti pigmentovaných PET vlákien.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály

- polymérny PES nosič:
polyetyléntereftalát L (PET) (SH Senica a.s.),
polybutyléntereftalát 1100 (PBT) (Ticona a.s.)
- C.I. Pigment Black 7:
Printex Alpha (Degussa Co), Printex L-6 (Degussa Co),
Black Pearls 4560 (Cabot Co)
- aditíva: dispergátor na báze polyesterového vosku Licowax E (LiE) (Clariant AG), stabilizátor Irgafos 168 (Ciba AG), silikónový olej M 350 (Bayer Chemicals)

Koncentráty pigmentov Black 7 boli pripravené štandardným postupom použitím dvojzávitkového extrúdera Werner Pfleider s priemerom 28 mm, pri teplote 280°C. Miešanie práškových zložiek pred tavením sa uskutočnilo vo fluidnej miešačke za čas 3 minút.

Polyesterové vlákna boli pripravené na zvlákňovacom zariadení (1-vretenový extrúder) $\Phi = 30$ mm, s konštantným teplotným režimom: 295, 305 a 310°C. Polyméry sa pred spracovaním sušili 3 hod. pri teplote 170°C. PET vlákna boli vyrobené postupom LOY s následným dĺžením v pomere 1:3; jemnosť finálneho (jednotkového) vlákna bola 4,1 dtex. Dĺžené vlákna boli ustaľované 1 hod. pri 110°C v sušiarni. Koncentrácia pigmentu vo vlákne bola 0,2; 1 a 2 hm%.

Použité metódy:

Reologické parametre koncentrátov 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 priesmerom $\Phi = 2 \text{ mm}$.

Boli hodnotené hlavne tieto parametre:

- viskozita η – na základe Newtonovho zákona $\tau = \eta \cdot D$
- index toku n z Ostwald de Waeleho zákona $\eta = k \cdot D^n$
- aglomeráčny koeficient λ – zo závislosti
 $\log \eta = \log \eta_\infty + \lambda \cdot \tau^{-1}$

kde τ je šmykové napätie, D je šmyková rýchlosť a k je koeficient, η_∞ je viskozita disperzie pri $\tau \rightarrow \infty$.

Základné mechanické vlastnosti pigmentovaných PET vláken sa merali na prístroji INSTRON 1122, za stálych klimatických podmienok: relativna vlhkosť vzduchu 49–51% a teplota prostredia 23 °C.

Vnútorná (štruktúrna) nerovnomernosť PET vláken sa stanovila pomocou variačných koeficientov pevnosti na základe štatistického hodnotenia nerovnomernosti pevnosti pigmentovaných PET vláken.

Vonkajšia nerovnomernosť polyesterových vláken bola hodnotená na základe ich geometrickej nerovnomernosti. Meranou geometrickou veličinou bol priemer vlákna. Na stanovenie priemerov vláken sa použil mikroskop Olympus BX51 v kombinácii so softwarom AnalySIS.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Reologické vlastnosti PES koncentrátov

Tokové vlastnosti PES koncentrátov pigmentu Black 7 boli posudzované na základe ich reologických charakteristik. Experimentálne sa hodnotili základné parametre a koeficienty empirických reologických rovníc: viskozita η pri definovanej šmykovej rýchlosťi D , index pseudoplasticity n a koeficient aglomerácie λ , ktorých hodnoty sú uvedené v tabuľkách 1 a 2.

Skúmal sa vplyv dvoch polymérnych nosičov (PET a PBT) s obsahom čiernych pigmentov Printex Alpha, Printex L-6 a Black Pearls 4560 na reologické vlastnosti PES koncentrátov a rovnako aj vplyv koncentrácie kompatibilizátora LiE (0; 1 a 3%). Všetky koncentrátmy obsahovali ešte ďalšie aditíva v množstve: 1% M 350 a 0,3% Irgafos 168. Obsah pigmentu v koncentrátu bol 30 hm.%.

Tabuľka 1 Reologické charakteristiky PET koncentrátov čiernych pigmentov, $T = 275^\circ\text{C}$, $d_{\text{hubice}} = 2 \text{ mm}$, $\rho = 1\,211 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

pigment	%	η [Pa.s]			λ
		LiE	n	pri $D =$	
				100 [s^{-1}]	150 [s^{-1}]
Printex Alpha	0	0,70	305	270	0,101
	1	0,42	321	254	0,279
	3	–	–	–	–
Printex L-6	0	0,45	563	451	0,420
	1	0,24	535	393	0,814
	3	0,19	483	348	0,760
Black	0	0,49	415	337	0,303
	1	–0,22	380	232	–0,301
Pearls 4560	3	0,21	464	337	0,825

Tabuľka 2 Reologické charakteristiky PBT koncentrátov čiernych pigmentov, $T = 275^\circ\text{C}$, $d_{\text{hubice}} = 2 \text{ mm}$, $\rho = 1\,211 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

pigment	%	η [Pa.s]			λ
		LiE	n	pri $D =$	
				100 [s^{-1}]	150 [s^{-1}]
Printex Alpha	0	0,61	334	285	217
	1	0,31	375	283	175
	3	0,30	382	287	176
Printex L-6	0	0,86	234	222	202
	1	0,51	408	334	238
	3	0,07	448	307	161
Black	0	0,73	255	228	189
	1	0,62	315	270	207
	3	0,28	229	171	104
Pearls 4560					0,305

Ako vyplýva z nameraných a vyhodnotených reologickej charakteristik (tab.1 a 2) PES koncentrátmy sa chovajú ako nenewtonovské kvapaliny s rôznou, často významou odchýlkou od newtonovského toku. Z hodnôt koeficienta pseudoplasticity n ($n < 1$) vyplýva, že koncentrátmy sa zaradujú k pseudoplasticickým polymérom.

Vplyv polymérneho nosiča na odchýlku od newtonovského toku je veľmi významný. Viskoza čiernych koncentrátov o rovnakej koncentrácií pigmentu, pri koncentrácií LiE 0–3% v rozsahu šmykovej rýchlosťi 100–300 s^{-1} sa pohybujú rozmedzi 100 až 600 Pa.s. Všeobecne vyššia viskozita sa namerala pri pigmentoch Printex L-6 a Black Pearls 4560 v koncentrátu s PET nosičom (tab. 1). Printex Alpha poskytuje približne rovnaké reologickej charakteristiky v obidvoch PES nosičoch.

Závislosť viskozity od šmykovej rýchlosťi je nepriamo úmerná. Zvyšovaním šmykovej rýchlosťi ($D = 100, 150$ a 300 s^{-1}) viskozita koncentrátov klesá. Zároveň sa eviduje nárast viskozity PBT koncentrátov pri $D = 100 \text{ s}^{-1}$ so stúpajúcou koncentráciou LiE s obsahom pigmentu Printex Alpa a Printex L-6. Najvyššia viskozita PBT koncentrátov pigmentu Black Pearls 4560 sa našla pri 1 % obsahu LiE.

Z hodnotenia koncentrovanej disperzie pomocou viskozity, odklonu od newtonovského toku a tiež aglomeráčného koeficienta je vidieť, že vyššia viskozita pigmentov v PET je spojená tiež s vyšším odklonom od newtonovského toku a tiež s vyšším aglomeráčnym koeficientom. LiE prispieva k zvýšeniu stupňa disperzity pigmentu, ale zároveň k vyššiemu prejavu aglomerácie častic (vyššie λ). Výsledky ukazujú, že pozitívny vplyv PBT ako nosiča čierneho pigmentu spôsobia v nižšej dispergačnej účinnosti, ale zároveň vyššej rovnomennosti reologickej charakteristik. V súvislosti s vplyvom LiE sa vyskytuje nie monotoná závislosť reologickej veličín napr. aj viskozity od koncentrácie. Napríklad viskozita pri 1% LiE v tab. 2 pre dva pigmenty je najvyššia. Tento vplyv kompatibilizátora súvisí zrejme so zložením koncentrátu, ktoré sa môže viac, alebo menej blížiť k optimálnemu zloženiu.

3.2 Mechanické vlastnosti PET vláken farbených v hmote

Z mechanických vlastností sa hodnotila predovšetkým pevnosť pigmentovaných PET vláken. Nerovnomernosť vláken sa posudzovala na základe variačných koeficientov pevnosti.

Pevnosť vláken s obsahom pigmentu Printex Alpha mierne rastie so zvyšovaním koncentrácie dispergátora LiE, čo

Tabuľka 3 Pevnosť P a variačný koeficient pevnosti CV_p PET vlákien pigmentovaných PET koncentrátom

pigment	% LiE v konc.	0,2% pigmentu vo vlákne		1% pigmentu vo vlákne		2% pigmentu vo vlákne	
		P [cN/dtex]	CV _p [%]	P [cN/dtex]	CV _p [%]	P [cN/dtex]	CV _p [%]
Printex	0	3,10	3,7	3,01	2,6	2,79	4,1
Alpha	1	3,46	7,8	2,56	3,9	2,75	4,0
	3	3,05	4,6	3,15	2,4	3,00	4,3
	0	3,33	5,8	2,61	4,0	2,24	3,0
Printex L-6	1	3,10	3,7	2,60	3,7	2,70	4,0
	3	3,11	3,7	2,42	2,3	2,16	4,4
Black	0	3,32	3,1	2,97	3,5	2,85	4,8
Pearls	1	2,76	4,4	2,61	3,0	2,40	3,6
4560	3	2,91	4,5	2,63	3,0	2,44	3,4

Tabuľka 4 Pevnosť P a variačný koeficient pevnosti CV_p PET vlákien pigmentovaných PBT koncentrátom

pigment	% LiE v konc.	0,2% pigmentu vo vlákne		1% pigmentu vo vlákne		2% pigmentu vo vlákne	
		P [cN/dtex]	CV _p [%]	P [cN/dtex]	CV _p [%]	P [cN/dtex]	CV _p [%]
Printex	0	2,73	3,9	2,76	1,8	2,64	3,5
Alpha	1	3,22	4,4	2,92	2,8	2,73	3,7
	3	3,14	3,5	2,93	2,8	2,69	3,5
	0	3,14	4,2	2,87	4,0	2,24	4,6
Printex L-6	1	3,43	5,0	2,30	3,9	2,28	3,9
	3	2,81	4,1	2,17	3,3	1,99	3,5
Black	0	3,07	2,6	2,93	2,4	2,76	2,6
Pearls	1	3,19	2,6	3,06	4,5	2,66	4,6
4560	3	3,30	4,5	2,80	2,2	2,51	3,3

môže byť dôsledkom dobre rozdispergovanej zmesi, čo sa odráža v mechanických vlastnostiach vlákien (tab. 3, 4). Pevnosti vlákien pri obidvoch nosičoch sú veľmi podobné, z čoho sa môže usudíť, že typ polymérneho nosiča v koncentráte nemá priamy vplyv na mechanické vlastnosti pigmentovaných PET vlákien. Prítomnosť LiE v PBT koncentrátoch má pozitívny vplyv na rovnomernosť PET vlákien, ktorý pri PET koncentráte mierne zvyšuje ich pevnosť.

Pri vláknach s obsahom pigmentu Printex L-6 je možné pozorovať pokles pevnosti, jednak vplyvom vzrastajúcej koncentrácie pigmentu vo vláknach, ako aj vplyvom zvyšujúceho

sa obsahu dispergátora LiE. Ako vyplýva z tab. 3 pri vláknach pigmentovaných PET koncentrátom sa získali vysoké pevnosti a zároveň vysoké nerovnomernosti vlákien. Najvyššiu vnútornú nerovnomernosť vykazujú vlákna s najnižším obsahom pigmentu. Variačný koeficient pevnosti vykazuje klesajúcu tendenciu vplyvom dispergátora LiE.

So zvyšujúcim sa obsahom pigmentu Black Pearls 4560 klesá pevnosť vlákien a to najmä u vlákien pigmentovaných PET koncentrátom. Pri 1 % obsahu pigmentu sa zistil vplyv dispergátora. Možno povedať, že LiE napriek tomu, že výrazne ovplyvňuje reológia a odkon od newtonoského toku nezhoršuje mechanické vlastnosti vlákien.

3.3 Geometrická nerovnomernosť pigmentovaných PET vlákien

Geometrická (vonkajšia) nerovnomernosť pigmentovaných PET vlákien sa hodnotila na základe merania priemeru vlákien a stanovenia variačného koeficientu. Priemer vlákien vo všeobecnosti závisí od podmienok pri príprave vlákien, napr. dávkovanie taveniny, tlaku pred zvlákňovacou hubicou, rýchlosťi odfahu a pod.

Na základe experimentálnych výsledkov (tab. 5 a 6) sa môže konštatovať, že nerovnomernosť priemeru nedlžených vlákien je nižšia ako nerovnomernosť dlžených vlákien, pretože nie je ovplyvnená dĺžiacim procesom. Možno predpoklať, že variačný koeficient priemeru nedlžených vlákien dáva presnejšie informácie týkajúce sa štruktúrnej aj geometrickej nerovnomernosti vlákien z hľadiska miešateľnosti koncentrátu a polyméru.

Proporcionalita medzi nerovnomernosťou nedlžených a dlžených vlákien poukazuje na to, že vo väčšine prípadov nerovnomernosť pigmentovaného PET vlákna, ktorá vzniká pri zvlákňovaní sa prenáša aj do ďalšieho spracovania vlákna. V ojedinelých prípadoch je však veľká disproportioncia medzi nerovnomernosťou dlžených a nedlžených vlákien. Napr. pri vláknach pigmentovaných Black Pearls 4560 pri nízkej koncentrácií pigmentu (0,2%).

Pri porovnaní vplyvu jednotlivých pigmentov na geometrickú nerovnomernosť možno konštatovať, že najnižšia a pritom prakticky nezávislá nerovnomernosť vlákien od koncentrácie pigmentu i dispergátora sa našla pri pigmente Printex Alpha. Variačný koeficient geometrickej nerovnomernosti sa pohybuje v rozsahu 4–7%. Koncentráty PBT dávajú tiež dobré výsledky nerovnomernosti pigmentovaných vlákien, avšak len pri nižšej koncentrácií pigmentu Printex Alpha.

Vplyv polymérneho nosiča na geometrickú nerovnomernosť PET vlákien s obsahom pigmentov Printex L-6 a Black Pearls 4560 je zanedbateľný a pri koncentrácií 0,2 a 1 % je

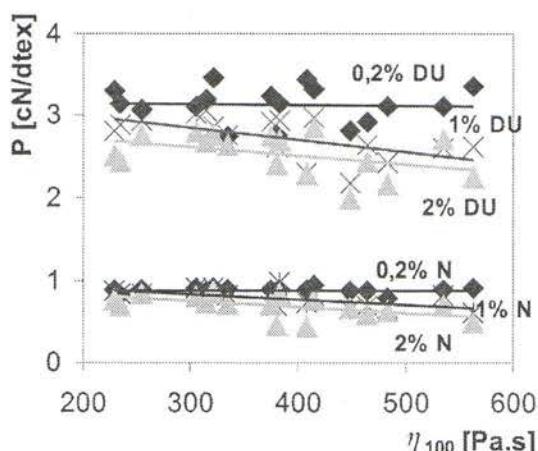
Tabuľka 5 Variačný koeficient priemeru CV_d PET vlákien pigmentovaných PET koncentrátom

pigment	% LiE v konc.	CV_d		CV_d		CV_d	
		0,2% pigmentu nedlžené	dlžené	1% pigmentu nedlžené	dlžené	2% pigmentu nedlžené	dlžené
Printex Alpha	0	4,2	4,8	5,9	7,9	4,6	8,3
	1	5,5	8,9	5,9	8,4	6,3	10,1
	3	4,7	6,4	8,1	8,8	7,2	4,9
Printex L-6	0	6,0	8,8	13,3	14,2	10,8	10,2
	1	7,7	7,2	6,1	9,7	8,3	14,7
	3	7,2	8,4	6,8	11,7	11,1	13,9
Black Pearls 4560	0	2,7	9,8	6,1	7,8	10,6	11,6
	1	7,1	4,3	5,9	6,5	13,3	13,9
	3	4,5	7,7	3,1	9,1	18,3	12,7

Tabuľka 6 Variačný koeficient priemera CV_d PET vláken pigmentovaných PBT koncentrátom

pigment	% LiE v konc.	CV_d		CV_d		CV_d	
		0,2% pigmentu nedlžené	dĺžené	1% pigmentu nedlžené	dĺžené	2% pigmentu nedlžené	dĺžené
Printex Alpha	0	7,1	6,2	11,4	8,7	9,3	13,6
	1	4,5	8,4	3,2	5,1	10,1	10,8
	3	5,9	8,7	9,4	10,3	8,1	13,8
Printex L-6	0	4,7	10,8	7,8	10,5	11,6	6,4
	1	12,1	7,8	9,4	7,1	16,2	12,5
	3	3,9	6,3	8,6	6,8	15	16,4
Black Pearls 4560	0	5,5	7,6	8,5	8,0	6,6	9,6
	1	3,1	8,8	6,4	5,6	17,6	12,1
	3	15,2	5,2	6,9	10,5	8,4	10,9

medzi variačnými koeficientmi minimálny rozdiel. K významnému zhoršeniu nerovnomernosti PET vláken dochádza pri 2% koncentrácií pigmentu, kde bez ohľadu na polymérny nosič a koncentráciu dispergátora LiE sú variačné koeficienty dĺžených i nedlžených vláken približne o 30% vyššie ako pri nižších koncentráciach pigmentu.

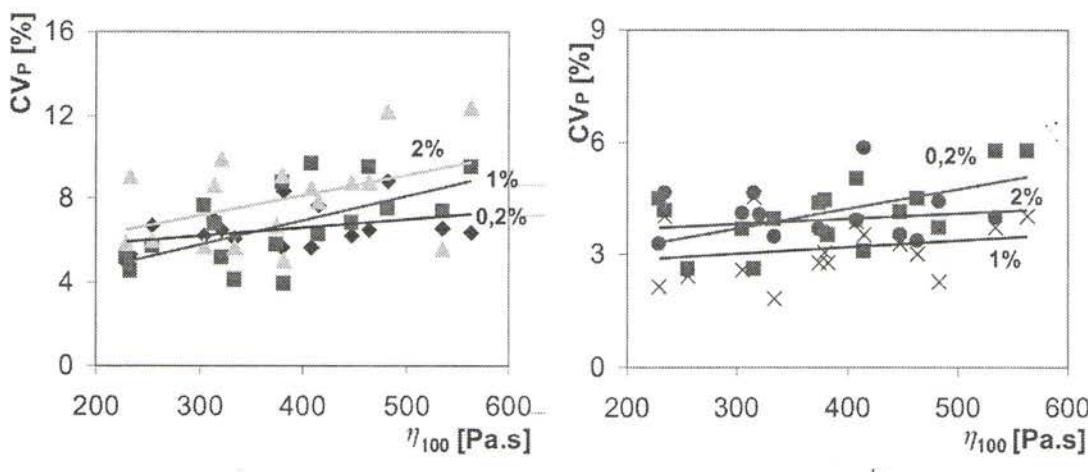


Obr. 1 Závislosť pevnosti pigmentovaných PES vláken od viskozity ($D = 100 \text{ s}^{-1}$) PES koncentrátov, DU vlákna dĺžené ustálené, N vlákna nedlžené

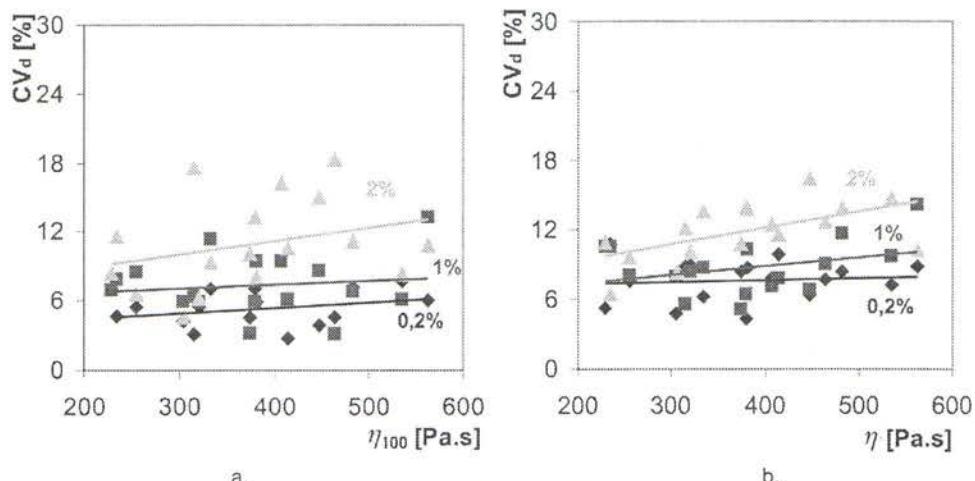
Z analýzy geometrickej nerovnomernosti pigmentovaných PET vláken vyplýva dôležitý poznatok, že pri koncentráciach pigmentu do 1% nerovnomernosť nie je ovplyvnená obsahom pigmentu ani obsahom dispergátora a prakticky nezávisí od druhu pigmentu. Vyššie variačné koeficienty pre tieto nízke koncentrácie pigmentu sa vyskytujú náhodne. Môžu znamenať iba to, že vplyvom náhodných defektov sa môže objavíť zvýšená nerovnomernosť vláken. Ukazuje sa, že nerovnomernosť pigmentovaných vláken je zretelne ovplyvnená koncentrátom pigmentu až pri vyšej koncentrácií pigmentu (2%), čo pri 30% koncentrácií pigmentu v koncentráte zodpovedá asi 6,6% koncentrátu vo vlákne. Táto hranicná hodnota, kedy sa zretelne prejaví zvýšená nerovnomernosť vlákna vplyvom koncentrátu, závisí významne len od typu pigmentu. Vplyv dispergátora LiE na nerovnomernosť vláken je pri týchto vyšších koncentráciach pigmentu vo vlákne zanedbateľný.

3.4 Korelácia mechanických vlastností PET vláken a reologických charakteristik koncentrátov pigmentu Black 7

Vzhľadom k tomu, že pri vysokom obsahu pigmentu v koncentráte je jeho obsah v PET vlákne pri bežných odťieňoch veľmi nízky, korelácia medzi reologickými vlastnosťami koncentrátu a vlastnosťami vlákna vykazuje relatívne veľký rozptyl. Na obr. 1 je takáto korelácia medzi pevnosťou pigmentovaných vláken a viskozitou PES koncentrátov. Z obrázku vyplýva, že pevnosť pigmentovaných PET vláken štatistic-



Obr. 2 Závislosť variačného koeficientu pevnosti a) dĺžených ustálených a b) nedlžených pigmentovaných PET vláken od viskozity ($D = 100 \text{ s}^{-1}$) PES koncentrátov.



Obr.3 Závislosť variačného koeficienta CV_d priemeru a) nedlžených a b) dlžených ustálených pigmentovaných PET vláken od viskozity η PES koncentrátov, ($D = 100 \text{ s}^{-1}$)

ky závisí len od koncentrácie pigmentu. So zvyšujúcou sa koncentráciou pigmentu vo vláknoch ich pevnosť klesá. Tie isté závislosti sú na obrázku pre nedlžené vlákna s patrične nižšími pevnosťami.

Z obr. 2a., 2b. vyplýva, že variačný koeficient pevnosti vykazuje v závislosti od viskozity koncentrátov použitých na pigmentáciu vláken mierne stúpajúcu tendenciu, pričom štruktúrna nerovnomernosť vláken je priamo úmerná koncentrácií pigmentu (obsahu koncentrátu) vo vlákne. Experimentálne výsledky vykazujú pomerne veľký rozptyl pri konštatovaní všeobecnej tendencie mierneho rastu štruktúrnej nerovnomernosti vláken v závislosti od viskozity.

Podobný vplyv viskozity PES koncentrátov na geometrickú nerovnomernosť vláken vyjadrujú závislosti na obr. 3a., 3b. Aj v tomto prípade sa potvrdila jednoznačne priama úmera medzi obsahom pigmentu vo vlákne a jeho geometrickou nerovnomernosťou.

4. ZÁVER

V práci sa študoval vplyv zloženia a reologických vlastností koncentrátov pigmentu C.I. Pigment Black 7 na ich spracovateľnosť pri príprave PET vláken pigmentovaných v hmote. Spracovateľnosť polyméru a koncentrátov pri príprave vláken sa môže charakterizovať reologickými vlastnosťami zložiek a vybranými vlastnosťami pigmentovaných vláken ako aj ich nerovnomernosťou.

Z experimentálnych výsledkov reologie PES koncentrátov a z analýzy štruktúrnej a geometrickej nerovnomernosti pigmentovaných PET vláken vyplýva:

1. Viskoza PET i PBT koncentrátov C.I. Pigmentu Black 7 klesá so stúpajúcou šmykovou rýchlosťou veľmi rozdielne a to v závislosti od typu nosiča, od typu pigmentu i od koncentrácie dispergátora. Odchýlka od newtonovského toku je výraznejšia pre PET koncentrát (okrem pigmentu Printex Alpha) a ďalej sa výrazne zvyšuje so stúpajúcou koncentráciou dispergátora. Oligoméry dispergátora na báze polyesterového vosku LiE v závislosti od efektívnosti jeho funkcie už pri nízkych koncentráciách významne zvyšuje viskozitu najmä PBT koncentrátov pri nízkej šmykovej rýchlosťi.

Možno teda konštatovať, že spracovateľnosť koncentrátov čiernych pigmentov z hľadiska tokových vlastností je možné významne ovplyvniť zložením koncentrátu a použitím vhodného dispergátora.

2. Pevnosť pigmentovaných PET vláken závisí tiež od typu pigmentu, pričom všeobecne klesá s jeho zvyšujúcim sa koncentráciou.

Najrovnomernejšie mechanické vlastnosti bez ohľadu na typ nosiča, obsah pigmentu vo vlákne i obsah dispergátora boli namerané pre Printex Alpha. Aj absolútne hodnoty pevnosti patria v tomto prípade k najvyšším. Nižšie a podstatne nerovnomernejšie mechanické vlastnosti majú vlákna pigmentované pigmentom Printex L-6, kde najmä pri vyšších koncentráciách pigmentu je významný pokles pevnosti. Pre PET vlákna pigmentované Black Pearls 4560 je charakteristický pozitívny vplyv PBT nosiča v koncentrátu. Vlákna pigmentované Black Pearls 4560 všeobecne vykazujú vysokú rovnomernosť pevnosti.

3. Geometrická nerovnomernosť je ovplyvnená koncentrátom až nad určitou „kritickou“ koncentráciu a nezávisí významne od typu nosiča a obsahu dispergátora.

Podakovanie: Tento článok vznikol za podpory grantovej agencie APVT (projekt 20-010102 a projekt 20-011404).

Literatúra

- [1] Marcinčin, A.: Dyeing of Polypropylene Fibres: Polypropylene An A-Z Reference, (Karger J.-Kocsis Ed.), Kluwer Acad. Publish., Dordrecht, Netherlands 1999, s. 172–177
- [2] Ujhelyiová, A., Marcinčin, A.: Vlákna a textil 7 (4), 2000, s. 184–188
- [3] Marcinčin, A. a kol.: Vlákna a textil, 5 (4), 1998, s. 210–212
- [4] Marcinčin, A., Brejka, et al.: Fibres and Textiles in EE 4 (31), 2000, s. 66–70
- [5] Brejka, O., Staruch, R., Krivoš, S.: In Proceedings of 8th International Conference on Dyes and Pigments, Colorchem'2000, VUOS Pardubice CZ, 2000
- [6] Marcinčin, A.: Prog. Polym. Sci. 27, 2002, s.853–913

ŠTRUKTÚRA, PRÍPRAVA A VLASTNOSTI POLYMÉROV S OBSAHOM ANORGANICKÉHO NANOPLNIVA

Fleischmannová L., Borsig E.

Katedra vlákien a textilu, FCHPT, STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
e-mail: lubica.fleischmannova@stuba.sk

ÚVOD

Jedným z odvetví spracovania plastov je príprava chemických vlákien, a to ako textilných tak aj technických. V textilnom priemysle sa na prípravu syntetických vlákien používajú prevažne polyméry ako sú polyamid, polypropylén, polyakryl, polyester a iné. Pre ich dobrú spracovateľnosť a pomerne nízku cenu je snaha zlepšovať ich vlastnosti podľa požiadaviek trhu, prídavkom plnív. Už dlhší čas sa veľká pozornosť venuje hlavne anorganickým nanoplnivám. Ich rozmery sú v nano metroch – 10^{-9} m. Tento prehľad je zameraný na kompozitné systémy, ktoré obsahujú nanoplnivá patriace do skupiny vrstevnatých silikátov. V porovnaní s mikro- a makrokompozitnými materiálmi, sa polymérne ilové nanokompozity vyznačujú viacerými výhodami, do ktorých patria:

- a) ich menšia hmotnosť oproti klasickým, konvenčne používaným plnívám,
- b) zlepšujú vonkajšie bariérové vlastnosti, bez toho aby sa musel pripraviť viac vrstvový polymérový produkt,
- c) ich mechanické vlastnosti sú porovnatelne lepšie ako vlastnosti polymérov plnených vláknami, pretože ich spevňovacia schopnosť pôsobí v dvoch dimenziah,
- d) zníženie rozpustnosti a zvýšenie UV stability, zlepšenie rozmerovej stability a odolnosti voči horeniu..

1. MORFOLÓGIA NANOPLNÍV – KRYŠTALOGRAFIA A MIKROŠTRUKTÚRA

Ako už bolo v úvode spomenuté, na prípravu nanokompozitných vlákien sa často využívajú vrstevnaté silikátové plnívá [1]. Ich názov „vrstevnaté silikáty“ nám hovorí, že sa

jedná o anorganické materiály patriace do skupiny ilových materiálov, ktoré sa skladajú z navzájom spojených vrstvičiek. Do tejto skupiny patria prírodné ilové materiály, ale aj synteticky pripravené silikáty (magadit [2], sľuda, laponit [3] a fluorohektorit [4]). Obe skupiny, boli úspešne použité pri príprave polymérových nanokompozitov.

Casto používaným anorganickým nanoplnivom je prírodný íl, ktorý patrí do smektickej skupiny Montmorillonit (MMT). MMT bol objavený už v roku 1847 vo Francúzku v oblasti Montmorillon Damourou a Salvetatom [5], a vyznačuje sa dobrými vlastnosťami ako sú:

- transparentnosť,
- flexibilita,
- netoxicita a bezpečnosť,
- výrazne zlepšuje vlastnosti pôvodného polyméru už po pridaní malého množstva do polymérnej matrice (obvykle len okolo 2–10%),
- spolupôsobenie s inými aditívmi,
- a v neposlednej miere jeho nízka cena.

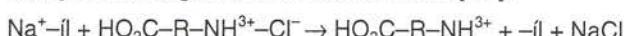
Na vysvetlenie morfológie vrstvených silikátov bude najlepšie použiť ako vzor tento najčastejšie používaný vrstvený silikát montmorillonit (MMT). MMT pozostáva so silikátových SiO_4 tetraédrov naviazaných (spojených) na oktaédre hydroxidu hlinitého alebo horečnatého (obr. 1) [6] v rôznych pomeroch. Ak je tento pomer 2:1 (tetraéder : oktaéder), vzniká smektická štruktúra ílu z dvoch spojených silikátových tetraédrových vrstiev, ktoré sú prepojené cez rohy s oktaédrovou vrstvou [7, 8]. Hrubka vrstiev je okolo 1 nm a dĺžka je od 100 do 1500 nm. Približne 510 vrstvičiek je združených pomocou medzivrstvových iónov do primárnych častic [10], ktoré sa menia a formujú do širokých nepravidelných agregátov [11].

V závislosti od chemickej štruktúry, ilové vrstvičky zhromažďujú náboj na svojom povrchu alebo rohoch. Tento povrchový náboj sa vyrovňáva s počtom iónov, ktoré sa nachádzajú v medzivrstvových priestoroch ílu [9].

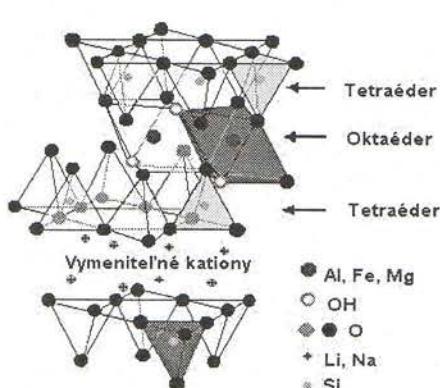
1.1 Proces katiónovej výmeny

Charakteristickou vlastnosťou smektickej štruktúr je ich schopnosť sorbovať určité katióny a zachovať ich vo výmeny schopnom stave. To znamená, že interkalované katióny môžu byť vymenené pri spracúvaní vo vodnom roztoku s inými katiónmi. Najbežnejšie katióny schopné výmeny sú Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ a NH_4^+ .

Napr. v MMT atómy Na^+ , ktoré sa nachádzajú v medzivrstvách, môžu byť nahradené organickými katiónmi ako je alkylamónium pomocou iónovej výmennej reakcie a vytvorila tak hydrofilno-organofilnú silikátovú vrstvu [14].



Hlavným dôvodom prečo sa ilové materiály upravujú na



Obr. 1 Idealizovaná štruktúra MMT, navrhnutá Hoffmannom, Endelom a Wilmom

organofílné je zlepšenie ich kompatibility s polymérom, ktorý ma slúžiť ako základná matrica.

2. PRÍPRAVA NANOKOMPOZITOV

2.1 „In situ“ polymerizácia

„In situ“ polymerizácia bola prvá metóda na prípravu nanokompozitných polymérnych materiálov, v ktorej bol použitý polyamid 6 (PA6) [10]. Podľa použitej polymérnej matrice sa pripravené nanokompozity delia na termoplastické, termosetové a elastomérne nanokompozity. Termoplastické nanokompozity sú najrozšírenejšie. V mnohých prácach sa študoval rad interlamelárnych reakcií s protonizovanou a,w-aminokyselinou ($^w\text{H}_3\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-COOH}$, s $n = 2-6, 8, 11, 12, 18$) s organicky modifikovaným Na-MMT a následným napučiavaním v monoméroch na báze e-kaprolaktámu. Polymerizáciou aminokysíln alebo otvorením laktámového kruhu a polymerizáciou laktámov získali základné nanokompozity PA6 [12,13].

„In situ“ polymerizácia s použitím termosetovej matrice sa používa na prípravu interkalovaných ale aj exfoliovaných epoxidových nanokompozitov.

V prvom kroku, sa organoíl nechá napučiavať v monoméri. Tento krok vyžaduje istý časový úsek, ktorý závisí od polarity molekúl monoméru, povrchovej úpravy organoílu a teploty, pri ktorej prebieha napučiavanie. Potom nastáva iniciácia reakcie. Pre termosety a nenasýtené polyestery sa primiešavajú vulkanizačné činidlá alebo peroxidáty na iniciáciu polymerizácie. Pre termoplasty môže byť polymerizácia taktiež iniciovaná vulkanizačnými činidlami alebo pomocou zvýšenej teploty [14].

2.2 Príprava rozpúšťaním

Pólárne rozpúšťadlá môžu byť použité na syntézu, pri ktorej polymér interkaluje (preniká) medzi vrstvy ľlového nanoplniva. Postup je podobný ako pri „In situ“ polymerizácii, avšak s menšími rozdielmi. Prvým krokom je vytvorenie disperzie organoílu v pólárnom rozpúšťadle ako je napr. toluén alebo N,N-dimetylformamid. Organoíl najprv napučiava v roztoku. Na takto napučanom povrchu ľlu, ktorý bol modifikovaný alkylamóniom sa vytvorí gélová štruktúra. Potom sa polymér rozpustí v rozpúšťadle a primieša sa k roztoku organoílu a začne interkalovať medzi vrstvy ľlu. Odstránenie rozpúšťadla nastáva vyparováním alebo pomocou vákua [14]. Týmto spôsobom sa môžu pripraviť nanokompozity s polymérnou matricou z vysokohustotného polyetylénu alebo polyimidu.

Nanokompozity s obsahom neupraveného plniva môžu byť

taktiež pripravené týmto spôsobom a ako pólárne rozpúšťadlo slúži deionizovaná voda a základný polymér (matrica) v nej musí byť dobre dispergovateľný, ako napr. polyetyléneoxid.

Hnacou silou interkalácie je získaná energia z desorpcie rozpúšťadla, ktorá kompenzuje pokles konformačnej energie interkalovaných refazcov polyméru [8]. Preto je veľmi dôležité, aby čo najväčšia časť molekúl rozpúšťadla bola desorbovaná (odparená) z ľlu.

Najväčšou výhodou tohto postupu je to, že ponúka možnosť prípravy nanokompozitov z nízko pólárnych alebo nepólárnych polymérov.

2.3 Interkalácia tavením

Zo všetkých uvedených postupov je hlavné tento najviac environmentálne prijateľný. Je to z toho dôvodu, že pri príprave nanokompozitov nie je potrebné používanie rozpúšťadiel. Ďalšou nepopierateľnou výhodou tohto postupu je to, že sa dá použiť na akýkoľvek polymér, od nepólárneho polystyrénu (PS), cez málo pólárny polyetyléntereftalát (PET) až k veľmi pólarnemu polyamidu (PA).

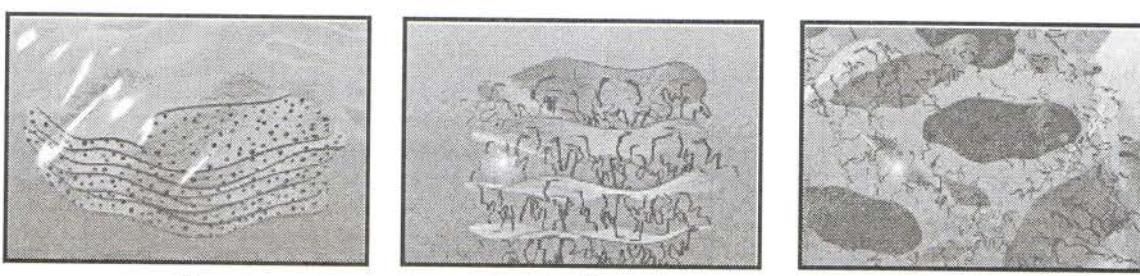
Proces interkalácie taveniny ako prvý popísal Vaia s kolektívom [15] v roku 1993. Postup pozostáva zo zmiešavania taveniny polymérnej matrice s organoílom za účelom optimálizácie polymér–organoílovej interakcie. Ak sú povrchy oboch komponentov dostatočne kompatibilné, môže polymér vnikať medzi vrstvy silikátu a vytvárať interkalovaný alebo exfoliovaný nanokompozit. Zmes je potom ohrievaná, pri teplote vyššej ako je teplota sklovitého prechodu polyméru, za vzniku nanokompozitu.

Interkalácia taveniny polyméru medzi vrstvy modifikovaného silikátu (organoílu) je výsledkom termodynamických interakcií zložiek [16]. Uzáverie polymérnych refazcov medzi vrstvy organoílu má za následok zníženie celkovej entrópie makromolekulových refazcov, čo je však kompenzované zvýšením konformačnej voľnosti alkylových refazcov detergentu. Mierne zväčšenie vzdialenosí medzi vrstvičkami nanoplniva (silikátu) významným spôsobom neovplyvňuje zmenu celkovej entrópie, ale interkalácia je do veľkej miery výsledkom zmeny celkovej entalpie.

Entalpia miešania pri príprave nanokompozitov je určená hlavne:

- a) nepólarnymi interakciami, obvykle nepriaznivými, medzi polymérom a povrchovo aktívou látkou (PAL)
- b) pólarnymi interakciami organických aditív zabudovaných do vrstvených pólárnych silikátov s polymérnymi refazcami.

Pri väčšine konvenčných organicky modifikovaných silikátov sú sily refazcov PAL nepólárne alebo disperzné sily dominujú interakciám polymér-PAL.



Obr. 2 A) Ľlový materiál – vrstvová štruktúra, výmeny schopné ióny B) Reakcia iónovej výmeny / interkalácia – nárast vzdialenosí vrstvičiek, zlepšovanie afinitý k organickej matrice, zavedenie funkčných skupín (farby) C) Disperzia / exfoliácia – modifikátormi, voda alebo iné pólárne rozpúšťadlá, blokové kopolyméry (kompatibilizátory)

2.4 Sol-gél proces

Na prípravu polymér-ílového nanokompozitu, sa môže použiť postup, pri ktorom sa pripraví tzv. sol-gél (hybridná organicko-anorganická matrica). Tento postup sa skladá z troch stupňov [17].

Prvý stupeň sa skladá z dvoch krokov. V prvom kroku vstupuje do prípravy sol-gélovej hybridnej matice organický a anorganický prekurzor a rozpúšťadlo. Organický prekurzor alebo oligomér obsahuje také funkčné skupiny, ktoré sú schopné očkovacích reakcií (fenyletyl), alebo alkoxysilánové skupiny. Anorganický prekurzor je taktiež alkoxysilán. Oba prekuryzory sa miešajú v prítomnosti rozpúšťadla a vytvorí hybridnú matricu. V druhom kroku prvého stupňa procesu sa pripraví disperzia ílu s rovnakým rozpúšťadlom ako pri príprave hybridnej matrice [18].

V druhom stupni prípravy sa oba pripravené produkty z predchádzajúceho kroku miešajú. Na podporenie interkalácie sol-gélovej hybridnej matice do medzivrstvového priestoru ílu v roztoku sa využíva vysokorýchlosné miešanie alebo ultrazvuk.

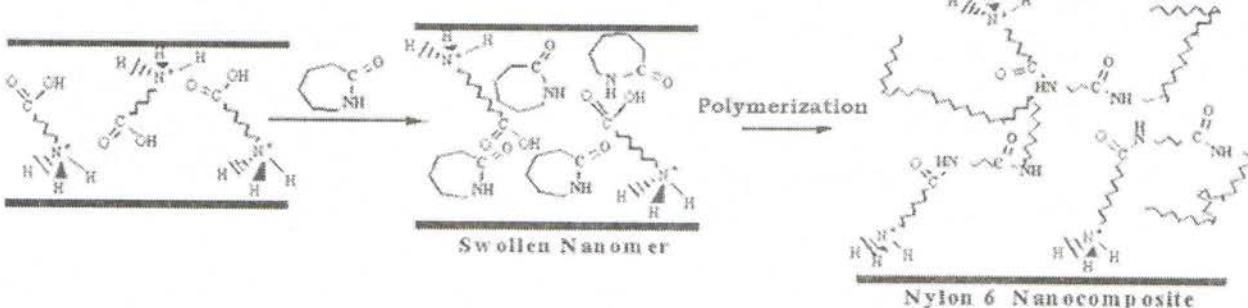
V poslednom stupni nastáva tvorba nanokompozitu bud' vo forme filmu alebo vlákna. Neorientovaný film vzniká napr. tak, že sa vzniknutý hybrid vyleje na sklenený, čistý povrch a pôsobením voľne prúdiacim alebo ohrievaným vzduchom sa vysúša [18].

3. INTERAKCIA POLYMÉRNA MATRICA–NANOPLNIVO

To, aká bude konečná štruktúra (obr. 2) a vlastnosti polymérneho nanokompozitného materiálu, vo veľkej mieri závisí od fázového rozhrania medzi polymérnou matricou a anorganickým nanoplnivom.

Vrstevnaté silikáty vo svojich medzivrstvách obvykle obsahujú hydratované katióny Na^+ a K^+ [19] a sú miešateľné len s hydrofilickými polymérmi ako sú PEO (polyetylén oxid) [20] alebo PVA (polyvinylalkohol) [21]. Na to, aby so dosiahla dobrá kompatibilita (miešateľnosť) tohto plniva s inými polymérnymi matricami sa musí ich hydrofilická povaha povrchu zmeniť na organofilickú [22]. Na kompatibilizáciu, vytvorenie potrebných väzieb medzi matricou a nanoplnivom, sa používajú tri základné postupy:

- a) využitie polymérových matíc, ktoré obsahujú kyslé alebo bázické funkčné skupiny;
- b) povrchová úprava plniva;
- c) použitie kopolymérov (očkovaním alebo zavádzaním blokových kopolymérov), pomocou ktorých je možné vytvoriť potrebné väzieby medzi nanoplnivom a polymérnou matricou.



Obr. 3 Nylon 6 nanokompozit vytváraný „In situ“ polymerizáciou s ADA-MONT (Nanomer® I.24TL).[23]

4 POVRCHOVÁ MODIFIKÁCIA PLNIVA

4.1 Aminokyseliny

Aminokyseliny sa skladajú z molekúl, ktoré pozostávajú zo základnej amino skupiny ($-\text{NH}_2$) a z kyslej karboxylovej skupiny ($-\text{COOH}$). V kyslom prostredí je protón prenásaný z $-\text{COOH}$ skupiny do intramolekulárnej $-\text{NH}_2$ skupiny. Katiónová výmena je tak potom možná medzi $-\text{NH}_3^+$ vytvorenou funkčnou skupinou a katiónom nachádzajúcim sa v medzivrstvovom priestore ľlového nanoplniva. Týmto spôsobom sa vytvorí organoflický íl (organoil), ktorý je schopný vytvoriť potrebné väzby s polymérnou matricou.

Veľké množstvo e-amino kyselin ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$) bolo interkalovaných medzi MMT vrstvy [13]. Úspešne boli použité na syntetizovanie PA6 hybridov [12], pretože ich funkčné skupiny sú schopné inicovať polymerizáciu s e-kaprolátamu, ktorý interkaluje do medzivrstvových priestorov (obr. 3). Takýmto spôsobom nastáva delaminácia alebo exfoliácia ílu do polymérnej matrice a vzniká nanokompozit.

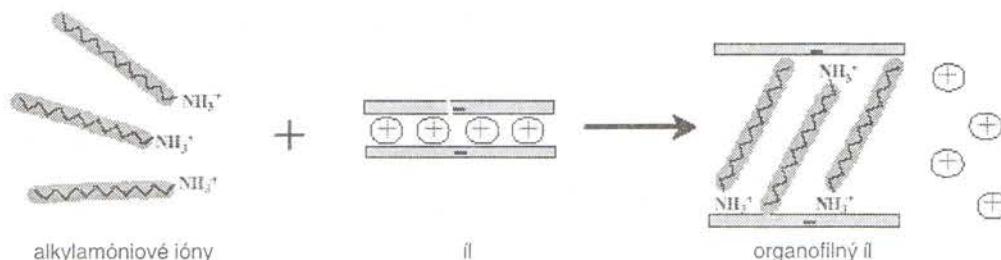
4.2 Alkylamóniové ióny

Široko používané alkylamóniové ióny sú založené na primárnom alkylamíne umiestnenom v kyslom prostredí. Ich základný vzorec je $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_3^+$, kde n je od 1 až po 18. Dĺžka ich reťazcov má silný vplyv na výslednú štruktúru polymérneho nanokompozitu. Lan a ostatný vo svojej práci [24] poukázali na prípad, kedy alkylamóniové ióny s reťazcom dlhším ako osem uhlíkových atómov spôsobili delamináciu nanoplnzitov a alkylamóniové ióny s kratším reťazcom spôsobili interkaláciu nanoplnzitov. S úspechom boli použité aj alkylamóniové ióny, ktoré boli založené na sekundárnom amíne [22, 23, 25].

Výhodou alkylamóniových iónov je to, že sú schopné veľmi ľahkej katiónovej výmeny za pomocí primárnych, sekundárnych, terciárnych a kvartérnych amóniových katiónových surftantov. V organosilikátoch tieto katióny znižujú povrchovú energiu anorganickej zložky a tak zvyšujú zmäčalivosť povrchu voči polymérnej matrice a zároveň zväčšujú priestor medzi vrstvičkami silikátu.

Proces katiónovej výmeny lineárnych alkylamóniových iónov je znázornený na obr. 4. V závislosti od hustoty náboja vo vrstve ílu, môžu alkylamóniové ióny vytvoriť rôzne štruktúry medzi vrstvami ílu [26] (jedno vrstvové, dvojvrstvové, pseudotrimolekulárne vrstvy a parafínový typ mono vrstvy).

V 30-tych rokoch minulého storočia výskumníci centrálnych laboratórií Toyota ako prví začali študovať PA6 nanokompozity. Prvý proces, ktorý sa uskutočnil na prípravu tohto nanokompozitu, bola katiónová výmena Na^+ iónov



Obr. 4 Proces kationovej výmeny medzi alkylamóniovými iónmi a kationmi na začiatku umiestnenými medzi vrstvami ilu.

nachádzajúcich sa v medzivrstvách smektického ilu MMT, pomocou ónium iónov a v príslušných kvartérnych amóniových soliach. Aj keď má PA6 polárne molekuly, sila dispergácie nanoplíniva závisí od jemnej rovnováhy medzi entalpickými podmienkami spôsobenými intermolekulárnymi interakciami a entropickými podmienkami. Tie sú ovplyvnené aj konfiguračnými zmenami v zložkách [27].

Pretože hlavnú úlohu v termodynamike vytvárania nano-konformácií zohráva povrchová modifikácia ilu, nie všetky kvartérne soli sú rovnako efektívne. V čl. [27] Fermeglia, Ferrone a Prati sa zaoberali viacerými druhmi kvartérnych amóniových solí a snažili sa odpovedať na otázku: ktoré zo skúmaných kvartérnych amóniových solí sú najefektívnejšie pre zlepšenie interakcií a zvýšenie medzifázovej energie (sily) medzi disperziou ilu a polyamidom.

V zjednodušenom modeli predpokladali, že všetky MMT vrstvičky (dočiňky) sú úplne rozdispergovane v polymérovej matrici PA6 a ich pridané množstvo je malé. Neexistujú žiadne vzájomné interakcie pochádzajúce z PA6 molekúl. Avšak molekuly PA6 vytvárajú interakcie s kvartérnou amóniovou soľou a pripútajú sa na jednu stranu MMT platničky. Ak predpokladali takto zjednodušený model, tak väzbovú energiu stanovili z celkovej potenciálnej energie podľa vzťahu:

$$E_{\text{Tot}} = E^{\text{MMT}} + E^{\text{Nyl-6}} + E^{\text{Kvart.}} + E^{\text{MMT/Nyl-6}} + E^{\text{MMT/Kvart.}} + E^{\text{Nyl-6/Kvart.}}$$

kde prvé tri veličiny reprezentujú energie MMT, PA6 a kvartérnej soli (pozostávajúcich z valenčných a neväzbových interakcií). Posledné tri členy sú interakcie medzi každými dvomi komponentmi (len neväzbové interakcie). Podľa definície väzbovej energie, má energia interakcií zápornú hodnotu k väzbovej.

Nasledovné vzťahy definujú väzbovú energiu medzi polymérnomou matricou (PA6) a MMT, medzi MMT a kvartérnou soľou a medzi polyamidom a kvartérnou soľou:

$$E^{\text{MMT/nyl-6}}_{\text{väz. energ.}} = -E^{\text{MMT/nyl-6}} = -(E^{\text{MMT}} + E^{\text{Nyl-6}} + E^{\text{MMT/nyl-6}})$$

$$E^{\text{MMT/kvart.}}_{\text{väz. energ.}} = -E^{\text{MMT/kvart.}} = -(E^{\text{MMT}} + E^{\text{kvart.}} + E^{\text{MMT/kvart.}})$$

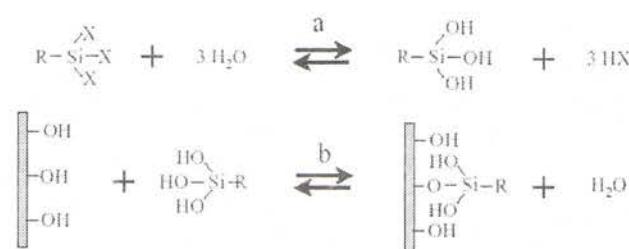
Ako uvádzajú autori vo svojom článku, vnútorné a interkalačné energie, ktoré patria k väzbovým energiam, boli počítané z rovnovážnej konformácie príslušných systémov. V tabuľke 1 sú získané výsledné hodnoty.

Z uvedenej tabuľky možno vidieť tri závislosti: väzbová energia medzi PA6 a kvartérnou soľou klesá takmer lineárne so stúpajúcim objemom molekúl kvartérnych solí; na druhej strane, s rastúcim objemom molekúl kvartérnych solí rastie $E^{\text{väz. energ.}}_{\text{väz. energ.}}$ a $E^{\text{MMT/kvart.}}_{\text{väz. energ.}}$, ale samozrejme v rôznych závislostiach.

Autori článku [16] zistili, že väzbová energia medzi polymérnomou matricou a jednotlivými vrstvičkami MMT klesá so zvyšujúcim sa objemom amóniovej kvartérnej soli použitej ako surfaktant-povrchové činidlo. A zároveň, obe väzbové energie medzi nylonom a amóniovou kvartérnou soľou a medzi kvartérnou soľou a MMT stúpajú s objemom aniónovej kvartérnej soli. Krátke alifatické ūzly boli viac efektívnejšie a prítomnosť polárnych skupín v kvartérnych soliach zohrávajú najväčší význam.

4.3 Silány

Silány sú schopné reagovať s hydroxylovými skupinami na povrchu alebo okrajoch vrstiev silikátov. Používali sa pri syntézach nenasýtených polyester-ľových nanokompozitov. Silánové kompatibilizačné činidlo patrí do skupiny organosilikátových monomérov, ktorých charakteristická skupina je



Obr. 5 Hydrolyza silánov (a) a možná reakcia silanolových skupín s hydroxylovými skupinami na anorganickom povrchu (b)

Tabuľka 1 Vypočítané väzbové energie, molekulové plochy (SA) a objem kvartérnych solí (V).

Chemický vzorec	Skratka	$E^{\text{MMT/nyl-6}}_{\text{väz. energ.}}$ (kJ/mol)	$E^{\text{Nyl-6/kvart.}}_{\text{väz. energ.}}$ (kJ/mol)	$E^{\text{MMT/kvart.}}_{\text{väz. energ.}}$ (kJ/mol)	SA (Å²)	V (Å³)
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})$	M_3C_6	903,42	379,68	1266,3	273,3	201,2
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})$	M_3C_{12}	442,26	506,1	1683,78	400,9	302,8
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$	$\text{M}_2(\text{C}_{18})_2$	34,524	698,04	2194,5	862,6	690,8
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	$\text{M}_2\text{C}_{18}\text{C}_2\text{OH}$	88,62	607,74	1974,42	556,2	429,4
$(\text{H}_3\text{C})\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$\text{MC}_{18}(\text{C}_2\text{OH})_2$	25,64	627,9	2068,92	584,0	455,3
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{12})\text{COOH}$	$\text{M}_3\text{C}_6\text{COOH}$	725,76	404,88	1447,74	296,3	226,7
$(\text{H}_3)\text{N}(\text{C}_{11}\text{H}_{22})\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}_{11}\text{COOH}$	500,22	469,98	1630,02	363,8	275,8

$R-SiX_3$, kde R je organická funkčná skupina pripojená na silikát v hydrolyticky stabilnom stave a X sú hydrolyzovateľné skupiny, ktoré sú pomocou hydrolyzy prevedené na silanolo-vé skupiny (obr. 5) [1]. Silánové činidlo je najprv hydrolyzou prevedené na reaktívnejší silanol (obr.5a), ktorý potom reaguje s hydroxylovými skupinami na povrchu anorganickej vrstvičky (obr. 5b). Ešte stále však nie je jasné či sú vytvárané oxano väzby alebo vodíkové väzby [28].

Silánové kompatibilizačné činidlo interaguje s „vnímavým“ anorganickým povrhom, vytvorením húževnatých spojení na medzivrstve. Tento „vnímavý“ anorganický povrch je charakterizovaný prítomnými hydroxylovými skupinami (OH) pripojenými najprv na kremík a hliník, čo je dôležité pre základné pripojenie k silárom. V ľle, sú hydroxylové skupiny schopné interagovať na povrchu vrstvy, ale taktiež čiastočne aj na ich okrajji [1].

4.4 Kompatibilizátory na báze kopolymérov

Podľa základnej definície sú kopolymery makromolekuly s lineárnu alebo rozvetvenou štruktúrou, zložené z dvoch alebo viacerých chemicky odlišných monomérnych jednotiek. Monomérne jednotky v kopolyméroch môžu byť usporiadane:

- v pravidelných blokoch – blokové kopolymery,
- nepravidelne – náhodné, štatistické kopolymery,
- pravidelným striedaním monomérnych jednotiek – alternujúce
- očkované kopolymery - monomérne jednotky alebo reťazce sú umiestnené na chrbtici základného retazca.

Autori článku [12] hovoria, že aj keď je MMT organicky modifikovaný alkylamóniom, zlepšenie kompatibility s PP matricou nenastáva okamžite. Tento jav je spôsobený prítomnosťou surfaktantov z povrchovej úpravy MMT, ktoré majú podobnú polaritu ako má PP. Zlepšenie interakcie medzi PP – MMT sa dá docieliť zavedením polárnych alebo polarizovateľných funkčných skupín na PP retazec. Do skupiny látok poskytujúcich vhodné funkčné skupiny, podporujúcich tvorbu nanokompozitov s obsahom alkylamóniom upraveným MMT patria p-metylstyrén, maleinanhydrid, styrén a styrén s obsahom hydroxylu; diblokový propylén-b-metylmetakrylát taktiež vytvára nanokompozit s MMT modifikovaným octadecylamóniovou soľou [29,30].

Oligomer PP sa modifikuje maleinanhydridom (MA) alebo hydroxylovými skupinami (OH) za vzniku kopolyméru PP. Následne sa zmieša s modifikovaným MMT oktadecilmóniovými skupinami a pri pôsobení silného šmykového napäcia v zmiešavacom zariadení vzniká tavenina základnej masy.

Štruktúra a vlastnosti výsledného kompozitného materiálu však veľmi závisia od podmienok zmiešavania, obsahu maleinanhydridu a dĺžky jeho retazca. Ak je retazec maleinanhydridu príliš dlhý spôsobí zvýšenie hustoty vzniknutej masy a zhorší sa tak zmiešavací proces [31–34].

Podakovanie. Tento článok vznikol za podpory grantovej agencie APVT (grant 20-010102) a VEGA (grant 12475/05).

Literatúra

- [1] X. Kornmann, LTU-LIC--99/41--SE / NR 1999:41
- [2] Z. Wang, T. Lan, T. J. Pinnavaia, Chem. Mater., 8, 2200–2204 (1996)
- [3] C. D. Munzy, B. D. Butler, H. J. M. Hanley, F. Tsvetkov, D. G. Pfeiffer, Materials Letters, 28, 379–384 (1996).
- [4] T. Lan, T. J. Pinnavaia, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 435, 79–84 (1996)
- [5] A. A. Damour, D. Salvetat, Ann. Chim. Phys. ser., 21, 376–383 (1847)
- [6] S. W. Bailey, Proc. 14th Nat. Conf., 1–23 (1966)
- [7] J. N. Hay, S J Shaw, A review of nanocomposites 2000, http://www.nano.org.uk/nanocomposites_review.pdf
- [8] X. Kornmann, Luleí, 2001, 162,[4]
- [9] U. Hoffman, K. Endell, D. Wilm, Z. Krist., 86, 340–348 (1933)
- [10] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet, Bull. Soc. Miner. Cristal., 74, 439–455 (1951)
- [11] G. Sides .L. Barden, Can. Geotech. J., 8, 391–399 (1971)
- [12] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., J. Mater. Res. 8, 1993, 1179–1183
- [13] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., J. Mater. Res. 8, 1993, 1174–1178
- [14] P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, , J. Appl. Polym. Sci. Part A, 33, 1047–1057 (1995)
- [15] R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis, Chem. Mater., 5, 1694–1696 (1993)
- [16] Vaia R.A., Giannelis E.P. Macromolecules 30, 1997, 7990–7999
- [17] John N Hay, Steve J Shaw, Europhysics News (2003) Vol. 34 No. 3,
- [18] <http://www.nasatech.com/Briefs/Dec03/LAR16216.html>, Langley Research Center, Hampton, Virginia
- [19] Brindly SW, Brown G, London, Mineralogical Society; 1925.
- [20] Aranda P, Ruiz-Hitzky E., Chem Mater 1992;4:1395–1403
- [21] Greenland DJ., J Colloid Sci 1963;18:647–664
- [22] Suprakas Sinha Ray*, Masami Okamoto, Prog. Polym. sci. 28 (2003) 1539–1641
- [23] Ying Liang, Scott Omachinski, Jason Logsdon, Jae Whan Cho, Tie Lan http://www.nanocor.com/tech_papers/antec2001.asp
- [24] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, J. Mater. Res. 6 (1993) 1185–1189
- [25] Morgan AB, Gilman JW, Kashiwagi T, Jackson CL. Fire Retardant Chemicals Association, 2000. p. 25–39
- [26] G. Lagaly, Solid State Ionics, 22, 43–51 (1986)
- [27] M Fermeglia, M Ferrone, S Prati, Theory, Modeling and Simulation of Nanoscale Systems II November 3–8, 2002
- [28] E. P. Plueddemann, Silane coupling agents, 2nd Ed., New York (1991)
- [29] Chung TC, Lu HL, Jankivul W., Polymer 1997;38:1495–502
- [30] Lu HL, Hong S, Chung TC., Macromolecules 1998;31: 2028–2034
- [31] Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 66, 1781–1785
- [32] Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. Macromolecules 1997, 30, 6333–6338
- [33] Hasegawa, N.; Kawasumi, M.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. J. Appl. Polym. Sci. 1998, 67, 87–92
- [34] Oya, A.; Kurokawa, Y.; Yasuda, H. J. Mater. Sci. 2000, 35, 1045–1050

Prestup tepla cez textilnú vrstvu

Murárová A., Murárová Z.*

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

*Univerzita J. A. Komenského, Lekárska fakulta, Špitálská 24, 81372 Bratislava, SK

Textílie sa používajú ako tepelne izolačné materiály pre technické a odevné aplikácie. V týchto súvislostiach sa v príspievku pojednáva o prestupe tepla cez textilné vrstvy prúdením, vedením, žiareniom a odparovaním vlhkosti. Prostredie, ktoré vytvára textilná vrstva pre prestup tepla nie je rovnaké pre všetky spôsoby. Zdôrazňuje sa význam makromorfologickej štruktúry textilnej vrstvy a elementárnych vláken na celkový prestup tepla, ako aj jednotlivé spôsoby prestupu tepla. Pre komplexné posudzovanie tepelne izolačných vlastností textilných materiálov sa odporúča hodnotiť všetky spôsoby prestupy tepla, ktoré sú v daných podmienkach zastúpené.

1. ÚVOD

Človek sa začal odievať na základe svojich prirodzených potrieb bez toho, aby poznal fyzikálne zákony o prestupe tepla a vlhkosti cez textilnú vrstvu. Napriek tomu v technických vedách sa využívali teoretické poznatky o prestupe tepla najskôr pri navrhovaní tepelne izolačných materiálov napríklad pre izoláciu budov, rôznych potrubí atď.

Dostupné informácie o hodnotení tepelne izolačných vlastností a prestupe tepla cez textilno-odevné materiály na teoretických základoch sú zhruba z polovice minulého storočia a odvodzovali sa od obecne platných fyzikálnych zákonov o teple [1, 2]. Vplyv zloženia textilných materiálov z vláken, makromorfologickej štruktúry elementárnych vláken a konštrukcie textílie na prestup tepla sa analyzovali iba veľmi málo. Až v ostatných dvoch desiatkach rokov minulého storočia v súvislosti s rozmachom nových textilno-odevných a technických materiálov sa začala venovať veľká pozornosť fyziologickým a komfortným vlastnostiam týchto materiálov, ktoré korešpondujú predovšetkým s prestupom tepla [3, 4, 5].

2. TEORETICKÁ ČASŤ

Prestup tepla cez textilnú vrstvu je závislý od mnohých jej charakteristík a podmienok v prostredí, pri ktorých k prestupu tepla dochádza. K hlavným charakteristikám textilnej vrstvy z hľadiska prestupu tepla patrí jej konštrukcia a makromorfologická štruktúra elementárnych vláken. V závislosti od týchto charakteristík sa zadržiava v textilnej vrstve vzduch, ktorý tvorí spolu s textilnými vláknami kompozitnú sústavu vlákna – vzduch. Takáto kompozitná sústava môže mať vynikajúce tepelne izolačné vlastnosti, [8, 9, 10].

Z teórie o šírení tepla všeobecne cez nejakú vrstvu sú známe tri základné spôsoby- prestup tepla vedením, prestup tepla prúdením a prestup tepla žiareniom. V súvislosti s fyziologiou odievania sa uvádzajú prestup tepla od povrchu kože potením a odparovaním vlhkosti. Pri potení má veľký význam prestup vlhkosti cez textilnú vrstvu, [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

V zmysle druhého termodynamického zákona sa teplo samovoľne šíri z miesta vyššej teploty na miesto nižšej teploty. V reálnych podmienkach sa vyskytujú všetky tri spôsoby prestupu tepla súčasne. Pokiaľ jeden zo spôsobov prestupov tepla značne prevažuje nad ďalšími, alebo niektorý zo spôsobov prestupu tepla je obmedzený, potom riešenie prechodu tepla v prostredí sa podstatne zjednodušuje, [18, 19, 20].

Prestup tepla vedením – kondukcia je prestup tepla na molekulovej a elektrónovej úrovni. Uskutočňuje sa postupným odovzdávaním kinetickej energie elektrónov a molekúl v dôsledku teplotného spádu v tuhej, kvapalnej a plynnej fáze. Prestup tepla vedením v zmysle kinetickej teórie o teple je dôsledok energetickej výmeny mikropohybom hmoty, [2, 18, 19].

Množstvo tepla, ktoré prejde ľubovoľnou izotermickou plochou za čas v dôsledku teplotného spádu vyjadruje Fourierov zákon:

$$Q_v = \lambda(t_1 - t_2)A\tau/h \quad (1)$$

kde Q_v – množstvo tepla vedením, [W], λ – tepelná vodivosť, [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$], $(t_1 - t_2)$ – teplotný spád na kontaktnom rozhraní, [$^{\circ}C$], A – plocha, [m^2], τ – čas, [h], h – hrúbka vrstvy, [m].

Hnacou silou podľa vzťahu (1) je rozdiel teplôt na oboch stranach textilnej vrstvy.

V plynnej fáze sa mení tepelná vodivosť s teplotou a tlakom. V tuhej a kvapalnej fáze možno v reálnych podmienkach závislosť od tlaku zanedbať.

Závislosť tepelnej vodivosti od teploty sa zistuje empiricky podľa vzťahu:

$$\lambda_t = \lambda_0(1 \pm At \pm Bt^2 \pm \dots) \quad (2)$$

kde λ_t – tepelná vodivosť pri teplote t $^{\circ}C$, [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$], λ_0 – tepelná vodivosť pri teplote 0 $^{\circ}C$, [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$], a A a B sú experimentálne konštandy.

Strednú hodnotu tepelnej vodivosti λ , [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] v rozsahu teplôt $t_1 > t_2$ v $^{\circ}C$ vyjadruje vzťah:

$$\lambda = \sum \lambda_t / (t_1 - t_2) \quad (3)$$

Plošný odpor vedenia tepla je funkciou tepelnej vodivosti a hrúbky vrstvy [m], cez ktorú sa teplo viedie a je vyjadrený vzťahom:

$$r = h/\lambda \quad (4)$$

kde r – plošný odpor vedenia tepla, [$W^{-1} \cdot K \cdot m^2$], h – hrúbka vrstvy, [m], λ – tepelná vodivosť, [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$].

Tepelná absorptivita je definovaná podľa vzťahu:

$$b = \sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c} \quad (5)$$

kde b – tepelná absorptivita, [$W \cdot m^{-2} \cdot s^{1/2} \cdot K^{-1}$], λ – tepelná vodi-

vost, [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], ρ – hustota prostredia, [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], c – merná tepelná kapacita, [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$].

Pre zložitú textilnú vrstvu zloženú z i-textilných jednoduchých vrstiev a i-vzduchových vrstiev možno vzťah (1) upraviť:

$$Q_v = (t_1 - t_2) \cdot A \cdot \tau / R \quad (6)$$

kde R – plošný odpor vedenia tepla cez zložitú textilnú vrstvu, [$\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$].

Vypočíta sa podľa vzťahu:

$$R = \sum (h_i / \lambda_i)_{\text{tex}} + \sum (h_i / \lambda_i)_{\text{vz}} \quad (7)$$

alebo

$$R = \sum (r_i)_{\text{tex}} + \sum (r_i)_{\text{vz}} \quad (8)$$

kde r_{tex} – plošný odpor vedenia tepla textilnej vrstvy, [$\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$], r_{vz} – plošný odpor vedenia tepla vzduchovej vrstvy, [$\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$].

V reálnych podmienkach, keď dochádza ku stláčaniu textilnej vrstvy namerané R a vypočítané podľa vzťahu (7) vykazuje diferenciu v závislosti od deformability textilného materiálu, kedy sa mení prostredie na prestop tepla vedením, [10, 21, 22, 23].

Prestup tepla prúdením – konvekcia je prestop tepla pri makropohybe častic v kvapalnej alebo plynnej fáze. Prestup tepla pri prúdení vyjadruje Newtonov zákon:

$$Q_p = \alpha \cdot A \cdot (t_1 - t_2) \quad (9)$$

kde Q_p – množstvo tepla prúdením, [W], α – koeficient výmeny tepla prúdením, [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$], $(t_1 - t_2)$ – teplotný spád, [$^\circ\text{C}$], A – plocha, [m^2].

Koeficient výmeny tepla vedením závisí od teploty a tlaku, tvaru povrchu a pohybu vzduchu. Pri pohybe vzduchu je výmena tepla prúdením intenzívnejšia. Konvekcia tepla na základe teplotného spádu sa nazýva prirodzená a konvekcia spôsobená vonkajším mechanickým premiešaním sa nazýva vynútená.

Súčasne s prestupom tepla prúdením vystupuje prestup tepla vedením. Naopak, pri prestupe tepla vedením nemusí vystupovať prestup tepla prúdením.

V textilných kompozitných materiáloch vlákno – vzduch je prirodzená konvekcia vo vzduchovom podiele výrazne potláčaná. Vlákna tvoria v textilnej vrstve bariéru pre pohyb vzduchu. Výmena tepla prúdením nastáva na povrchu textilnej vrstvy s vonkajším prostredím.

Stanovit koeficient prestupu tepla prúdením v nejakej sústave je zložité vzhľadom na počet premenných, ktoré ho ovplyvňujú. Na výpočet koeficiente prestupu tepla prúdením na povrchu kože navrhlo Büttner poloempirický vzťah [2]:

$$\alpha = 0,02(0,04 + 0,01v \cdot d \cdot p/p_0)0,54 \quad (10)$$

kde v – pohyb vzduchu, [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$], d – charakteristika povrchu tela, [m], p – tlak párov nad povrhom kože, [mbar], p_0 – normálny barometrický tlak, [mbar].

V kľudovom režime závisí a najmä od Δt . Ďalšie poloempirické vzťahy [2] vyjadrujú závislosť a od teploty, alebo rýchlosťi pohybu vzduchu:

$$\alpha = 3^{4/3}(t_1 - t_{vz}) \quad (11)$$

alebo

$$\alpha = 11,2\sqrt{v} \quad (12)$$

kde v – rýchlosť vzduchu, [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]. Vzťah (12) je platný pre $v = 0,2\text{--}5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Prestup tepla žiareniom – radiácia je prestup tepla usku-

točovaný elektromagnetickým žiareniom určitej vlnovej dĺžky. Podľa Planckovej teórie o vyžarovaní každého telesa vyžaruje teplo v oblasti vlnových dĺžok elektromagnetického spektra v medziach 280 nm až 1 mm. Všeobecne platí, že tepelné žiarenie dopadajúce na teleso sa čiastočne absorbuje, čiastočne odraží a čiastočne prepustí cez teleso. Zákon o zachovaní energie žiarenia má tvar:

$$E = E_a + E_r + E_t \quad (13)$$

kde E – dopadajúce žiarenie, [W], E_a – absorbované žiarenie, [W], E_r – odrazené žiarenie, [W], E_t – prepustené žiarenie, [W].

Tepelný tok žiarenia vyjadruje Stefan-Bolzmanov vzťah:

$$E = c \cdot (T/100)^4 \cdot A \quad (14)$$

kde E – tepelný tok žiarenia, [W], T – teplota žiariča, [$^\circ\text{K}$], c – súčinatel žiarenia skutočného telesa, [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$], A – plocha [m^2].

Hustotu žiarivého toku vyjadruje Lambertov zákon:

$$e = E/(4\pi R^2) \quad (15)$$

kde R – vzdialenosť od zdroja, [m].

Tepelným žiaričom môže byť ľubovoľný tepelný zdroj. Suchá pokožka človeka je za určitých podmienok ideálnym tepelným žiaričom. Žiarenie ľudskejho tela sa charakterizuje vlnovou dĺžkou $\lambda = 5\text{--}40 \mu\text{m}$ a koža pohlcuje IC s $\lambda = 3 \mu\text{m}$. Ak je teplota okolia nižšia ako teplota pokožky, potom tepelné žiarenie je negatívne a pokožka sa ochladzuje. Pozitívna výmena je vtedy, keď pokožka prijíma radiačné teplo z okolia, [2, 20, 24, 25].

Teplo vyžarované pokožkou sa využíva na hodnotenie tepelne izolačných vlastností textilnej vrstvy, [10, 26].

Prestup tepla radiáciou od povrchu kože cez textilnú vrstvu sa môže vyjadriť podobne ako prestup tepla kondukciou alebo konvekciou podľa Stefan-Bolzmanovho zákona:

$$Q_z = c \cdot A [(273 + t_1)/100]^4 - ((273 + t_2)/100)^4 \quad (16)$$

kde Q_z – množstvo tepla žiareniom, [W], c – koeficient žiarenia, [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$], t_1, t_2 – teploty žiariacich povrchov, [$^\circ\text{C}$], A – plocha, [m^2].

Hnacou silou podľa vzťahu (16) je rozdiel teplôt a ich štvrtá mocnina.

Pre suchú kožu sa uvádzia $c = 4,56$ a pre absolútne čierne teleso je $c_0 = 4,96$.

V súvislosti s interakciou koža – textília – klíma – fyzická práca človeka treba uvažovať pri komplexnom hodnotení pri prestupe tepla odvádzanie tepla od povrchu kože potením a transport potu cez textilnú vrstvu.

Množstvo Q_e , ktoré vydáva koža potením sa môže vyjadriť rovnicou:

$$Q_e = \alpha_e \cdot wA(p_k - p_{vz}) \quad (17)$$

kde Q_e – množstvo odparovaním potu, [W], α_e – koeficient prestupu tepla odparovaním potu, [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mbar}$], wA – plocha povrchu kože pokrytá potom, [m^2], p_k – parciálny tlak vodnej pary nad povrhom kože, [mbar], p_{vz} – parciálny tlak vodnej pary v okolitej vzduchu, [mbar].

Hnacou silou podľa vzťahu (17) je rozdiel parciálnych tlakov na oboch stranách textilnej vrstvy.

Celkové množstvo tepla, ktoré prejde od tepelného zdroja cez textilnú vrstvu do vonkajšieho prostredia je súčtom všetkých prestupov tepla:

$$Q_{\text{cel}} = Q_v + Q_p + Q_z \quad (18)$$

$$Q_{cel} = Q_v + Q_p + Q_z \quad (18)$$

kde Q_{cel} celkový prestop tepla, [W], Q_v – prestop tepla vedením, [W], Q_p – prestop tepla prúdením, [W], Q_z – prestop tepla žiareniom, [W].

V prípade textilnej vrstvy, ktorá izoluje kožu sa celkové množstvo tepla zväčší o podiel Q_e :

$$Q_{cel} = Q_v + Q_p + Q_z + Q_e \quad (19)$$

kde Q_e – množstvo tepla odparovaním potu, [W].

Pri hodnotení celkového prestopu tepla cez textilnú vrstvu nebudú všetky zložky zastúpené rovnakým podielom. Bude to závisieť od mnohých faktorov, ktorý zo spôsobov prestopu tepla bude prevažujúci, alebo potlačený.

Textilná vrstva, ktorá je nositeľom tepelne izolačných vlastností má významný vplyv na celkový prestop tepla. Je to predovšetkým makromorfologická štruktúra textilnej vrstvy a elementárnych vláken, ktoré sú v textilnej vrstve zastúpené [10, 26].

3. ZÁVER

Prostredie, ktoré vytvára textilná vrstva pre prestop prúdením, vedením, žiareniom, alebo odparovaním vlhkosti bude špecifické pre každý prestop tepla. Z týchto dôvodov sa vyžaduje pre komplexné posudzovanie prestopu tepla cez textilnú vrstvu vyhodnotiť všetky spôsoby prestopu tepla, ktoré sú v daných podmienkach zastúpené.

Podakovanie: Táto práca vznikla s podporou grantovej agentúry VEGA grant 1/2451/05.

Literatúra

- [1] Fokin K.F.: Strojiteľskaja teplotechnika. Izdatelstvo po strojiteľstvu i architektúre, Moskva 1954
- [2] Kolesnikov P.A.: Teplozaščitnyje svojstva odeždy. Legkaja industria, Moskva 1965
- [3] Mecheels J., Umbach K. H.: Melland Textilberichte 12, 1029–1031(1976)
- [4] Mecheels J.: Textilveredlung 21 (10) 323–330 (1986)
- [5] Weder M.: Textiveredlung 22 (10) 376–381 (1987)
- [6] Umbach K. H.: 3. Dresdner Textiltagung, 26–27. júna 1996, Dresden 1996
- [7] Umbach K. H.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria 2001
- [8] Murárová A., Jambrich M., Hodul P.: 53. Zjazd chemických spoločností, E-P53, 3.–6. 9. 2001, Banská Bystrica 2001
- [9] Weder M., Becker C.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria 2001
- [10] Murárová A., Jambrich M.: Profiled and Hollow Polyester Fibres in Composite Systems and Their Thermal Management. Tekstil (v tlači)
- [11] Mecheels J.: Körper -Klima- Kleidung. Berlin: Schiele und Schön 1998
- [12] Sponer S.: 40th International Man-Made Fibres Congress, Dornbirn, Austria 2001
- [13] Murárová A.: Physiology of Clothing I. Men's Thermal Regulation. Vlákna a textil 8 (1) 48–49 (2001)
- [14] Murárová A.: Physiology of Clothing II. Apparel as a Physiological System. Vlákna a textil 8 (1) 50–52 (2001)
- [15] Murárová A., Jambrich M., Murárová Z.: Physiology of Clothing III. Clothing Comfort. Vlákna a textil 8 (4) 279–283 (2001)
- [16] Murárová A., Murárová Z.: Physiology of Clothing IV. Ecohuman and Hygiene Properties of Textiles. Vlákna a textil 8 (4) 284–286 (2001)
- [17] Zippel E.: Prüfung humanökologischer Parameter an Textilien. In: XII. Tatranská konferencia o chemických vláknach – od výskumu po použitie, Svit 1994
- [18] Yoneda M., Kawabata S.: Analysis of Transient Heat Conduction in Textiles and Its Applications. Part II. J. of Textile Machinery Society of Japan 31,73–81 (1983)
- [19] Sazima M., Kmoniček V., Schneller J.: Teplo. SNTL Praha 1989
- [20] Drastich A.: Netelevizní zobrazovací systémy. Učebné texty VÚT v Brne, Brno 2001
- [21] Hes L.: Thermal Properties of Nonwovens. In: Congress Index 87, Geneva 1987
- [22] Hes L.: Effective Thermal Resistance of Fibrous Layers Used in Sleeping Bags. In : 5th International Conference TEXSCI 2003, Liberec 2003
- [23] Hes L., Balcaříková V.: Objective Evaluation of Thermal Efficiency of Protective Garments Containing PCM Particles. Vlákna a textil 9 (4) 149–154 (2002)
- [24] Termovízia. Seminár fi TMVSS, 26. február 2002, Dom techniky, Bratislava 2002
- [25] Zimniewska M., Michalak M., Krucińska I., Wiecek B.: The Physical Properties of the Surface of Apparel made from Flax and Polyester Fibres. In: 1st International Textile, Clothing and Desing Conference, Dubrovnik 2002, Croatia
- [26] Murárová A., Jambrich M., Krištofič M.: Selected Properties of Jersey Knitted Fabrics made of Cotton/PP Blend. Tekstil 49 (7) 377–381 (2000)

AKTIVÁCIA POVRCHOV POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV

Rusnák A., Murárová A., Ryba J.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej chémie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK, e-mail: andrej.rusnak@stuba.sk

1. ÚVOD

Povrchy polymérov sú fázové rozhrania medzi hmotou polyméra a vonkajším prostredím [1, 2]. Väčšina polymérnych materiálov má hydrofóbne povrhy. Neupravené polymérne povrhy majú často nepriaznivé vlastnosti pri adhézii, nanášaní farby, laminácií a roztieraní koloidných disperzií. Bolo vyvinuté veľké množstvo základných alokačných postupov v oblasti modifikácií polymérnych materiálov [3, 4].

Povrchové modifikácie sa uskutočňujú rôznymi technikami, ktoré zahŕňajú fyzikálne a chemické procesy. Fyzikálne procesy využívajú najmä radiačné a elektromagneticke žiarenie a plazmovú úpravu v plynnom prostredí. Chemické modifikácie používajú úpravy v mokrom prostredí, miešanie a natieranie materiálu. Optimálne je synergické pôsobenie fyzikálnych a chemických procesov [5, 6].

1. AKTIVÁCIA POVRCHOV PLAZMOU

Pri účinku pôsobenia plazmy na polymér sa porovnávala energia chemických väzieb v polyméri s energiou pôsobiacej plazmy [7]. Modifikácia polymérnych povrchov plazmovou úpravou spočíva v tvorbe aktívnych centier na povrchu polymérov (PP, PE, PTFE, PES). Úprava plazmom aplikovaná na vlákna je však málo efektívna najmä z ekonomickej hľadiska. Vhodnejšia je aplikácia na plošné textilné alebo fóliové útvary. Ganzar a kol. [8] modifikovali povrhy polysulfónových membrán očkováním kyseliny akrylovej za použitia plazmovej iniciácie. Použité boli tri metódy: očkovanie v roztoku, v parnej fáze a plazmová polymerizácia, kedy polymérne membrány boli umiestnené do polymerizačného reaktora. Porovnaním týchto troch metód zistili, že očkovanie kyseliny akrylovou v parnej fáze sa zdá byť najvhodnejšou metódou z hľadiska filtračných vlastností.

Morfologická transformácia izotaktického polypropylénu studeným plazmovým výbojom v dusíkovej atmosfére priniesla zmeny v povrchovej kryštalinité. Bol zistený vzťah medzi zmenami kryštalinity a plazmovej emisie. Počas povrchovej úpravy sa objavujú iba dva typy kryštalizácie, ktoré vyústia k zmene smektickej štruktúry na alfa modifikáciu a tak tiež amorfnej fázy na smektickú, pričom tieto efekty sú úmerné hrúbke opracovania [9].

Modifikácia PTFE fólií použitím CO₂ studenej plazmy generovanej mikrovlnným žiareniom priniesla efektívnu aktiváciu povrchu s výslednou zvýšenou penetračnou kapacitou [10, 11]. Štúdiom tohto povrchu sa zistilo, že morfológické zmeny nastali len v bodech, ale celková povrchová štruktúra sa výrazne nezmenila.

3. AKTIVÁCIA POVRCHOV PÔSOBENÍM UV ŽIARENIA

UV žiarenie je všeobecne využívané, ako iniciátor polymerizačných reakcií s radikálovým mechanizmom. Jednou z metód aplikácie UV žiarenia na úpravu povrchu polymérov

je postup, pri ktorom sú monomér a iniciátor v plynnej fáze spravidla za zníženého tlaku, alebo v prítomnosti inertného plynu. Tento typ úpravy povrchu je spomínaný pre rôzne systémy, napr. PE a PS. Tieto boli očkované kyselinou akrylovou za prítomnosti benzofenolu, ako iniciátora [12]. PTFE fólia bola očkovaná glycidyl metakrylátom a glycidylakrylátom za prítomnosti UV žiarenia [13]. Povrhy očkované glycidyl metakrylátom boli ďalej modifikované pre biomateriálové modifikácie [14]. Na takto upravené povrhy sa očkoval polyetylén glykol, ktorý mal za cieľ inhibovať adsorpciu bielkovín. Takto upravené povrhy slúžia napr. pri styku s krvou, a zabraňujú jej zrázaniu. Na zvýšenie adhézie PTFE s kovom sa použila UV žiareniom iniciovaná povrchová úprava pomocou kyseliny akrylovej, resp. akrylonitrilu, alebo 4-vinylpyridínu [15].

Na lamináciu polyetylénových filmov fotočkovacou metódou bol predstavený nový proces fyzikálnej aktivácie UV žiareniom, kde sa medzi dve polyetylénové fólie v spreji naniesol roztok monoméra s iniciátorom, ktorý bol následne iniciovaný UV žiareniom o vlnovej dĺžke , ktoré prechádzalo cez vrstvy fólií [16].

Metóda vákuového UV žiarenia sa využíva v kombinácii s pôsobením ozónu na zlepšenie povrchových vlastností polymérov PE a PP. Pri aplikácii tejto metódy na PE a PP sa zistilo, že ozón bez použitia UV žiarenia pôsobí menej efektívne, ako jeho kombinácia s UV žiareniom, pri ktorej sa dosahuje vyššia rýchlosť úpravy [17]. Pre povrchovú úpravu PE, PP, PES možno taktiež použiť kombináciu ozónu s plazmom. Táto metóda je spravidla dvojstupňovým procesom, kde v prvom kroku pôsobí na polymér dusíková plazma a následne v druhom kroku kombinácia ozónu s UV žiareniom, alebo korónovým výbojom. Ukázalo sa, že vyššia účinnosť takejto modifikácie je pre PE, ako pre PES [18].

Úprava kombináciou dusíkovej plazmy a korónového výboja vyústila k tvorbe NO₂ skupín. Na druhej strane kombinácia plazmy a ozónu poukazuje na zvýšenie koncentrácie karbonylových a karboxylových skupín na polymérnych povrchoch.

Pôsobením ozónu na izotaktický polypropylén dochádza k povrchovej oxidácií a následnej tvorbe peroxidov a hydroperoxidov [19]. Pri takejto úprave však dochádza k redukcii molekulovej hmotnosti, teda zníženiu polymerizačného stupňa, čo môže nepriaznivo ovplyvniť vlastnosti polyméru [20].

4. NANÁŠANIE TENKEJ VRSTVY NA POVRCH

Dostatočnú adhéziu medzi polymérmi povrchní a bielkovinami možno dosiahnuť aplikáciou chemických činidiel, ako sú glutýraldehyd, hexametylendioizokyanát, čo sa využíva pri nanášaní niektorých bielkovinových senzorov na polymérny nosič. Očkovanie cisteínu na polypyrolón nanesené Pt a Ti substráty sa vyšetrovalo s cieľom vyvinúť nové bioaktívne materiály pre kostné implantáty [21].

Polypyrolom nanesené kovové filmy sa ponorili do vodného roztoku cisteínu pri teplote a koncentrácií, ktoré sa optimálizovali pre daný proces nanášania polypeptidov. Zistilo sa, že cisteín sa viaže na povrch polypyrolu cez atóm síry. Poly-

pyrolom povrstvené PES vlákna boli chemicky modifikované v trojstupňovom procese. V prvom stupni sa povrch vláken aktivoval pomocou PCl_3 , na ktorý sa v ďalšom kroku očkoval 1-(3-hydroxypropyl) pyrol. Na koniec sa upravené vlákna ponorili do roztoku FeCl_3 a vystavili sa parám monoméra pyrolu na uskutočnenie sa povrchovej polymerizácie [22].

Na zlepšenie odolnosti voči poveternostným podmienkam polymérnych materiálov sa na polymérny substrát nanesla tenká vrstva benzofenónonu v dialkylátovom monomére. Funkčné akrylátové skupiny sa následne spolymerizovali. Nanesením fotocitlivých akrylátov sa dosiahne excellentná adhézia k náteru s foto-UV stabilizátorom, ako sú napr. HALS (tienené amíny) [23].

Na zvýšenie znášanlivosti hliníkovej fólie boli tieto povrstvené polyetylénoxidom a polyvinylpyrrolidinom. Tieto polyméry vykazujú vysokú povrchovú energiu [24].

5. METÓDY HODNOTENIA AKTIVOVANÝCH POVRCHOV

5.1 Atómová silová mikroskopia

Konformácia očkovaných reťazcov sa môže výrazne meniť s hustotou očkovania [25]. So zvyšujúcou sa hustotou očkovania sa hubovitá štruktúra povrchu mení na polymérnu kefkú vplyvom uvoľňovania sa reťazcov z povrchu polyméra. Hustotný profil segmentu, ako aj výška polymérnej kefky sa v súčasnosti študujú pomocou neutrónovej reflektometrie. Sily na povrchu polymérnej kefky sa priamo merajú pomocou atómovej silovej mikroskopie (AFM, atomic force microscopy) a prístrojmi na meranie povrchovej energie [26, 27]. AFM hodnotí parametre povrchovej drsnosti a ich distribúciu s presnosťou rádovo v desatinách nanometra vo forme trojrozmerného obrazu. Hodnotenie polymérnych povrchov sa uskutočňuje v rôznych prostrediaciach, v plynných ako aj v kvapalných médiach, čo má výhodu oproti vákuovým technikám ako je TEM, pri ktorej dochádza k poškodeniu povrchu polyméra vo vákuu [28, 29].

5.2 Uhol zmáčania

Jedna z najcitolivejších metód informujúca o správaní sa polymérneho povrchu je metóda merania uhla zmáčania. Zaznamenáva už veľkostné zmeny na povrchu s rozlišením niekoľkých desatín nanometra. Z merania tejto charakteristiky polymérov možno hodnotiť drsnosť, heterogenitu, ako aj transportné vlastnosti [30, 31]. Vela štúdií, ktoré sa venujú pôsobeniu uhla zmáčania hodnotia zmeny v ich povrchovej štruktúre [32].

Zmeny v povrchovej štruktúre, premiestňovanie sa segmentov a funkčných skupín na povrchu polymérov úzko súvisí s minimalizovaním medzifázového napäťia medzi systémom polymér – okolie. Tieto zmeny môžu hodnotiť niektoré dejey na povrchu polyméra (migrácia aditív z polyméra na povrch, z povrchu do okolia, z okolia na povrch a z povrchu do polyméra), reorientáciu segmentov, alebo bočných skupín [28]. Napr. povrchy hydrogélov vykazujú určitú mobilitu, ak hraničné povrchové vrstvy obsahujú veľké množstvo vody a tátu plní úlohu plastifikátora.

5.3 Antistatické vlastnosti

So spracovaním polymérov a textilných materiálov súvisí tvorba elektrostatických nábojov na povrchu polymérov. Skúmaním tvorby elektrostatického náboja pri trení a sledovaní vplyvu času trenia a vzdušnej vlhkosti sa zaoberá Chan a kol. [33]. Triboelektrický náboj na povrchu tonerov je ovplyvňovaný príďavkom aditív, ako sú silikáty a modifikované silikáty [34]. Z hľadiska označenia nosiča elektrického náboja pri jeho tvorbe je nejasné, či nosičom sú elektrón, ióny alebo oboje. Statický náboj sa vytvára na polyméroch, ktoré majú vysoký elektrický odpor pri kontakte s inými povrchmi, alebo pôsobením silného elektrického pola. Je často fažké potlačiť takéto náboje. Minimalizáciu náboja elektrostatického pola možno dosiahnuť zmenou povrchu polymérov na hydrofilné, alebo elektrovodivé. Povrchy polystyrénových a polymethylmetakrylátových práškov boli modifikované expozíciou v dusíkovej a kyslíkovej mikrovlnej plazme, následne sa hodnotili ich triboelektrické vlastnosti [35]. Modifikované polystyrénové povrchy vyzkazovali pozitívne zmeny po pôsobení dusíkovej plazmy. Zistilo sa, že dusíková plazma vytvorila na polystyrénovom povrchu amíny, zatiaľ čo na polymethylmetakrylátovom povrchu sa vytvorili amidy a imíny. Na druhej strane úprava kyslíkovou plazmou výstala k tvorbe hydroxilových a karbonylových skupín na polystyréne a polymethylmetakrylate.

Hodnotením vplyvu rôznych typov plynov (Ar , O_2 , CO_2 , NH_3) na plazmu modifikované polystyrénové povrchy sa zistilo, že na týchto povrchoch dochádzalo k tvorbe rôznych funkčných skupín: amino-, karbonyl-, karboxy-, peroxy- skupín, v závislosti od času pôsobenia, úpravy a druhu plynu.

Elektrovodivé polyméry, ako sú polyanilín, polypyrol, polylifén boli naviazané rôznom väzbou na rôzne polymérne substráty [36].

Povrchy polyolefínov možno chrániť antistatickými aditívami. Počas spracovania polyolefínových materiálov sa vytvárajú vodivostné siete vo vnútornej polymérnej matrice za účelom zníženia povrchového odporu, ako aj merného odporu polyméra [37].

5.4 Meranie adhézie medzi povrchmi

Ak sú dva chemicky identické gumové povrchy v blízkom kontakte, niektoré pohyblivé reťazce v medzifáze penetrujú do vnútra druhého polyméra, čo sa prejaví ako zvýšenie adhézie medzi nimi [38]. Tieto reťazce, ktoré prenikajú do matice gumeny sa nazývajú promotérmi adhézie. Rýchlosť prenikania reťazcov do vnútra gumeny závisí od ich povrchovej koncentrácie. Pri nízkych hustotách sa neprejavuje samovoľné prenikanie, zatiaľ čo pri vyšších hustotách sa každý promotér zúčastňuje dejá penetrácie [39].

6. ZÁVER

V článku sú hodnotené niektoré typy aktivácie povrchov polymérov a polymérnych materiálov, ktoré vedú k lepším úžitkovým vlastnostiam a väčším aplikáčnym možnostiam komerčných polymérov. Povrchové úpravy umožňujú synergické využitie vlastností polymérneho nosiča a povrchovej úpravy, čo sa môže prejaviť kvalitatívne novými povrchovými vlastnosťami.

Podakovanie: Tento príspevok vznikol za podpory grantov VEGA 1/2451/05 a APVT 20-010102

7. Literatúra

- [1] Elias, H.: An Introduction to Polymer Science, Weinheim, New

- York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, 1997
- [2] Moore, W. J.: Fyzikální chémie, SNTL, Praha 1979
- [3] Garbassi F., Morra M., Occhiello E.: Polymer surfaces. Chichester: Wiley, 1994
- [4] Chan C-M. Polymer surface modification and characterization. Munich, Germany: Hanser, 1994
- [5] Uyama Y., Kato K., Ikada Y.: Surface modification of polymers by grafting. *Adv. Polym. Sci.* 1998;137:1–39
- [6] Uyama Y., Ikada Y.: Lubrication polymer surfaces. Lancaster: Technomic Press; 1994
- [7] Nakamatsu K. J., Delgado-Aparicio V. L.: Modificación desuperficies de polímeros con plasma. *Revista Plásticos Modernos* 1997;74:262–268
- [8] Gancarz I., Pozniak G., Bryjak M., Frankiewicz A.: Modification of polysulfone membranes. 2. Plasma grafting and plasma polymerization of acrylic acid. *Acta Polym.* 1999;50: 317–326
- [9] Poncin-Epaillard F., Brosse JC., Falher T.: Cold plasmatreatment: surface or bulk modification of polymer films? *Macromolecules* 1997;30:4415–4420
- [10] Oehr C., Mueller M., Elkin B., Hegemann D., Vohrer U.: Plasmagrafting – a method to obtain monofunctional surfaces. *Surf. Coat. Technol.* 1999;116–119:25–35
- [11] Chen-Yang Y. W., Liao J. D., Kau J. Y., Huang J., Chang W. T.: Surface modifications of expanded poly(tetra-fluoroethylene) sheets assisted by CO₂ antenna coupling plasma. *Macromolecules* 2000;33:5638–43.
- [12] Allmer K., Hult A., Ranby B.: Surface modification of polymers. I. Vapor phase photografting with acrylic acid. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1988;26:2099–2111
- [13] Allmer K., Hult A., Ranby B.: Surface modification of polymers. II. Grafting with glycidyl acrylates and the reactions of the grafted surfaces with amines. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1989;27:1641–1652
- [14] Allmer K., Hilborn J., Larsson P. H., Hult A., Ranby B.: Surface modification of polymers. V. Biomaterial applications. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990;28:173–183
- [15] Goldblatt R. D., Park J., White R. C., Matienzo L. J., Huang S. J., Johnson J.: Photochemical surface modification of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* 1989;37: 335–347
- [16] Yang W. T., Ranby B.: Photoinitiation performance of some ketones in the LDPE–acrylic acid surface photografting system. *Eur. Polym. J.* 1999;35(8):1557–68
- [17] Walzak M. J., Flynn S., Foerch R., Hill J.M., Karbashewski E., Lin A., Strobel M.: UV and ozone treatment of polypropylene and poly(ethylene terephthalate). *J. Adhes. Sci. Technol.* 1995; 9(9):1229–1248
- [18] Foerch R., McIntyre N. S., Hunter D. H.: Modification of polymer surfaces by two-step plasma sensitized reactions. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990;28:803–809
- [19] Gatenholm P., Ashida T., Hoffman A. S.: Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. 1. Ozonation of microporous polypropylene. *J. Polym. Sci.* 1997;35(8): 1461–1467
- [20] Chráštová V., Borsig, E.: Makromolekulová chémia, STU, Bratislava 1996
- [21] deGiglio E., Sabbatini L., Zambonin P. G.: Development and analytical characterization of cysteine-grafted polypyrrole films electrosynthesized on Pt- and Ti-substrates as precursors of bioactive interfaces. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 1999;10(8): 845–858
- [22] Tessier D., Dao L. H., Zhang Z., King M. W., Guidoin R.: Polymerization and surface analysis of electrically conductive polypyrrole on surface-activated polyester fabrics for biomedical applications. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2000; 11(1):87–99
- [23] Decker C., Zahouily K.: Light-stabilization of polymeric materials by grafted UV-cured coatings. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998;36:2571–2580
- [24] Ewen K., Peter K., Hoecker H., Reichelt N., Raetzsch M.: Thermigration of polar additives in polyolefines. *Chem. Fibers Int.* 1998;48(5):383–384
- [25] Zhao B., Brittain W. J.: Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* 2000;25:677–710
- [26] Ivkov R., Butler P. D., Satija S. K., Fetters L. J.: Effect of solvent flow on a polymer brush: a neutron reflectivity study of the brush height and chain density profile. *Langmuir* 2001;17: 2999–3005
- [27] Satija S. K., Ivkov R., Butler P., Fetters L. J.: Neutron reflectivity of grafted polymer brushes under shear. *Polym. Prepr.* 1999; 40:86
- [28] Bustamante C., Rivetti C., Keller D. J.: Scanning force microscopy under aqueous solution. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 1997;7:709–716
- [29] Kato K., Bar G., Cantow H. J.: The interplay between surface micro-topography and -mechanics of type I collagen fibrils in air and aqueous media: an atomic force microscopy study. *Eur. Phys. J. E.* 2001;6:7–14
- [30] Good R. J. In: Good RJ, Stromberg RR, editors. *Surface and colloid science*, vol. 11. New York: Plenum Press; 1979
- [31] Andrade J. D., Smith L. M., Gregonis D. E.: The contact angle and interface energetics. In: Andrade JD, editor. *Surface and interfacial aspects of biomedical polymer*, vol. 1. New York: Plenum Press; 1985. p. 249–92
- [32] Tretinnikov O. N., Ikada Y.: Dynamic wetting and contact angle hysteresis of polymer surface studied with the modified Wilhelmy balance method. *Langmuir* 1994;10:1606–14
- [33] Chen Q., Chen W., Qian J., Zhang X., Chen Z.: The research on triboelectric beneficiation of ultrafine coal. *Proc. Annu. Int. Pittsburgh Coal Conf.* 1999;38–41
- [34] Veregin R. P. N., Tripp C. P., McDougall M. N. V., Osmond D.: The role of water in the triboelectric charging of alkylchlorosilane-treated silicas as toner surface additives. *J. Imaging Sci. Technol.* 1995;39(5):429–32
- [35] Kodama J., Foerch R., McIntyre N. S., Castle GSP: Effect of plasma treatment on the triboelectric properties of polymer powders. *J. Appl. Phys.* 1993; 74(6): 4026–4033
- [36] Shalaby S. W., Gregory R. V., Allan J. M.: Molecularly bonded inherently conductive polymers on substrates and shaped articles made from them. US patent 5,691,062; Nov 12, 1997
- [37] Grob M. C., Eisermann D.: Permanent antistatics: new developments for polyolefin applications. *Polyolefins XI Int. Conf.* 1999; 743–750
- [38] de Gennes PG. Interdigitation entre une brosse et un caoutchouc. *C R Acad. Sci. (Paris)* 1994;318:165–170 in French
- [39] Raphael E., de Gennes PG.: Rubber-rubber adhesion with connector molecules. *J. Phys. Chem.* 1992;96: 4002–4007

MODIFIKÁCIA POLYPROPYLÉNU S CIELOM FARBENIA PP VLÁKIEN KLASICKÝM POSTUPOM Z KÚPEĽA

3. Časť: Proces farbenia vlákien vytahovalom postupom – kinetika farbenia a difúzia farbiva

Bolhová E., Ujhelyiová A., Marcinčin A.

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

1. PROCES FARBENIA

Farbenie je dej, ktorý prebieha v heterogénnej sústave tvorenej dvoma fázami, kde jednu fázu tvorí vlákno a druhú roztok farbiva - farbiaci kúpeľ, v ktorom je vlákno ponorené. Napriek zdanlivej jednoduchosti prestupu farbiva z roztoku do vlákna je mechanizmus farbenia zložitý proces. Proces farbenia je rozdelený do niekoľkých fáz, ktoré sú navzájom prepojené:

- difúzia farbiva z farbiaceho kúpeľa k povrchu vlákna
- adsorpcia farbiva na povrchu vlákna
- difúzia farbiva z povrchu vlákna do jeho vnútra
- fixácia farbiva vo vlákne

Proces farbenia možno z chemického hľadiska považovať za kombináciu týchto fáz. Rýchlosť farbenia je najviac ovplyvnená najpomalším krokom, ktorým je za bežných podmienok difúzia farbiva do vnútra vlákna. Príčinou pomalej difúzie farbiva do vlákna je kompaktná štruktúra polymérneho vlákna, čo súvisí s nízkou hodnotou difúzneho koeficientu farbiva pri daných podmienkach farbenia [1].

Fick (1855), na základe Fourierovej teórie o vedení tepla, vypracoval kvalitatívny opis difúzie v izotropnom prostredí. Svoju teóriu založil na hypoteze, že rýchlosť transportu látky jednotkovým prierezom je úmerná koncentračnému gradientu kolmo na rez. Tok farbiva pri difúzii je závislý od:

- koncentračného gradientu,
- plochy, na ktorej k difúzii dochádza,
- difúzneho koeficientu, ktorý charakterizuje rýchlosť difúzie.

Túto situáciu vyjadruje prvy Fickov zákon, ktorý znie: difúzny tok častic je priamoúmerný gradientu koncentrácie.

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

Pre praktické použitie je potrebné stanoviť rýchlosť zmeny koncentrácie v danom bode a priestorovú zmenu koncentrácie v tomto bode [2].

K tomuto účelu možno z prvého Fickovho zákona odvodit druhý Fickov zákon, ktorý popisuje difúznu rovnica:

$$D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} = \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

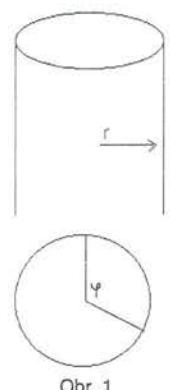
kde D je difúzny koeficient ($m^2 \cdot s^{-1}$), c koncentrácia farbiva, x je smer difúzie a t je čas.

V praxi na hodnotenie procesu difúzie farbiva pri farbení textilných materiálov z roztoku sa najčastejšie využíva Ficková rovnica v tvare:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 4 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi \cdot r^2}} \quad (3)$$

kde D je difúzny koeficient ($m^2 \cdot s^{-1}$), c_t koncentrácia farbiva v čase t, c_∞ koncentrácia farbiva v rovnovážnom stave, r je priemer vlákna, t čas farbenia.

Pokiaľ sa zanedbajú rôzne efekty, možno vlákno v ideálnom prípade považovať za nekonečný valec (obr. 1), pretože dĺžka reálneho vlákna (z) je o niekoľko radov väčšia než polomer jeho podstavy (r). Difúzia farbiva do vnútra vlákna prebieha len pláštom valca a difúzia podstavami je zanedbateľná. Za predpokladu, ak farbivo preniká do homogénnego nekonečného valca (vlákna) na všetkých miestach povrchu rovnomerne, potom koncentračný gradient difúzie farbiva v smere „z“ a uhle „φ“ je nulový, difúzia v smere „z“ („z“ je totožné s dĺžkou vlákna (l)) neprebieha.



Obr. 1

Modelovým predpokladom mnohých riešení je konštantný (priemerný) difúzny koeficient v smere „r“ pre ideálne vlákno, z čoho vyplýva, že usporiadanie z makromolekulových retazcov vo vlákne je prakticky nezávislé na vzdialnosti od osi vlákna. Priemerný difúzny koeficient rôznych vlákien v smere „r“ sa môže mierne odlišovať od koeficiente povrchovej vrstvy vlákna – tzv. skin [3]. Povrchová vrstva (skin) vlákna vzniká pri dlžení vlákien, keď je povrch vlákna pri dlžení vystavený výraznejšiemu pôsobeniu napäťia oproti vnútorným vrstvám. Za takýchto podmienok je možné upraviť 2. Fickov zákon v cylindrických súradničiach na jednoduchší tvar:

$$\frac{dC_r}{dt} = \frac{1}{r} \cdot \left[\frac{d}{dr} \left(r \cdot D \frac{dC_r}{dr} \right) \right] \quad (4)$$

C_r je koncentrácia farbiva vo vlákne ($mol \cdot g^{-1}$) ako funkcia vzdialenosť od osi vlákna (r), r je vzdialosť od osi vlákna (m), D je difúzny koeficient ($m^2 \cdot min^{-1}$), t je čas (min).

Okrem už uvedenej Fickovej rovnice (1) na hodnotenie procesu farbenia je môžne proces farbenia opísť matematickými rovnicami navrhnutými Vickerstaffom [4], Pattersonom a Sheldonom [5], Crankom [6] a inými. Difúzne rovnice popisujú difúziu farbiva do polyesterových vlákien a koncentráciu disperzných farbív v kúpeľi počas celého procesu farbenia.

Pre popis kinetiky izotermického farbenia vlákien cylindrického tvaru z nekonečného kúpeľa bola odvodnená Hillová rovnica [7]:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - 0,692 \left(e^{-\frac{-5,785Dt}{r^2}} + 0,190 e^{-\frac{-30,5Dt}{r^2}} + \dots \right) \quad (5)$$

kde c_t je (stredná) koncentrácia farbiva vo vlákne v čase t,

c_∞ je koncentrácia farbiva vo vlákne pri rovnovážnom stave farbenia, r je polomer vlákna a D je difúzny koeficient.

Vickerstaffova hyperbolická rovnica [4, 8] využívajúca Fickové zákony difúzie je tiež založená na predstave, že rýchlosť farbenia určuje difúzia farbiva do vlákna a uvádzá sa v tvare:

$$K \cdot t = (c_\infty - c_t)^{-1} - c_\infty^{-1} \quad (6)$$

kde K je rýchlosť konštanta, c_t je (stredná) koncentrácia farbiva vo vlákne v čase t , c_∞ je koncentrácia farbiva vo vlákne pri rovnovážnom stave farbenia.

Pri aplikácii Pattersonovej a Sheldonovej rovnice [5] na hodnotenie kinetiky farbenia disperzným farbivom Cegarra a Puente spozorovali po istom čase farbenia oneskorenie experimentálnych hodnôt za teoretickou krvkou [9]. Z kinetického hľadiska pre oneskorenie našli nasledovné vysvetlenie:

1. Farbenie je heterogénna reakcia spomalená chemickou reakciou a je možné ju vyjadriť rovnicou:

$$\frac{dC_t}{dt} = K \frac{f(C_t)}{C_t} \quad (7)$$

kde $f(C_t)$ je autokatalytický faktor, ktorý závisí na množstve adsorbovaného farbiva na vlákne.

2. Oneskorenie je výsledkom javu vratnej reakcie (desorpcie), ktorá počas kinetickej periody spôsobí dynamickú rovnováhu.

Vratná reakcia pri farbení vlákna – desorpcia je spôsobená existenciou koncentračného rozsahu, ktorý počas kinetickej periody spôsobuje len pohyb molekúl z roztoku na vlákno. Molekuly, ktoré sa pohybujú pri sledovanom procese spôsobujú zvýšenie aktivačnej energie systému. Z toho vyplýva, že molekuly nebudú zvýhodňovať preferovaný smer ale koncentračný spád. Koncentračný spád dáva informáciu o celkovom množstve molekúl pohybujúcich sa po menej vyfarbenej ploche. Na konci procesu farbenia, pri dosiahnutí rovnovážného stavu (množstvo molekúl, ktoré vstúpi do vlákna, je v rovnováhe s množstvom molekúl, ktoré ho opustí) ako aj predpokladu, že rýchlosť desorpcie V_d je možné vyjadriť rovnicou 1. poriadku, ktorá má priamy vplyv na koncentráciu farbiva, možno tento proces vyjadriť rovnicou:

$$\log(c_\infty^2 - c_t^2) = -\frac{2K}{2,3c_\infty^2} \cdot t + \log c_\infty^2 \quad (8)$$

kde c_t je koncentrácia farbiva na vlákne v čase t , c_∞ je koncentrácia farbiva na vlákne pri dosiahnutí rovnovážného stavu a t čas farbenia. Matematická rovnica (8) reprezentuje kinetiku heterogénej reakcie farbenia, ktorá je spomaľovaná chemickou reakciou a zahŕňa vplyv vratnej reakcie – desorpcie [9].

Na určenie koncentračného profilu farbiva vo vlákne pri farbení z konečného kúpeľa bola použitá Matanova metóda, na ktorú sa aplikovala Boltzmannova transformácia. Diferenciálna rovnica 1. poriadku bola prevedená na integrálny tvar:

$$D(c) = -\frac{2}{\left(\frac{dc}{d\eta}\right)_0^c} = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc}\right)_0^c \quad (9)$$

kde x je vzdialenosť sorbovaného farbiva od povrchu vlákna do stredu, $\eta = x/2(t)^{1/2}$ je Boltzmannova premenná. Táto metóda bola aplikovaná McGregorom, Petersenom a Ramachandranom na polymérne fólie. Bell s Carterom ju aplikovali na vlákna so súradnicami v cylindrickom tvaru [10].

2. METÓDY HODNOTENIA DIFÚZIE A SILY VYFARBENIA

Pre pochopenie procesu farbenia textilných materiálov je hlavnou prioritou stanoviť farebnosť textilného materiálu. PP vlákna sú dôležitým materiálom pre výrobu syntetických textilných materiálov. Modifikované PP vlákna sú okrem kyslých farbív farbitelne disperznými farbivami, ktoré majú veľmi nízku rozpustnosť vo vode, a preto sa aplikujú vo forme vodnej disperzie. Aplikácia farbiva je výsledkom niekoľkých rokov praxe a praktických experimentov.

Ako už bolo spomenuté, difúzia farbiva v hmote vlákna je považovaná za najpomalšiu etapu farbiaceho procesu a z toho dôvodu určuje rýchlosť farbenia. Preto existuje veľa prác [11–16], ktoré sú zamerané na hodnotenie difúzneho koeficienta pre difúziu farbiva vo vnútri polyméru (v hmote vlákna). Určenie difúzneho koeficienta si vyžaduje striktné určenie teoretických podmienok, ktoré však nie sú kompatibilné s reálnymi podmienkami farbenia v textilnom priemysle.

Väčšina štúdií o kinetike farbenia sa sústredí na výpočet difúzneho koeficienta namiesto toho, aby sa využilo mikroskopické meranie. Súvisí to s fažkostami pri príprave vzoriek vláken pre mikroskopické meranie, preto bolo meranie difúzneho koeficienta urobené na fólii. Pri meraní difúzneho koeficienta vláken na fólii sa nebrala do úvahy rozdielna morfológická štruktúra medzi vláknom a fóliou.

Konfokálna skenovacia laserová mikroskopia (CLMS) využíva na pochopenie penetrácie farbiva do samostatného vlákna (fibrily) priečne rezy farbených vláken. CLMS sa používa v biológii ako jedna z osvedčených metód. Popularita konfokálnej mikroskopie vychádza z jej schopnosti poskytovať jasné a ostré obrazy širokej škály preparátov pri rôznych veľkostiach zobrazenia. Konfokálne zobrazenie nepodáva skreslené informácie z hľadiska umiestnenia otvoru pred detektorom. Detegovanou oblasťou je iba oblasť preparátu, ktorá je v ohnísku. Konfokálna mikroskopia môže byť robená iba s bodovým osvetľovaním a bodovou detektívou, čo je dôležitá výhoda v porovnaní s laserovou skenovacou mikroskopiou [17]. Výhody pozitia CLMS metódy sú napr.:

- rýchlosť hodnotenia,
- nepoškodená povaha preparátu (v našom prípade vlákna),
- schopnosť určiť celkovú koncentráciu farbiva vo vlákne,
- vyhodnotiť distribúciu farbiva v priečnom reze vlákna.

Na štúdium agregácie disperzného farbiva v PET vláknach [12, 13, 23] a hodnotenia difúzie fluoresceínového farbiva do PA vláken [18] z roztoku bola použitá metóda CLMS. Pomocou metódy CLMS bola hodnotená penetrácia farbiva v PET vláknach počas celého procesu farbenia. Štúdium optického profilu vláken farbených klasickým postupom použitím CLMS poskytlo kvalitatívne hodnotenie difúzneho procesu. Veľké rozdiely boli touto metódou odhalené v difúznom správaní sa dvoch rozdielnych disperzných farbív. Antrachinónové farbivo penetrovalo do vlákna počas farbiaceho procesu pri oveľa výsnejších teplote ako benzodifuránové farbivo [12, 13].

Difúzia fluoresceínu (žlté kryštalické farbivo) do PA 66 vláken bola študovaná laserovou skenovacou konfokálnou mikroskopiou, ktorá umožnila získať trojrozmerný obraz s vysokou rozlišovacou schopnosťou priestorového rozdelenia farbiva vo vlákne pri rôznych časových dĺžkach farbenia. Integrácia v závislosti od distribúcie farbiva umožňuje zistiť celkové množstvo farbiva vo vlákne. Takto stanovené množstvo farbiva bolo porovnateľné s množstvom farbiva určeným pomocou UV-vis spektrofotometra po rozpustení vláken. Di-

fúzny koeficient pre fluoresceín určený CLMS má hodnotu $(6.9 \pm 1.0) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a použitím klasických metód mal difúzny koeficient hodnotu $(7.8 \pm 1.9) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [18].

Pre pochopenie procesu farbenia je dôležité okrem hodnotenia difúznych procesov aj hodnotenie koncentrácie farbiva na vlákne v rovnovážnom stave farbenia. Na meranie koncentrácie farbiva na PET vláknach farbených v nadkritickom CO_2 pri rôznych teplotách a tlaku bol použitý model rozpínavej kvapaliny za použitia prúdovej valcovej nádoby (flow-type cylindrical vessel) [19, 20]. Použitím tohto modelu za predpokladu, že obidve fázy sú miešateľné kvapaliny, je množstvo vytiahnutého farbiva na vlákno počítané z binárnych interakčných parametrov systémov oxid uhličitý (CO_2) – farbivo, CO_2 – PET a PET – farbivo. Vypočítaná koncentrácia farbiva na vlákne je porovnatelná s experimentálnymi hodnotami.

Na vyjadrenie distribúcie disperzného farbiva v nadkritickom CO_2 a PET fáze bol použitý termodynamický model tak, že sa porovnáva nadkritický stav CO_2 a PET vlákno v kvapalnej fáze. Štandardný rozpúšťací model doplnený Flory-Hugginsovou teóriou bol použitý na vyjadrenie aktivačných koeficientov v oboch fázach. Tie môžu byť odhadom určené pre binárne systémy pozostávajúce z CO_2 , farbiva a vlákna [21, 22].

Ďalšou vhodnou metódou na hodnotenie distribúcie farbiva vo vnútri vlákna je konfokálna Ramanova mikroskopia (Confocal Raman microscopy – CRM) [24, 25]. Ramanovo spektrum je zaznamenané ako funkcia hĺbky vo vnútri vzorky a z toho dôvodu môže byť hodnotený difúzny proces farbenia. Pri hodnotení distribúcie farbiva v priečnom reze PET vlákien farbených v nadkritickom stave CO_2 bolo zaznamenané, že koncentračný gradient disperzného farbiva zasahuje do hĺbky 45 μm .

Poďakovanie. Publikácia vznikla za podpory grantov APVT č. 20-010102, APVT 20-011404 a VEGA 1/2475/05

Literatúra

1. Peters, R., H.: *Textile Chemistry*, Vol. 3, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, s. 143–146.
2. Atkins, P., W: *Fyzikálna chémia 3*, STU, Bratislava, 1999, s. 32
3. Miličký, J.: Vplyv kopolymeru na strukturu a sorpcní chování poly-esterových vláken, VÚZ Dvůr Králové nad Labem, 1979
4. Vickerstaff, T.: *The Physical Chemistry of Dyeing*, London Oliver and Boyd, (for ICI), 1954
5. Patterson, D.; Sheldon, R., P.: *The Dyeing of Polyester Fibres with Disperse Dyes, Mechanism of the Process for Purified Dyes*, Trans. Faraday Soc., 55, 1959, s. 1254–1264
6. Crank, J.; Park, G., S.: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londyn and New York, 1968, Chapter 9
7. Hill, R: Proc. Roy. Soc., B 104 (1928–39)
8. Wang, P., Y.; Feng, MA, J.: *Dyes and Pigments*, 37, 2, 1998, s. 121–127
9. Cegarra, J.; Puente, P.: *Textile Research Journal*, may, 1976, s. 343–350
10. Worth, D., L.; White, J., L.: *Textile Research Journal*, 44, 1974, s. 483–489
11. Crank, J.; Park, G., S.: *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londyn and New York, 1968, Chapter 9
12. De Clerck, K.; Van Oostveldt, P.; Rahier, H.; Van Mele, B.; Westbroek, P.; Kiekens, P.: *Polymer*, 45, 2004, s. 4105–4112
13. De Clerck, K.; Rahier, H.; Van Mele, B.; Kiekens, P.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 2003, s. 105–114
14. Duffner, H.; Bach, E.; Cleve, E.; Schollmeyer, E.: *Textil Res. J.*, 70, 2000, s. 223–229
15. Xiaoyan, Y.; Otto, R., S.; Al-Duri, B.: *Chemical Engineering Journal*, 94, 2003, s. 199 – 209
16. Nakamura, T. a kol.: *Textile Research Journal*, 70, 2000, s. 961 – 968
17. <http://www.science.uwaterloo.ca/physics/research/confocal/intro.html>
18. Song, Y.; Srinivasarao, M.; Tonelli, A.; Balik, C., M.; McGregor, R.: *Macromolecules*, 33, 2000, s. 4478–4485
19. Min-Woo Park, Hyo-Kwang Bae: *Journal of Supercritical Fluids*, 22, 2002, s. 65–73
20. Chang, K., H.; Bae, H., K.; Shim, J., J.: *Kor. J. Chem. Eng.*, 13, 1996, s. 310.
21. Lee, W.; Min, J., M.; Bae, H., K.: *J. Ind. Eng. Chem. Data*, 44, 1999, s. 684
22. Lee, J., W.; Park, M., W.; Bae, H., K.: *Fluid Phase Equilibria*, 179, 2001, s. 387–394
23. De Clerck, K.; Van Oostveldt, P.; Rahier, H.; Van Mele, B.; Westbroek, P.; Kiekens, P.: *Polymer*, 46, 2005, s. 101–108
24. Fleming, O., S.; Kazarian, S., G.; Bach, E.; Schollmeyer, E.: *Polymer*, 46, 2005, s. 2943–2949
25. Kazarian, S., G.; Brantley, N., H.; Eckert, CH., A.: *Vibrational Spectroscopy*, 19, 1999, s. 277–283

NANOKOMPOZITY POLYAMIDOV

Krištofič M., Ryba J.

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

Nanokompozity nízko a vysoko molekulového PA6 a nízkomolekulového PA66 s organicky modifikovaným a nemodifikovaným silikátom boli prípravené extrudovaním oboch zložiek. Mechanické vlastnosti boli testované v teplotnom rozsahu 20–120°C. Zvýšenie modulu je podobné vo všetkých nanokompozitoch obsahujúcich organicky modifikovaný silikát. Pri izbovej teplote sa každé jedno hmotnostné % silikátu prejavilo približne 10% zvýšením modulu. PA66 nanokompozity vykazujú rovnaké zvýšenie modulu, ako PA6 nanokompozit. Nanokompozity s nemodifikovaným silikátom dávajú menšie zvýšenie modulu. Napätie na medzi klu tiež stúpa so stúpajúcou koncentráciou vrstevnatého silikátu. Nízkomolekulové PA6 a PA66 nanokompozity za izbovej teploty vykazujú krehký lom, zatiaľ čo vysokomolekulové PA6 nanokompozity sú húževnaté. So stúpajúcou teplotou sa všetky nanokompozity pri určitej teplote stávajú húževnaté [1].

Nanokompozity PA6/grafit boli pripravené pretavením zmesi PA6 s rôznymi druhami grafitu: prvotného (nemodifikovaného), expandovateľných a expandovaného. Pripravené nanokompozity boli charakterizované RTG rozptylom, termogravimetrickou analýzou, (cone) kalorimetriou a analýzou napäťovo-mechanickej krivky. Tvorba nanokompozitov sa preukázala disperziou grafitových vrstiev v polymérnej matrici na úrovni nm a disperzia závisí na úprave grafitu. Materiálové vlastnosti vzniknutých kompozitov sú úmerné v porovnaní s neplneným polymérom. Prejavuje sa najmä zlepšenie tepelnej stability bez významného zhoršenia mechanických vlastností [2].

Organicko-anorganické hybridné nanokompozity z PA66 a SiO₂ boli zosyntetizované sol-gel technikou pri teplote miestnosti. Anorganická fáza bola pripravená in situ hydrolyznou kondenzáciou kyslou katalyzou tetraetoxisilánu o rôznych koncentráciách v prítomnosti organickej fázy, rozpustené v kyseline mravčej. IC spektroskopia bola použitá na sledovanie vývoja mikroštruktúry SiO₂ fázy v PA66 matrici. Širokohľá röntgenový rozptyl (WAXS) ukázal, že kryštallinita PA66 fázy sa znižovala so zvýšujúcou sa koncentráciou SiO₂. Mikroskopia atómových sôr (AFM – atomic force microscopy) nanokompozitných filmov odhalila disperziu SiO₂ častic s rozmermi nanokompozitného filmu, tak ako aj z termogravimetrických analýz TGA. Dynamická mechanická analýza (DMA) ukázala významné zlepšenie (pamäťového modulu „storage modulu“) sledovaných hybridných nanokompozitov. Zvýšenie Youngovho modulu a pevnosti hybridných filmov bolo tiež pozorované so stúpajúcou koncentráciou SiO₂ poukazujúce na podstatné spevnenie PA66 matrice v prítomnosti nanočastic. Boli porovnané niektoré vlastnosti nanokompozitov PA66 + SiO₂ pripravené in situ a bežných kompozitov s použitím plniva (SiO₂) pripravené vyzrážaním z roztoku kyseliny mravčej [3].

Nanokompozity PA6 s 5% hm. viacstenových C nanotubíc boli študované, aby sa objasnila ich možnosť použitia ako ohňovzdorných polymérov. Boli použité metódy SEM, elektrická rezistivita a oscilačná šmyková reológia. Pyrolýza

bola sledovaná termickou analýzou. Správanie sa v ohni bolo sledované (cone) kolorimetriou cez LOI a UL 94 klasifikáciu. Zvyšok po zhorení je charakterizovaný pomocou SEM. Zvýšená viskozita taveniny nanokompozítov a charakter vláknitej siete nanoplniva sú prevládajúcim aspektom ovplyvňujúcim ohňovzdornosť [4].

PA6/í nanokompozitné vlákna boli pripravené zvláknovaním z taveniny. DSC merania ukázali, že prítomnosť ílu v PA6 indukuje kryštalizáciu PA6 v γ -forme, zvyšujúc teplotu kryštalizácie a znížujúc teplotu tavenia. Stanovením entalpie tavenia sa ukázalo, že obsah amorfnej časti je vyšší v plnených PA6 vláknach. Prístupnosť plnených vláken je teda zlepšená. Farbenie PA6 nano vláken disperznými farbivami je rýchlejšie ako v PA6 vláknach bez nanoaditíva, zatiaľ čo pri farbení kyslými a 2:1 kovokomplexnými farbivami je to napäť. V oboch prípadoch sa nanoš viaže na amino miesta a zabraňuje viazaniu kyslého a kovokomplexného farbiva [5].

Degradácia nanokompozitov PA6/í bola sledovaná ako funkcia obsahu ílu. Dobre dispergované nanokompozity polymér/ílu možno ľahko pripraviť jednoduchým zmesným pretavením PA6 a organicky modifikovaného ílu. Tento nanokompozit vykazuje veľké zníženie (60%) intenzity uvolňovania tepla v okolí piku merané (cone) kalorimetriou. Pri tepelnej degradácii PA6 a nanokompozit PA6/ílu nie sú významné rozdiely v uvolňovaných produktoch. Hlavný degradačný pochod v PA6 je aminolýza a/alebo acidolýza spojená s vývojom ϵ -kaprolaktámu. So stúpajúcim obsahom ílu sa množstvo uvoľneného ϵ -kaprolaktámu znižuje [6].

Malé množstvo úplne exfoliovaného nanokompozitu PA/komerčný organicky modifikovaný MMT bolo použité ako koncentrát pre prípravu nanokompozitu na báze exfoliovaného PA66. Prevládajúca zložka PA66 úplne premiešaná s PA6 veľmi neovlyvňuje interakcie medzi MMT a obklopujúcim polymérom tak ako úroveň exfoliacie MMT zvýšená po zmiešaní s PA6 a MMT. Dosiahnutá vysoká úroveň exfoliacie viedla k zvýšeniu modulu elasticity – 46% pri 5% hm. MMT a k vysoko tažným materiálom do obsahu 3% hm. MMT [7].

Zmes PA6/PP70/30 obsahujúca 4% organicky modifikovaného MMT bola kompatibilizovaná pomocou etylén-propylénového kaučuku očkovaného maleinanhydridom. Zmes bola pretavená v dvojsmekovom extrúderi a vytlačená. Pevnosť a tuhosť (neohyblosť) nanokompozitu PA6/PP bola podstatne zlepšená zavedením kompatibilizátora a získala sa jemnejšia disperzia PP fázy. V prítomnosti kompatibilizátora bol MMT dispergovaný homogénnejšie avšak prevažne v PA zložke zmesi. Použitie kompatibilizátora viedlo k tvorbe medzifázy medzi PA6 a PP (cez PA6 – očkovaný kaučuk) a k účinnej interkalácii/exfoliacii MMT [8].

Nanokompozity PP/PA6 boli pripravené interkaláciou z taveniny zmiešaním PP a PA spolu s organofilným MMT v prítomnosti kompatibilizátora – maleinanhydridom očkovaného PP. Bolo zistené, že rozličné poradie miešania má vplyv na dispergovačnosť MMT a samozhlukovacie štruktúry MMT sa objavili v PP i PA6 kompozitoch. Rovnako to má vplyv i na

kryštalickú štruktúru a vyššia rýchlosť chladenia spôsobuje zvýšený obsah γ -kryštalickej fázy. Tiež pri horení vykazuje neobvyklé chovanie [9].

Nehorľavý nanokompozit PA6/organicky modifikovaný MMT bez halogénov bol pripravený použitím hydroxidu hořčatného (HH) červeného fosforu (ČF) ako retardérov horenia a MMT ako synergická zložka cestou pretavenia zmesi. Mechanické a ohňovzdorné vlastnosti nanokompozitu sú lepšie a synergický efekt medzi MMT, hydroxidom hořčatným a červeným fosforem bol tiež preukázaný [10].

Nanokompozity PA 12/viacvrstvové C nanotrubičky a C vlákna boli pripravené pretavením v dvojsmekovom mikro-extrúdrere a následným zvláknením sa získali spevnené vlákna. Vlastnosti boli zlepšené a C nanotrubičky sa ukázali ako nukleačné zárodky pri pomalom chladení. V morfológii sa nezistili žiadne podstatné zmeny vzhľadom na typ aditív a jeho koncentráciu pri použitých podmienkach zvlákňovania. Experimentálne výsledky objasnili fakt, že vnútorná kvalita kryštalítov a priamosť nanotrubičiek sú významné faktory ovplyvňujúce stupeň spevnenia [11].

Koloidné časticie boehmitu boli zavedené do PA6 matrice in situ, pričom časticie neboli nijako povrchovo upravované. Obrázky TEM dokazovali, že časticie boli homogénne dispergované v polymére. DSC analýza ukazuje, že prítomnosť boehmitu ovplyvňuje kryštalizáciu PA a tvorba γ -štruktúry je uprednostnená pred α -štruktúrou. Úroveň modulu nielen pri najvyšších koncentráciách boehmitu môže byť vysvetlená znížením kryštalinity, čo ruší vplyv plniva [12].

Výsledky štúdia PA66 a nanokompozitu PA6/íl ukázali, že dokonalosť kryštalítov (na úrovni krátkych a dlhých štruktúr) je rôzna v závislosti od spôsobu tepelného spracovania a ich zmeny tvaru pre rôzne usporiadane štruktúry nie sú podobné. Pomalé tepelné ochladzovanie taveniny (pri $T = 180$ alebo 210°C) sa ukázalo ako najvhodnejšie z hľadiska vysokej kryštalinity a dokonalosti kryštalítov. Exfoliované nano šľové vrstvy vyvíjajú značný tlak na dokonalosť dlhých usporiadanych štruktúr, ale malý tlak na krátke usporiadane [13].

PPO – Polypropylénoxid/PA 50/50 hm. zmesné nanokompozity boli pripravené spracovaním zmesnej taveniny PPO, PA6 a organicky modifikovaného ílu a ich morfológia s rôznym obsahom ílu bola sledovaná (pomocou SEM, TEM, WAXS). V zmesi PPO/PA bez ílu je PPO dispergovaný na časticie priesmeru asi $4,2 \mu\text{m}$. Pridaním 2 % ílu sa dĺžka dispergovaných domén PPO podstatne znížila na $1,1 \mu\text{m}$. Zvýšením obsahu ílu na viac ako 5 % sa štruktúra kontinuálny/dispergovaný systém zmení na ko/kontinuálnu. TEM merania ukazujú, že všetok íl je dispergovaný len v PA6 fáze s vysokým stupňom exfoliácie a žiadnen íl nie je pozorovaný v PPO fáze. Je zrejmé, že dispergované šľové platičky hrajú dôležitú úlohu pri určovaní morfológie PPO/PA6 zmesi. Selektívne umiestnenie ílu v PA6 fáze mení viskozitný pomer PPO/PA6 [14].

Aglomeračné charakteristiky a termické vlastnosti PA6 a nanokompozitu PA6/íl boli porovnávané [15]. Rozdiely boli študované pomocou DSC, indexu toku taveniny a aglomeračnými experimentami lisovaním. Nano časticie zvyšujú viskozitu materiálu a jeho mechanické vlastnosti a spekané nanokompozitné prášky vykazovali nižšiu konečnú hustotu v porovnaní so štandardným polymérom.

Termické vlastnosti a horľavosť nanokompozitu PA6/íl (2 a 5 %hm.) boli sledované pre určenie ohňovzdornosti a mechanizmu zvýšenia nehorľavosti [16]. Nanočasticie sú v procese horenia vynášané vznikajúcimi bublinami na povrch vzorky, čím sa znižuje efektívne množstvo polyméru na povrchu. Dôležitým poznatkom je, že ani v jednej vzorke nanokompozitu sa nevytvára dostatočné množstvo ochrany

ných častic, tak aby pokryli úplne povrch vzorky.

Reologické chovanie sa a štruktúrne charakteristiky nanokompozitu PA6 a jeho štatistického kopolyméru (s čiastočne aromatickou štruktúrou) obsahujúcich 3 rôzne koncentrácie komerčného organicky modifikovaného MMT bolo sledované. Hybridné systémy boli pripravené laboratórnym dvojzávitkovým extrúderom. Reológia preukázala „pseudo-tuhé“ tokové chovanie sa pri vyššom ako 6% obsahu MMT. TEM analýza preukázala rovnomenú disperziu šľových čiastočiek na mikro-úrovni a dostatočnú úroveň exfoliácie ílu v nano-oblasti s prevládajúcou makroskopickou orientáciou vrstiev vzorky. Reologické merania tiež odhalili, že nanokompozity s kopolyamidovou matricou mali vyššiu afinitu k MMT ako PA6 homopolymér. Kopolyamid s čiastočne aromatickou štruktúrou má nižšiu teplotu tavenia a lepšie mechanické a bariérové vlastnosti v porovnaní s PA6. Zmesi PA6/kopolyamid/íl boli pretavené a zhodnotené a všetky vykazovali zmiešanú interkalovanú/exfoliovanú morfológiu a stupeň exfoliácie stúpal s obsahom ílu aj rýchlosťou extrúzie. Silikátová disperzia s nano rozmermi ovplyvňuje kryštalickú morfológiu kopolyamidovej matrice stabilizujúc γ -kryštalickú modifikáciu a dynamicko-mechanickú odpoved' hybridov, ktorých storage (E') i stratový (E'') modul sú podstatne vyššie ako tie, ktoré prislúchajú nemodifikovanej matrici [17].

Vplyv temperovania v tuhej fáze (190°C) a v tavenine (230 a 250°C) na polymorfizmus a termické vlastnosti PA6 a nanokompozitu PA6/vrstevnatý silikát bol sledovaný v závislosti od času temperovania. Pri temperovaní v tuhej fáze sa preukázalo podobné polymorfné chovanie sa PA6 i nanokompozitu PA6. Pri teplotách 230 a 250°C sa prejavili významné rozdiely v termických vlastnostiach a polymorfizme. Napr. v nanokompozite PA6 absolútne prevládá γ -modifikácia zatiaľ čo v PA6 je prevládajúca α -modifikácia. Navyše sa v nanokompozite PA6 objavil nový endotermický pík pri 235°C , čo môže byť spojené s tavením PA6 lamiel tvorených v prostredí obmedzovanom plochou nano-silikátu [18].

Vplyv typu polyamidu (PA6 a PA66) a teploty spracovania (240 a 270°C) na mechanické vlastnosti a morfológiu nanokompozitov uvedených polymérov bol študovaný [19]. Mechanické vlastnosti a morfológia nanokompozitov PA6 pri daných teplotách nevykazujú významné zmeny a nanokompozity PA6 majú lepšie mechanické vlastnosti ako nanokompozity PA66 a sú lepšie exfoliované ako nanokompozity PA66 vykazujúce zmes interkalovaných a exfoliovaných štruktúr pričom DSC merania ukázali vyšší obsah kryštalickej fázy vo vzorkách PA66. Izotermická TGA metóda ukazuje len 5% rozdiel v degradácii pri 240 a 270°C . Dĺžka a hrúbka častic je vyššia v nanokompozitech PA6.

Vplyv hrúbky vzorky 0,5; 0,75; 1 a 2mm na mechanické vlastnosti vstrekovaných vzoriek PA6 a nanokompozitu PA6 s obsahom 5% hm. vrstevnatého silikátu sa prejavuje najmä pri najhrubších vzorkách ako dôsledok rôznej štruktúry vnútorných vrstiev a povrchu [20]. Zvýšená hrúbka nanokompozitu PA6 vedie k zniženiu modulu pevnosti v ťahu a napäťia na medzi klzu.

Exfoliované nanokompozity PA66/MMT majú vyššiu termickú stabilitu a dobrú ohňovzdornosť [21]. Efekt katalytického rozkladu MMT a bariérový vplyv vrstevnatého silikátu sa prejavuje priamo pri izotermickom experimente oxidácie.

Termická degradácia PA6 a nanokompozitu PA6/íl bola študovaná pomocou TGA + FTIR. Počiatocná teplota degradácie nanokompozitu je o 12K vyššia ako u PA6 a to už pri 2,5% obsahu ílu a prakticky sa nemení ani pri vyššej (5; 7,5 a 10% hm.) koncentrácií ílu [22]. To zodpovedá morfolo-

gickému pozorovaniu, ktoré ukazuje optimálnu exfoliovanú štruktúru už pre nanokompozit s 2,5% hm. ľu a rozlíšiteľnou aglomeráciou vo vzorkách s vyšším obsahom ľu. Toto štúdium napovedá, že len exfoliované nanokompozity vykazujú zlepšenú termickú stabilitu. Aglomerované častice ľu podstatne neovplyvňujú termickú stabilitu polymérnej matrice.

Nanokompozit PA12/tetrasilic fluoromica (ME100) a PA12/fluoromica modifikovaná kvaterným stearyl ammonium chloridom (MAE) boli pripravené zmiešaním v tavenine a ich morfológia ako aj disperzia ľu bola skúmaná pomocou RTG rozptylu, SEM TEM a ďalšími metódami. Pre PA12/ME100 bola zistená prednostne interkalovaná štruktúra a pre PA12/MAE exfoliovaná do vysokého stupňa. Polymérne kryštality ležia kolmo k povrchu ľu. Pevnostné a únavové vlastnosti nanokompozitu PA12/MAE boli významne zlepšené v porovnaní s čistým PA12 už pri koncentráции 4% hm. ľu. Čažnosť pri pretrhnutí sa zvýšila zo 180 % pre PA12 na viac ako 500% pre nanokompozity PA12/MAE [23].

Nanokompozity PA6/organicky modifikovaný MMT boli pripravené pretavením zložiek v dvojzávitkovom extrúderi a izotermická a neizotermická kryštalizácia nanokompozitov bola študovaná [24], aby sa objasnilo ako koncentrácia ľu a stupeň exfoliacie ľlových platničiek vplýva na kinetiku kryštalizácie polyamidu. Veľmi nízke obsahy ľu spôsobujú dramatické zvýšenie kinetiky kryštalizácie. Naopak, zvýšenie koncentrácie ľu nad túto hranicu spomaľuje rýchlosť kryštalizácie. Pri PA6 rýchlosť kryštalizácie klesá so stúpajúcim molekulovou hmotnosťou, ale jej veľké zvýšenie v nanokompozitoch s vysokou molekulovou hmotnosťou polyamidu bolo pozorované. Tiež morfológia vonkajších a vnútorných oblastí vytláčaných vzoriek je rôzna. Vonkajšie vrstvy – pokožka obsahuje len γ -kryštality, vnútorné oblasti – jadro obsahuje α - aj γ -modifikáciu. Vyššia úroveň kryštalinity bolo pozorovaná v pokožke a nižšia v jadre nanokompozitov, čo je opak ako u čistého PA6.

Nanokompozity PA6 obsahujúce rôzne ľy kvarternizované alkylamóniom boli pripravené pretavením v dvojzávitkovom extrúderi. Bolo pozorované významné zniženie molekulovej hmotnosti PA6 matrice, z časti spôsobené reakciou medzi povrchovo aktívnu časťou organoľu a polyamidovým reťazcom. Stupeň degradácie závisí ako na type PA6, tak i na chemickej stavbe povrchovo aktívnej časti ľu. Pre daný ľu v nanokompozite tvorenom vysokomolekulovým PA6 dochádza k väčšej degradácii matrice ako pri tých, ktoré obsahujú nízkomolekulový PA6. Použitie antioxidantu znižilo stratu molekulovej hmotnosti – degradáciou, pretože za primárny mechanizmus degradácie sa považuje termooxidácia [25].

Zmesi PA6 nanokompozitu a kopolyméru etylén-vinylalkohol (EVOH) obsahujúceho asi 32 mol.% etylénu boli sledované. Meranie prieniku metanolu boli vyhodnotené vážkovou metódou zádrže. Nanokompozit PA6 vykazoval podstatne zniženú prieplustnosť v porovnaní s nemodifikovaným polymérom. Zmesi preukázali prieplustnosť, ktorá nebola lineárna so zložením zmesi. Nanoplivo v zmesiach obsahujúcich do 50% hm. EVOH zostali plne exfoliované, ale v zmesi so 75% hm. EVOH bola len malá alebo žiadna exfoliacia a zmes mala prieplustnosť nižšiu ako ktorákoľvek zložka. Elektrónovou mikroskopiou a RTG – analýzou bola preukázaná spätná exfoliacia častíc nanoplniva [26].

V podmienkach priemyselného vstrekovania in situ polymerizovaného PA6/MMT nanokompozitu sa prejavila významná degradácia PA6 spojená so štvornásobným zvýšením množstva vznikajúceho ϵ -kaprolaktámu a znižením molejovej hmotnosti, čo je pripisované rozštiepeniu amidických väzieb vodou uvolňovanou zo vzorky. Za podobných podmie-

nok spracovaný nemodifikovaný PA6 nevykazuje zniženie molejovej hmotnosti, aj keď bolo zaznamenané malé zvýšenie uvoľneného monoméru [27].

Nanokompozit PA6/PP (70/30) obsahujúci 4% organicky modifikovaného MMT bol pretavený a vystreknutý. Ako kompatibilizér bol použitý PP očkovaný maleinanhydridom (PP-g-MAH). Pevnosť a tuhosť nanokompozitu boli podstatne zlepšené v prítomnosti PP-g-MAH, čo bolo spôsobené synergickým efektom MMT a PP-g-MAH. Tento nanokompozit vykazoval homogénnu morfológiu podporujúcu zlepšenie znášanlivosti medzi PA6, PP a MMT. TEM a XRD metódy preukázali tvorbu interkalovaného a exfoliovaného nanokompozitu. Z experimentov vyplýva aj možná chemická interakcia medzi PA6, PP a organicky modifikovaným MMT a PP-g-MAH [28]. *Chov (200)*

Nanokompozity PA6/MMT/PP-g-MAH boli pripravené zmiešaním nanokompozitu PA6/MMT s PP-g-MAH. Nanokompozity PA6/MMT bez PP-g-MAH vykazujú určitú krehkosť. Nanokompozity s PP-g-MAH vykazujú podstatne zvýšenú vrubovú húževnatosť a zachovávajú si vyššiu tuhosť a pevnosť ako PA6. SEM pozorovania ukazujú stužujúcu PP-g-MAH fázu dispergovanú v nanokompozite matrici. Zvýšením obsahu PP-g-MAH sa zistilo zniženie sorpcie vody [29].

Chovanie sa nanokompozitu PA6/ľu pri neizotermickej kryštalizácii bolo študované metódami DSC a RTG rozptylom (XRD). DSC výsledky ukazujú, že silikátové vrstvy nano rozmerov v nanokompozitoch pôsobia ako účinné nukleačné činidlo a vplývajú na mechanizmus nukleácie a rast PA6 kryštalitov. Tiež odhalili neobyčajný jav, že stupeň kryštalinity nanokompozitov sa zvyšuje so zvyšujúcou sa rýchlosťou chladenia. XRD overila tento jav a ukázala, že prípadok silikátových vrstiev uprednostňuje tvorbu γ -kryštalickej modifikácie [30].

Nanokompozit PA66/ľu bol pripravený zmiešaním v tavenine, pričom ľu bol nový organofilný typ získaný spoločnou interkaláciou epoxidovej živice a kvarterného amónia do Na-MMT. Silikátové vrstvy boli homogénne dispergované a takmer úplne exfoliované v PA66 matrici. Zavedenie silikátových vrstiev indukuje tvorbu γ -fázy v nanokompozite pri teplote miestnosti a väčšie množstvo ľu môže zosilniť tento vplyv. Pridanie ľu tiež mení štruktúru α -kryštalickej fázy, zvyšuje rýchlosť kryštalizácie a má silný heterofázový nukleačný efekt na PA66 matricu. Znižená Brillova teplota prechodu tohto nanokompozitu môže byť pripísaná silnej interakcii medzi polyamidovými reťazcami a povrhom silikátových vrstiev [31].

Zavedenie nanočastic obsahujúcich kovy do polymérnej matrice je možné tepelným rozkladom kov obsahujúcich zlúčenín (typu MRn kde M = Cr, Mo, W, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu; R = CO, HCOO, CH₃COO, C₆H₅CH₂) v polymére (PE, PP, PTFE, PA, polyarylát, PC, PS, polyétery, polyfenylénoxid, siloxan) počas roztokového tavenia. Meranie rozmerov častíc (2–10 nm) a permanentné magnetické vlastnosti preukazujú skutočnosť, že materiál obsahuje nanočasticie [32].

Ionovýmennou reakciou rôznych organických amino solí na NaMMT bola pripravená séria organofilných ľov z rôznej štruktúrou a stupňom výmeny a ich vplyv na morfológiu a vlastnosti nanokompozitu PA6 bol sledovaný [33]. Každý organofilný ľu bol pretavený s vysokomolekulovým PA6 (VPA6), niektoré s nízkomolekulovým PA6 (NPA6) v dvojzávitkovom extrúderi. WAXS, TEM a napäťovo-deformačné chovanie boli skúmané. Boli zistené tri významné štruktúrne vplyvy aminoderivátov (AD) ovplyvňujúcich morfológiu a vlastnosti v prípade VPA6:

– zniženie počtu dlhých alkylových reťazcov z dvoch

- na jeden,
- použitie metyl- namiesto hydroxyethyl- skupín,
- použitie ekvivalentného množstva AD k MMT (oproti nadbytku)
- vedie k: – zvýšeniu stupňa exfoliácie silikátových platničiek
- zvýšenie modulu i napäťa na medzi klzu,
- zníženie ľažnosti pri pretrhnutí.

Nanokompozity z NPA6 vyzkazujú podobné závislosti, ale použitie akéhokoľvek AD vo VPA6 vyzkazuje vyšší stupeň exfoliácie platničiek a lepšie mechanické vlastnosti ako u nanokompozítov z NPA6, čo sa pripisuje vyššej viskozite taveniny a teda vyšším šmykovým napätiám počas spracovania taveniny [33].

Nanokompozit PA6/íl bol pripravený pretavením, mal exfoliovanú štruktúru, bol použitý pre prípravu vlákien a pletení a ich horľavosť bola sledovaná. Zistilo sa, že rýchlosť vývoja tepla je v nanokompozitných pleteninách nižšia o 40 %, čo predurčuje tento spôsob pre prípravu textílií so stabilitou voči praniu pri relatívne nízkej cene a zachovaní základných vlastností textílií [34].

Štúdiom nanokompozítov PA6/Si pripraveného in situ, (pričom kremíkové časticie mali rôzny priemer a ich koncentrácia sa tiež menila) sa zaoberala práca [35]. Morfológické merania ukázali, že prítomnosť častic nemá vplyv na kryštallickú fázu. Zavedenie plniva vedie k obvyklému spevneniu matrice (elastický modul) a zvýšenie závisí od rozdielu modulov medzi rôznymi prítomnými fázami, obsahu plniva a úrovne jeho dispergácie [35].

Nanokompozit PA12 a syntetického vrstevnatého silikátu bol pripravený vstrekováním. Najdôležitejším výsledkom štúdia morfológie (pomocou TEM) je, že hoci vrstevnatý silikát lokálne uložený v PA12 matrici je usporiadaný v rovinách rovnobežných so smerom vstrekovania, jemné lamely sú orientované v rovinách kolmých na smer vstrekovania ako následok nukleácie na fázovom rozhraní vrstevnatého silikátu a polymérnej matice. Dôsledkom tohto stavu je, že rovnováha húzevnatost/pevnosť/tuhosť je synergicky zlepšená [36].

Nanokompozity PA6/organofilný íl boli pripravené pretavením 3 typov PA6 s rôznu molekulovou hmotnosťou a s flom dvojzávitkovým extrúderom. Charakterizácia nanokompozítov bola vykonaná pomocou mechanických vlastností, TEM, WAXS a reologickými meraniami. Modul pevnosti a medza pružnosti stúpali so zvýšujúcou sa koncentráciou ílu, zatiaľ čo ľažnosť klesala. Rázová pevnosť (Izod) bola relatívne nezávislá od obsahu ílu v nanokompozite s vysokomolekulovým PA6, ale trochu klesala so stúpajúcim obsahom ílu v nanokompozite s nízkomolekulovým PA6. Všeobecne nanokompozity založené na vysokomolekulovom polyamide poskytovali vyššie vlastnosti majúc vyšší stupeň exfoliácie ílu, vyššiu tuhosť a medzu pružnosti a nepatrnu stratu ohybnosti v porovnaní s nanokompozítmi obsahujúcimi nízkomolekulový polyamid. Zmeny vo vlastnostiach 3 rôznych polyamidov sa vysvetľuje rozdielmi v reológii tavenín [37].

Vplyv procesu spracovania na vznik nanokompozítov je rovnako dôležitý ako chemická stránka (štruktúra ílu, spôsob jeho spracovania). Dvomi spôsobmi upravený MMT bol pridaný k PA6 a spracovaný 4 rôznymi typmi extrúdera s rôznym tvarom závitovky. Nanokompozity boli charakterizované RTG rozptylom, TEM a mechanickými testami a boli zistené závislosti stupňa dispergácie na čase zotrvenia v extrúdere a intenzite šmyku a bol predložený model delaminácie ílu v polymére v závislosti na šmyku a čase [38].

Kinetický model termickej degradácie nanokompozitu PA6/íl bol ziskaný štúdiom a porovnaním termo-oxidačnej

degradácie PA6 a nanokompozitu PA6/íl. Úloha kyslíka a samo-ochraňujúcich vrstiev je diskutovaná a vlastnosti týchto vrstiev sú porovnávané so zlepšenou ohňovzdornosťou predtým pripravených nanokompozítov PA6/íl [39].

Polymérne kompozity pozostávajúce z tuhého poly(p-benzomídu) -PBA a ohybného kopolymeru – poly(vinylchlorid-co-vinylacetát-co-2-hydroxypropylacetát) – PVVH boli pripravené dvojstupňovou metódou zmiešaním zosyntetizovanej disperzie PBA v N, N'-dimetylacetamide (DMAc) s roztokom PVVH v DMAc a vyzrážaním v metanole. SEM ukázala prítomnosť rovnomerne dispergovaných PBA častic s rozmermi 50 a 70 nm. Medza pružnosť, pevnosť a Yongov modul sa zvýšili 2-3x, pričom ľažnosť klesla keď obsah PBA stúpal v intervale 0-25% hm. V tomto intervale koncentrácií bola pozorovaná v kompozite len jedna teplota sklovitenia T_g , ktorá stúpala so stúpajúcou koncentráciou PBA počas prvého ohrevu. V druhom ohreve bola preukázaná už len T_g teplota pre PVVH. Chemická odolnosť kompozitu PBA/PVVH bola podstatne zlepšená oproti PVVH. Takéto chovanie kompozitu je spôsobené silnými väzbami medzi PBA a PVVH, ktoré fungujú ako fyzikálne sieťovadlo [40].

V práci [41] sa poukazuje na vplyv modifikácie prvotného silikátu. Laciý bentonitový íl bol prečistený a modifikovaný rôznym spôsobom oktadecylamínom. Vlastnosti nanokompozítov ako aj funkcia povahy ílu, obsahu tuhej fázy počas modifikácie a nadbytku povrchovo aktívnej látky boli analyzované, pričom posledný aspekt je jeden z podstatných parametrov, ktorý musí byť zobrať do úvahy.

Zhodnotenie tejto rešerše viedie k niektorým všeobecnejším záverom:

1. V nanokompozitoch vznikajú silné interakcie medzi polyamidovými retazcami a povrchom silikátových vrstiev.
2. Zvýšená koncentrácia ílu nad určitú hranicu nepôsobí pozitívne.
3. Platničky ílu majú dôležitú úlohu pri určení morfológie najmä zložky v ktorej sú dispergované. Nanoauditívom je podstatne ovplyvnený proces kryštalizácie. Do určitej koncentrácie nanoauditívum zvyšuje rýchlosť kryštalizácie, môže pôsobiť ako nukleačné činidlo, ovplyvňuje vznik určitej kryštalickej štruktúry, kvalitu kryštalitov i celkový obsah kryštalickej fázy.
4. Na vlastnosti nanokompozitu má vplyv nielen typ a koncentrácia ílu, ale aj spôsob spracovania (teplota, čas zádrže, poradie miešania vzoriek, hrúbka vzorky) a použité zariadenie.
5. Kompatibilizácia zložiek systému môže pozitívne ovplyvniť vlastnosti.
6. Polymér s vyššou molovou hmotnosťou zvýrazňuje vlastnosti nanokompozitu, čo je spôsobené vyššou viskozitou taveniny (väčšími strižnými silami).
7. (Len) exfoliované nanokompozity majú vyššiu termickú stabilitu a dobrú ohňovzdornosť. Za určitých podmienok sa prejaví zvýšená termická degradácia.
8. Kopolyamidy môžu mať vyššiu afinitu k MMT v porovnaní s homopolymérom PA6.
9. DSC merania ukázali výskyt píku i nad teplotou tavenia polyméru, čo je (pravdepodobne) prejavom existencie zmesných štruktúr (PA6 lamely v styku s plochou nanosilikátu).
10. Pre spevnenie matrice možno okrem nanoauditíva použiť aj iné aditíva napr. C-vlákná, polyaramidy, nanotrubičky.
11. Nanoauditíva môžu zlepšiť vyfarbiteľnosť nanokompozitných PA vlákien disperznými farbivami (nie však kyslými a 2:1 kovokomplexnými farbivami).

Literatúra

1. Vlasveld, D.P.N., et al., A comparison of the temperature dependence of the modulus, yield stress and ductility of nanocomposites based on high and low MW PA6 and PA66. *Polymer*, 2005. 46(10): p. 3452–3461.
2. Uhl, F.M., et al., Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 89(1): p. 70–84.
3. Sengupta, R., et al., Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties. *Polymer*, 2005. 46(10): p. 3343–3354.
4. Schartel, B., et al., Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2005. 41(5): p. 1061–1070.
5. Razafimahela, L., et al., Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA6 nanocomposite fibers. *Dyes and Pigments*, 2005. 66(1): p. 55–60.
6. Jang, B.N. and C.A. Wilkie, The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 2005. 46(10): p. 3264–3274.
7. Gonzalez, I., J.I. Eguiazabal, and J. Nazabal, Exfoliated PA6,6 nanocomposites by modification with PA6. *Polymer*, 2005. 46(9): p. 2978–2985.
8. Chow, W.S., et al., Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2005. 41(4): p. 687–696.
9. Tang, Y., et al., Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(15): p. 5317–5326.
10. Song, L., et al., Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite. *Polymer Degrad. and Stability*, 2004. 86(3): p. 535–540.
11. Sandler, J.K.W., et al., A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. *Polymer*, 2004. 45(6): p. 2001–2015.
12. Ozdilek, C., et al., Preparation and properties of polyamide-6-boehmite nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(15): p. 5207–5214.
13. Lu, Y., et al., Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide 66 and polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(26): p. 8999–9009.
14. Li, Y. and H. Shimizu, Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(22): p. 7381–7388.
15. Kim, J. and T.S. Creasy, Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite. *Polymer Testing*, 2004. 23(6): p. 629–636.
16. Kashiwagi, T., et al., Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(3): p. 881–891.
17. Incarnato, L., et al., Preparation and characterization of new melt compounded copolyamide nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(16): p. 4625–4634.
18. Hu, X. and X. Zhao, Effects of annealing (solid and melt) on the time evolution of polymorphic structure of PA6/silicate nanocomposites. *Polymer*, 2004. 45(11): p. 3819–3825.
19. Chavarria, F. and D.R. Paul, Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66. *Polymer*, 2004. 45(25): p. 8501–8515.
20. Uribe-Arocha, P., et al., Effect of sample thickness on the mechanical properties of injection-molded polyamide-6 and polyamide-6 clay nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(8): p. 2441–2446.
21. Qin, H., et al., Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(24): p. 7533–7538.
22. Pramoda, K.P., et al., Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 81(1): p. 47–56.
23. McNally, T., et al., Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending. *Polymer*, 2003. 44(9): p. 2761–2772.
24. Fornes, T.D. and D.R. Paul, Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(14): p. 3945–3961.
25. Fornes, T.D., P.J. Yoon, and D.R. Paul, Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(24): p. 7545–7556.
26. Ellis, T.S., Reverse exfoliation in a polymer nanocomposite by blending with a miscible polymer. *Polymer*, 2003. 44(21): p. 6443–6448.
27. Davis, R.D., J.W. Gilman, and D.L. VanderHart, Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 79(1): p. 111–121.
28. Chow, W.S., et al., Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, 2003. 44(24): p. 7427–7440.
29. Liu, X., et al., Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys. *Polymer*, 2001. 42(19): p. 8235–8239.
30. Liu, X. and Q. Wu, Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2002. 38(7): p. 1383–1389.
31. Liu, X., Q. Wu, and L.A. Berglund, Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites. *Polymer*, 2002. 43(18): p. 4967–4972.
32. Gubin, S.P., Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices: preparation, structure, and properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002. 202(2–3): p. 155–163.
33. Fornes, T.D., et al., Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer*, 2002. 43(22): p. 5915–5933.
34. Bourbigot, S., E. Devaux, and X. Flambard, Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 75(2): p. 397–402.
35. Reynaud, E., et al., Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, 2001. 42(21): p. 8759–8768.
36. Kim, G.-M., et al., Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(3): p. 1095–1100.
37. Fornes, T.D., et al., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 2001. 42(25): p. 09929–09940.
38. Dennis, H.R., et al., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(23): p. 9513–9522.
39. Dabrowski, F., et al., Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*, 2000. 36(2): p. 273–284.
40. Ruckenstein, E. and Y. Yuan, Nanocomposites of rigid polyamide dispersed in flexible vinyl polymer. *Polymer*, 1997. 38(15): p. 3855–3860.
41. Garcia-Lopez, D., et al., Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*. In Press, Corrected Proof.

**SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC
obhájených na Katedre vlákien a textilu,
Fakulty chemickej a potravinárskej technológie
v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2004/2005**

**Štúdium fázovej štruktúry zmesných vlákien na
báze polypropylénu a polyesteru**

Diplomantka: **Bc. Andrejková Alexandra**
 Vedúci dipl. práce: **Prof. Ing. Anton Marcinčin, PhD.**
 Konzultantka: **Ing. Marcela Hricová**
 Recenzent: **Ing. Konštantin Marcinčin**

V diplomovej práci sa študovala príprava PP/PET zmesných vlákien s minoritným obsahom PES zložky „koncentrátovým“ dvojstupňovým postupom.

Polymérne aditívum – koncentrát predstavoval preddispergované zmesi polymérov PP, PET a PTT, ktoré sa použili na modifikáciu PP a prípravu zmesných PP/PES vlákien.

Spracovateľnosť zložiek a polymérnych zmesí sa hodnotili na základe merania reologických vlastností.

V práci sa ďalej študovala fázová štruktúra zmesných PP/PES vlákien mikroskopicky a mechanicko-fyzikálne vlastnosti. Pre hodnotenie technologickej miešateľnosti polymérnych zložiek v extrúderi a pri zvlákňovaní sa aplikovali nepriame metódy stanovenia vonkajšej a vnútornej nerovnomernosti vlákien na základe variačných koeficientov pevnosti a prieberu vlákien.

Výsledkom experimentálnej práce je rozpracovanie metódy mikroskopického stanovenia veľkosti a tvaru dispergovaných PES častíc v matrici PP vlákna a základné vzťahy medzi nerovnomernosťou zmesných vlákien a reologickými vlastnosťami zložiek.

**The study of the phase structure
of polypropylene/polyester blend fibers**

In the diploma work the preparation of a PP/PES blend fibers (PES = PTT + PET), with less of the PES component using "concentrated" two step process, was studied. The polymeric additive – a "concentrate" was represented by a pre dispersed polymer blend of PP, PET and PTT, which was used for the modification of PP and for preparation of the PP/PES blend fibers. Processing of the polymer components and blends was investigated on the basis of the measurement of their rheological properties. Further, the phase structure using a microscopic method and the mechanical–physical properties of the blend fibers were evaluated. The methods for both the internal and external unevenness as expressed by the coefficient of the variation of the tenacity and diameter of the fibers were used for estimation of the technological miscibility of the polymer components before spinning.

**Štúdium geometrickej a štruktúrnej
nerovnomernosti polypropylénových
nanokompozitných vlákien**

Diplomantka: **Bc. Andrea Augustínová**

Vedúci dipl. práce: **Prof. Ing. Eberhard Borsig, DrSc.**
 Konzultantka: **Ing. Ľubica Fleischmannová**
 Recenzent: **Ing. Igor Krupa, PhD.**

Polypropylén (PP) reprezentuje hlavnú skupinu vláknotvorých polymérov pre polyolefínové vlákna. Vzhľadom k jeho nízkej cene, nízkej hustote, vysokej termickej stabilité a odolnosti voči korózii sa používa v širokom rozsahu aplikácií.

V tejto práci sa študoval vplyv dvoch aditív – organofilné silikátové plnivo Nanofil a izotaktický polypropylén očkovany maleínanhydridom ako kompatibilizátor na vonkajšiu – geometrickú a vnútornú – štruktúru nerovnomernosť iPP nanokompozitných vlákien.

Pomer plniva Nanofil a kompatibilizátora iPP-g-MA bol konštantný 1 : 2,8 pri obsahu plniva Nanofil 0%, 1,0%, 2,0%, 3,0% a 4,0%. Na porovnanie sa pripravili ďalšie dve vzorky s pomerom Nanofil/iPP-g-MA – 1 : 5,8 a obsahom plniva 1,0% a 3,0%.

V porovnaní s nemodifikovaným polypropylénom, iPP silikátové nanokompozity mali zlepšené mechanické vlastnosti pri všetkých dlžiacich pomeroch. Najvyššia pevnosť sa získala u vzorky s obsahom 1,0% plniva Nanofil a 2,8% kompatibilizátora iPP-g-MA.

Vnútorná nerovnomernosť modifikovaných vlákien sa hodnotila variačným koeficientom pre pevnosť VK_d , hodnotami modulov pružnosti ako aj elastickou deformáciou vlákien. Nanokompozitné vlákna s dlžiacim pomerom I = 4 vykazovali vyššie hodnoty modulov a pokles elastickej deformácie pri teplote 20 °C v porovnaní s neplnenými iPP vláknami. To znamená, že aplikácia Nanofilu má pozitívny efekt na rovnomernosť vnútornej štruktúry.

Vonkajšia nerovnomernosť vlákien sa hodnotila pomocou variačných koeficientov pre priemery vlákien VK_d . Pridanie Nanofilu do polypropylénovej matrice spôsobilo zväčšenie geometrickej nerovnomernosti nanokompozitných vlákien. Avšak, značný pokles vonkajšej nerovnomernosti sa zistil u vlákien s najvyšším obsahom iPP-g-MA (17,4%) a Nanofilu (3,0%) v porovnaní s vláknami s 5,8% iPP-g-MA a 1,0% Nanofilu.

**The study of geometric and structural unevenness
on polypropylene nanocomposite fibres**

Polypropylene (PP) represents the basic fiber - forming polymer from polyolefin fibres. It is also used for many other applications due to its low cost, low density, high thermal stability and resistance to corrosion.

The effect of two additives : organophilic layered silicate Nanofil and maleic anhydride grafted isotactic PP, which was used as a compatibilizer on both the external – geometric and internal – structural unevenness of the iPP nanocomposite fibres was studied in this work. The ratio of the Nanofil filler to the iPP-g-MA compatibilizer was a constant 1:2.8 with loading at 0%, 1.0%, 2.0%, 3.0% and 4.0% of the Nanofil filler. Two

other samples with ratio of 1:5.8 and filler content 1.0% and 3.0% were prepared.

Compared to the unmodified polypropylene, the iPP layered-silicate nanocomposites had improved mechanical properties at all the ratios drawn. The highest tensile strength of the PP nanocomposite fibers was obtained at 1.0% of the Nanofil filler and 2.8% of the iPP-g-MA compatibiliser.

The internal unevenness of the modified fibres was determined by the coefficient of the variation of the tensile strength VK_g and by the values of the elastic modulus as well as by the elastic deformations of the fibres. The nanocomposite fibres drawn on $\lambda = 4$ led to higher modulus values and to a decrease in the elastic deformations at a temperature of 20 °C compared to the unfilled iPP fibres. That means that the application of the Nanofil filler has a positive effect on the unevenness of the internal structure.

The external unevenness of the fibres modified by the silicate particles was evaluated by means of the coefficient of the variance of the fibre diameter VK_d . It was shown that the addition of Nanofil to the polypropylene matrix resulted in an increase of the geometric unevenness of the nanocomposite fibres. However, a considerable decrease in the external unevenness was observed for the fiber with the highest content of iPP-g-MA (17.4%) and the Nanofil (3.0%) in comparison with the fibre with 5.8% of iPP-g-MA and 1.0% of the Nanofil.

Vplyv zloženia koncentrátov na mechanické vlastnosti a štruktúrnu nerovnomernosť pigmentovaných polyesterových vlákien

Diplomantka: **Bc. Alena Hoferíková**

Vedúca dipl. práce : **Prof. Ing. Anton Marcinčin, PhD.**

Konzultantka: **Ing. Marcela Hricová**

Recenzent: **Ing. Ondrej Brejka**

Táto diplomová práca je zameraná na štúdium vonkajšej a vnútornej nerovnomernosti PET vlákien s obsahom pigmentu C. I. Pigment Black 7. Cieľom práce bolo zistiť vplyv zloženia koncentrátov a ich reologických vlastností na nerovnomernosť mechanických a geometrických vlastností pigmentovaných PET vlákien. Pri príprave koncentrátov boli použité dva typy polymérnych nosičov: PET LFK a PBT 1100 v kombinácii s troma typmi pigmentov C. I. Pigment Black 7: Printex Alpha, Printex L-6 a Black Pearls 4560. Zároveň sa menil obsah dispergátora Licowax E v koncentrátoch do 3%. Nerovnomernosť PET vlákien pigmentovaných v hmote sa určila na základe merania mechanicko-fyzikálnych a geometrických vlastností týchto vlákien a stanovenia ich variačných koeficientov. Boli zistené základné vzťahy medzi reologickými parametrami koncentrátov pigmentov a nerovnomernosťou PET vlákien.

The effect of the composition of the concentrate on the mechanical properties and structural unevenness of pigmented polyester fibres

The diploma thesis deals with the study of internal and external unevenness of PET fibres pigmented by C. I. Pigment Black 7. The aim of this work was to investigate the effect of the composition of the concentrates and their rheological properties on the unevenness of the mechanical and geometric properties of the pigmented PET fibres. Two types of polymeric carriers were used for preparing the concentrates:

PET LFK and PBT 1100 combined with three types of C. I. Pigment Black 7: Printex Alpha, Printex L-6 and Black Pearls 4560. Moreover, the content of the dispersant Licowax E in the concentrates has varied up to 3%. On the basis of the evaluation of the mechanical-physical properties, the geometric properties and the variation coefficients of the tested PET spun dyed fibres, the statistical unevenness was discovered. The basic correlations between the rheological parameters of the pigment concentrates and the unevenness of the fibres have been determined.

Štúdium interakcie celulóza – roztok NaOH

Diplomantka: **Bc. Silvia Podobeková**

Vedúca dipl. práce: **Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.**

Konzultant: **Ing. Andrej Rusnák**

Recenzent: **Prof. Ing. Anton Marcinčin, PhD.**

Nové postupy prípravy vláknitých materiálov z regenerovanej celulózy si vyžadujú štúdium vzájomných interakcií v sústave prírodné celulózové vlákno a rozpúšťadlo. Spôsob izolácie celulózových vláken z drevnej hmoty, ich mechanická a enzymatická modifikácia ako aj druh rozpúšťadla, koncentrácia rozpúšťadla a teplotné podmienky ovplyvňujú napúčanie a rozpúšťanie celulózových vláken.

V rámci diplomovej práce sa hodnotil vplyv alkalických činidiel (NaOH, LiOH) na napučanie a rozpúšťanie mechanicky a enzymaticky modifikovaných prírodných celulózových vláken. Mechanická úprava vláken sa modifikovala zmenou doby mletia.

Enzymatická úprava vláken sa modifikovala použitím dvoch druhov enzymov.

Koncentrácia alkalických činidiel vo vode bola 0, 5, 9% NaOH a 5,5% LiOH. Zmena napučania celulózových vláken vplyvom alkalických činidiel sa hodnotila v teplotnom režime 0 °C a 20 °C.

Napučanie a rozpúšťanie celulózových vláken sa pozorovalo pod mikroskopom na zmenu hrúbky vlákna. Na stanovenie zmeny hrúbky sa použila metóda analýzy obrazu. Vlákno pod mikroskopom sa zosnímalo digitálnym fotoaparátom OLYMPUS C-4000 ZOOM a digitálnej kompaktnou kamerou. Po prenose obrazu vlákna na PC sa obraz analyzoval pomocou softwaru QuickPHOTO MICRO 2.0 od firmy OLYMPUS.

Na udržanie teploty 0 °C sa zhotovilo v rámci diplomovej práce prídavné zariadenie – stolček k mikroskopu pripojený k chladiacemu zariadeniu.

Zhodnotili sa namerané zmeny hrúbky celulózových prírodných vláken vplyvom NaOH a LiOH, časové pôsobenie činidiel na zmenu hrúbky a optického dvojlomu pri konkrétnych podmienkach. Na zhodnotenie významnosti vplyvu sledovaných faktorov sa použila matematicko-štatistická metóda.

Hlavné dosiahnuté výsledky v rámci diplomovej práce sú:

1. V dôsledku interakcie mechanicky upravené celulózové vlákno – 9% NaOH pri teplotách 0 °C a 20 °C boli zreteľné zmeny v hrúbke vlákna – až 105 %. Tieto zmeny boli najvýraznejšie v 1 až 3 minúte pôsobenia 9% NaOH.
2. Vplyvom 9% NaOH pri 0 °C sa enzymaticky upravené celulózové vlákno už v prvých sekundách rozpustilo. Pri 20 °C vplyvom 9% NaOH nastalo napučanie vlákna - zväčšenie hrúbky vlákna v sledovanom časovom intervale.
3. Vplyvom pôsobenia 5,5% LiOH na enzymaticky upravené vlákno sa prejavili menej výrazné zmeny v hrúbke ako pri pôsobení 9% NaOH pri rovnakých teplotách.

4. V dôsledku zmeny hrúbky celulózových vlákien pôsobením použitých činidiel pri teplotách 5°C a 20°C sa zmenila priemerná orientácia vo vláknach vyjadrená dvojlohom.

Study of the Interaction between the Cellulose and the NaOH Solution

New procedures for the preparation of fibrous materials from regenerated cellulose necessitate a study of the mutual interaction within the natural cellulose fibre – solvent system. The procedure for the isolation of cellulose fibres from wooden pulp, their mechanical and enzymatic modification, as well as the effect of the solvent, the solvent's concentration and the temperature affect the swelling and dissolution of the cellulose fibres.

Within the framework of the diploma work, the effect of the alkali reagents (NaOH, LiOH) on the swelling and dissolution of the mechanically and enzymatically modified natural cellulose fibres was investigated. The mechanical treatment of the fibres was modified by changing the time of the grinding. The enzymatic treatment of the fibres was modified by using two types of enzymes. The concentration of the alkali reagents in the water was 0.5 and 9% NaOH and 5.5% LiOH. The effect of the alkali reagents on the swelling of the cellulose fibres was evaluated within the range of temperatures from 0–20°C.

The swelling and dissolving of the cellulose fibres was observed under the microscope as a change in the fibres' thickness. To determine the change in a fibre's thickness, a method of picture analysis was used. The picture of the fibre under a microscope was taken by a OLYMPUS C-4000 ZOOM digital still camera and a compact digital camera. After the transfer of the fibre's picture to a PC, the image was analyzed by the QuickPHOTO software MICRO 2.0 manufactured by OLYMPUS. To maintain the temperature of 0°C, a special device was constructed within the framework of the diploma work – a microscope table connected to a cooling thermostat.

The effect on the change in the thickness of the natural cellulose fibres by NaOH and LiOH was evaluated, as well as the time-dependent impact of the reagents on the change in the thickness and double optical refraction, under particular conditions. In order to evaluate the importance of the effect of the investigated factors, a mathematical statistical method was used.

The main results reached within the framework of this diploma work were:

1. As a result of the interaction between the mechanically treated cellulose fibre – 9% NaOH at temperatures of 0°C and 20°C, the change in the fibre's thickness was evident – up to 105%. These changes were the most intensive during the first to third minutes of treatment by the 9% NaOH.
2. As a result of the effect of the 9% NaOH at 0°C, the enzymatically-treated cellulose fibre had already dissolved during the first seconds. Under the effect of 9% NaOH at 20°C, a swelling of the fibre occurred – the thickness of the fibre increased within the observed time interval.
3. As a result of the 5.5% LiOH treatment of the enzymatically-treated fibre, the changes in the fibre's thickness were not as extensive as during the treatment by the 9% NaOH at the same temperatures.
4. As a result of the change in the thickness of the cellulose fibres by through the treatment with the reagents

used at temperatures of 5°C and 20°C, the average orientation of the fibres changed (as determined by the double refraction).

Vyfarbitelnosť zmesných PP/PES vlákien disperznými farbivami

Diplomantka: **Bc. Hana Popovičová**

Vedúca dipl. práce: **Doc. Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.**

Konzultantka: **Ing. Eva Bolhová**

Recenzentka: **Doc. Ing. Iva Sroková, PhD.**

Diplomová práca bola zameraná na štúdium vyfarbitelnosti zmesných polypropylén/polyester (PP/PES) vlákien s rôznym obsahom a typom polyesteru (PET, PBT) disperznými farbivami Terasil Blau 3RL a Dianix Rot 4HG – FS klasickým vyťahovacím postupom pri teplotách 90, 98, 108 a 118°C. Boli vyhodnotené CIELab charakteristiky a sila vyfarbenia K/S vyfarbených zmesných PP/PES vlákien pre teploty farbenia 90, 98, 108 a 118°C a disperzné farbivá Terasil Blau 3RL a Dianix Rot 4HG – FS.

Z experimentálnych výsledkov je možné konštatovať, že zmesné PP/PES vlákna sú vyfarbitelné disperznými farbivami. Sila vyfarbenia zmesných PP/PES vlákien závisí od typu a množstva PES vo vlákne. Vyššia stabilita vyfarbenia (hodnotená z úbytku farbiva pri redukčnom praní) bola dosiahnutá u zmesných PP/PES vlákien s PET zložkou. Dostatočné vyfarbenie bolo dosiahnuté pre obidve disperzné farbivá pri teplotách farbenia 108 a 118 °C, pričom disperzné farbivo Dianix Rot 4HG-FS sa javí ako lepšie z hľadiska získaných výsledkov.

Bol stanovený faktor priemernej orientácie zmesných PP/PES vlákien metódou merania rýchlosťi zvuku, ktorý vplyvom modifikácie zmesných PP/PES vlákien klesá. Ďalej bola sledovaná závislosť sily vyfarbenia K/S zmesných PP/PES vlákien od faktora priemernej orientácie pre teploty farbenia 90, 98, 108 a 118 °C a obidve disperzné farbivá. Závislosti boli popísané pomocou matematických modelov. Zo získaných výsledkov vyplýva, že so stúpajúcou priemernou orientáciou zmesných vlákien klesá ich sila vyfarbenia.

Dyeability of Blend PP/PES Fibres with Disperse Dyes

The diploma work was focused on the study of the dyeability of the blend polypropylene/polyester (PP/PES) fibres with different types and contents of polyester (PET, PBT) by an exhaust process at temperatures 90, 98, 108 and 118 °C using Terasil Blau 3RL and Dianix Rot 4HG – FS disperse dyes.

The CIELab characteristics and colour strength (K/S) of the blend PP/PES fibres at temperatures 90, 98, 108 and 118 °C by the disperse dyes Terasil Blau 3RL and Dianix Rot 4HG – FS were evaluated.

The results show that blend PP/PES fibres are dyeable by the disperse dyes. The colour strength of the blend PP/PES fibres depends on the type and amount of PES in the fibre. The higher stability of the dyeability (evaluated from a decrease in the dye during the reduction cleaning) was achieved at a PP/PES fibres with a PET component. Sufficient dyeability was achieved for both disperse dyes at the temperature of dyeing 108 and 118 °C. The results show that disperse dye

Dianix Rot 4 HG-FS come across as better for the dyeing process of PP/PES fibre blends.

The factor of the orientation of PP/PES fibre blend was evaluated using the method of measurements of the speed of sound. Due to the modification of the PP/PES fibres, the factor of orientation decreases.

Further, the dependence of colour the strength (K/S) of the PP/PES fibres on the orientation factor at the temperatures 90, 98, 108 and 118 °C using the disperse dyes Terasil Blau 3RL and Dianix Rot 4HG – FS was observed. The dependencies were described using mathematical models. The results show that the colour strength decreases with the increasing orientation of the PP/PES fibres.

Vplyv polyvinylalkoholu a nanoplniva na farbenie polypropylénových vlákien vytahovacím postupom

Diplomantka: **Bc. Zuzana Strecká**

Vedúca dipl. práce: **Doc. Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.**

Konzultantka: **Ing. Eva Bolhová**

Recenzent: **Doc. Ing. Michal Krištofič, PhD.**

V práci sa hodnotil vplyv polyvinylalkoholu (PVA) a nanoplniva (NA) na farbenie modifikovaných PP vlákien vytahovacím postupom.

Bolo pripravených deväť vzoriek modifikovaných PP/PVA, PP/PVA/NA vlákien o rôznych koncentráciach PVA a nanoplniva a nemedifikované PP vlákno. Pripravené vlákna boli vyfarbené disperznými farbivami Terasil blau 3RL a Dianix rot 4HG-FS klasickým spôsobom z kúpeľa pri teplotách 98, 108 a 118 °C. Koloristické vlastnosti týchto vlákien boli hodnotené na základe získaných CIELAB charakteristik, sily vyfarbenia K/S a relatívnej sily vyfarbenia RSC. Zároveň bol sledovaný vplyv PVA a nanoplniva v modifikovaných PP/PVA a PP/PVA/NA vláknach na ich nadmolekulovú štruktúru charakterizovanú pomocou faktora priemernej orientácie a na mechanicko-fyzikálne vlastnosti, ako sú napätie a predĺženie pri pretrhnutí.

Z výsledkov vyplýva, že vplyv obsahu PVA v modifikovaných PP/PVA vláknach na vyfarbenie vytahovacím postupom je zanedbateľný, aj keď pri vyfarbení dochádza k vyšej sorpcii farbiva PP/PVA vláknami v porovnaní s PP vláknom. Dá sa predpokladať, že vzniknuté pory po PVA v PP/PVA vláknach po redukčnom praní sú príliš veľké a malé molekuly farbiva sú pri redukčnom praní vyplavované z vlákna von.

Na druhej strane, vplyv nanoadditíva na vyfarbenie je významný. Pridavok nanoadditíva do modifikovaných PP/PVA/NA vlákien zvýši silu vyfarbenia ako aj relatívnu silu vyfarbenia o 50% v porovnaní s PP/PVA vláknami a niekoľko násobne s PP vláknom.

Naopak PVA a NA v PP/PVA a PP/PVA/NA vláknach znižujú ich napätie a predĺženie pri pretrhnutí i faktor orientácie.

Ďalej boli vychodzené a matematicky popísané závislosťi sily vyfarbenia K/S od faktora priemernej orientácie a od predĺženia pri pretrhnutí, ktoré poukazujú na ich nepriamu úmernosť. So zvyšovaním faktora priemernej orientácie a napäťia pri pretrhu klesá sila vyfarbenia PP/PVA a PP/PVA/NA vlákien vyfarbených disperznými farbivami.

Effect of Poly (vinyl Alcohol) and Nanoadditives on the Dyeing of Polypropylene Fibres Using the Exhaust Process

In this work the effect of PVA and nanoadditives in the

modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres was investigated. The disperse dyes Terasil blau 3RL and Dianix rot 4HG-FS were used for the dyeing process at temperatures of 98, 108 and 118 °C.

CIELab characteristics and the strength of the dyeing of these fibres were specified. Likewise, the effect of these additives on the tenacity and elongation at the break was evaluated, as well as factor of the orientation of the unmodified PP fibre and modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres.

The results indicate a negligible effect of the PVA in the modified PP/PVA fibres on the strength of the dyeing. It is possible to assume that the pores in the PP/PVA fibres after the reduction cleaning are too large and that the small molecules of the dyes have no ability to remain.

Nevertheless, the effect of the nanoadditive is significant. The additive of nanoadditive in the PP/PVA/NA fibres increases the strength of the dyeing by about 50% more in comparison with the PP/PVA fibres. The PVA additive in the PP/PVA fibres and the nanoadditive in the PP/PVA/NA fibres decrease the tenacity and elongation at the break, and the orientation in factor comparison with the unmodified PP fibre. It is known that every modifier decreases mechanical-physical properties such as tenacity, the break strength and the orientation factor as well.

Vplyv komonomérov a silikátu na vlastnosti kopolyamidov a modifikovaných polyamidových vlákien

Diplomantka: **Bc. Iveta Vassová Vassová**

Vedúca dipl. práce: **Doc. Ing. Michal Krištofič, PhD.**

Konzultant: **Ing. Jozef Ryba**

Recenzent: **Ing. Jaroslav Legéň, PhD.**

Táto diplomová práca je zameraná na:

- prípravu kopolyamidov na báze ε-kaprolaktámu a nylonových solí AN 2 (kyselina adipová + 1-(2-aminoetyl)piraparín) a ADETA (kyselina adipová + dietyléntriámín)
- prípravu modifikátorov t.j. analogický kopolyamid + montmorilonit, MMT
- stanovenie základných vlastností kopolyamidov a modifikátorov
- prípravu zmesí a zmesných vlákien PA 6+ kopolyamidy a PA 6+ modifikátory
- stanovenie niektorých vlastností zmesných vlákien a ich výhodnotenie.

Použitie komonomérov pri príprave kopolyamidov je chemická modifikácia PA 6. Pridanie kopolyamidov či modifikátorov do PA 6 je fyzikálna modifikácia PA 6. Komonoméry, v závislosti od ich koncentrácie, spôsobujú zmenu vlastností kopolyamidov samotných a následne i zmenu vlastností modifikovaných PA6 vlákien.

Výsledné vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien závisia od obsahu kopolyamidu resp. modifikátora (i MMT) v zmesných vláknach, obsahu komonomérov v kopolyamide resp. modifikátore a môlevej hmotnosti kopolyamidov.

Celkový obsah komonomérov v kopolyamidoch a modifikátoroch bol rovnaký t.j. 10,7–23,4 % hm., v modifikátoroch bolo naviac 5 % hm. MMT. PA 6 vlákna boli modifikované 10 a 30 % hm. kopolyamidu I, II, III a IV a 10, 20, 30 a 50 % hm. modifikátora A, B i D.

Na vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien vplýva najmä obsah polárnych segmentov (t.j. obsah AN 2 a ADETA v kopolyamidoch a modifikátoroch) a množstvo kopolyamidu či

modifikátora v modifikovaných PA 6 vláknach.

Sorpné vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien jednoznačne stúpajú s obsahom komonomérov v kopolyamide a s obsahom aditív v modifikovaných PA 6 vláknach.

Mechanické vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien sa zachovávajú najmä pri nízkom (10 a 20 %) obsahu aditív.

Elektrostatické vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien sa podstatne zlepšujú so zvyšujúcim sa obsahom komonomérov v aditívach, ale najlepšie sú pri 10 a 20 % obsahu aditíva v PA 6 vláknach.

Z výsledkov nevyplývajú podstatné rozdiely vo vlastnosťach PA 6 vlákien modifikovaných kopolyamidmi a modifikátormi.

The Effect of Comonomers and Silicate on the Properties of Copolyamides and Modified Polyamide Fibres

This diploma work is focused at:

- the preparation of copolyamides based on e-caprolactam and nylon salts i.e. AN 2 (adipic acid + 1-(2-aminoethyl)piperazine) and ADETA (adipic acid + diethylenetriamine),
- the preparation of modifiers, i.e., analogical copolyamide + montmorillonit, MMT,
- the determination of the basic properties of copolyamides and modifiers, the preparation of blends and modified fibres PA 6 + copolyamides and PA 6 +modifiers and
- determination of some properties of modified PA 6 fibres and their evaluation.

The application of comonomers on the preparation of copolyamides provides a chemical modification of PA 6. The addition of copolyamides or modifiers into PA 6 assures the physical modification of PA 6.

Comonomers, according to their amount, cause changes in copolyamide properties in comparison with PA 6 and subsequently change modified PA 6 fibres properties as well. The definite properties of modified PA 6 fibres mainly depend on the amount of copolyamide or modifier (with MMT) in the modified PA 6 fibres, on the amount of comonomers in the copolyamide or modifier and on the molar weight of the copolyamides.

The total amount of the comonomers in the copolyamides and in the modifiers, was the same, i.e., 10.7 – 23.4 wt. %. The modifiers additionally contain 5 wt. % of MMT. The PA 6 fibres were modified with 10 and 30 wt. % of copolyamides I, II, III, and IV and with 10, 20, 30, and 50 wt. % of A, B and D modifiers.

The properties of modified PA 6 fibres are mainly affected by the amount of polar segments (i.e. by the amount of AN 2 and ADETA) in the copolyamides and modifiers and by the amount of the copolyamide or modifier in the modified PA 6 fibres.

The sorptive properties unambiguously increase with the higher amount of comonomers in the copolyamide and with the amount of additives in the modified PA 6 fibres.

The mechanical properties of the modified PA 6 fibres are mainly conserved at the lower (10 and 20 wt. %) amount of the additives.

The electrostatic properties of the modified PA 6 fibres are basically improved with the higher amount of the comonomers in the additives, but the best are in the amount of 10 and 20 wt. % of additive in the modified PA 6 fibres.

From the results obtained, it does not follow that the essential differences in the properties of PA 6 fibres are modified by copolyamides and modifiers.

Transportné vlastnosti textilných materiálov

- a. cez jednoduchú textilnú vrstvu
- b. cez integrovanú textilnú vrstvu

Diplomantka: Katarína Želinská

Vedúca dipl. ráce: Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.

Konzultant: Ing. Andrej Rusnák

Recenzent: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.

Správny spôsob usporiadania jednotlivých textilných vrstiev je dôležité zachovať pri navrhovaní integrovaných textilných vrstiev pre špeciálne odevy, kde sú jednotlivé textilné vrstvy vzájomne fixované bez možnosti výmeny. Na základe týchto úvah je dôležité poznáť funkčné vlastnosti textilných vrstiev a synergizmus vzájomne kontaktných vrstiev z hľadiska teplovlnkostného transportu.

Integrované textilné vrstvy sú modelované zo spodnej, vnútornej a vrchnej vrstvy. Pri modelovaní integrovaných textilných vrstiev sa mení zloženie, hrúbka a makromorfologická štruktúra spodnej a vnútorej vrstvy. Vnútorná tepelne-izolačná vrstva je tvorená netkanou textiliou. Manažment prestupu tepla cez vrstvu netkanej textílie sa mení hrúbkou vrstvy a tiež zložením z rôznych druhov vlákien. V integrovanej textilnej vrstve sa nachádza ďalšia vnútorná textilná vrstva z mikrovlákien, ktorá má za úlohu podporovať zvýšený transport vlhkosti od spodnej vrstvy, ale tiež obmedziť využitie prúdenie vzduchu pri pohybe v tepelne-izolačnej vrstve. Vrchná vrstva je bariérová, určená pre odevy do čistého prostredia.

V diplomovej práci sú uvedené rôzne integrované textilné vrstvy určené do odevov do prostredia s extrémne nízkymi teplotami. Hodnotia sa ich tepelné charakteristiky a teplovlnkostný profil v závislosti od materiálového zloženia a vzájomného usporiadania vrstiev.

The transport properties of textile materials

- a. through a simple textile layer
- b. through an integrated textile layer

The correct organization of specific textile layers is very important during the design of integrated textile layers for specific clothing where the textile layers are mutually fixed without the option of change. Based on these facts, it is important to know the functional properties of the textile layers and the synergy between the layers in mutual contact layers from the point of view of thermal – humidity transport.

Integrated textile layers are composed of a lower, inner and upper layer. The composition, thickness and macromorphological structure of the lower and inner layers changes during the modeling of integrated textile layers. The inner thermal-isolating layer is composed of a bonded textile. The heat transfer management through the bonded textile layer changes with the thickness of the layer and different kinds of fibre compositions. The integrated textile layer includes another inner textile layer made from microfibres supporting the transport of increased humidity from the lower layer and, at the same time, reducing the air flow during any motion in the thermal – isolating layer. The upper layer is a barrier layer designed for clothing for clean environment.

The diploma work deals with various integrated textile layers designed for clothing for and environment with extremely low temperatures. We evaluated their thermal properties and thermal humidity profile depending on the material composition and mutually organized layers.

Z konferencie

VLÁKNITÉ MATERIÁLY XXI. STOROČIA

Murárová A.

Fakulta chemickej a potravínarskej technológie STU Bratislava
anna.murarova@stuba.sk

Medzinárodná konferencia „Vláknité materiály XXI. storočia“ sa uskutočnila v St. Peterburgu v dňoch 23–28. mája 2005.

Bola to zakladajúca konferencia o vláknitých materiáloch s výhľadom do nového storočia. Poskytla prehľad o súčasnom a budúcom vývoji v oblasti vedy a výskumu v odbore najmä v Rusku a EU. Na konferencii sa zúčastnilo 225 odborníkov, z toho 82 zahraničných – z UE a SNŠ. Celkom bolo 71 prednášok a 49 posterov. Prednášky boli zatriedené do siedmich hlavných sekcií: Problémy rozvoja textilu a vláknitých kompozitov; Textilná technológia; Tvorba chemických vlákien. Nové vlákna; Úprava a farbenie; Materiálové vedy. Štruktúra, vlastnosti a kontrola kvality vlákien a textilu; Technický a špeciálny textil; Vláknité kompozity, technológie.

Úvodnú prednášku prezentoval delegát CIRFS, Brusel, pán D.E. Morris. Bola zameraná na technické vlákna s výhľadom do roku 2010, ktoré sú z pohľadu mnohých výrobcov chemických vlákien jednou z najdôležitejších oblastí pre budúci rozvoj priemyslu. Výhľadove pre PES vlákna pre technické aplikácie sú vlákna s jemnosťou pod 1 dtex a krátke štaplové vlákna okolo 30 mm, bikomponentné polyester/polyuretan a polyester/kopolyuretan v kompozícii S/S alebo inou priečinou geometriou. Duté PES vlákna sú určené pre filtračné materiály. Zmesované vlákna 70–80% PES a 20–30% meta-aramidu sú určené do interiéru automobilu. Nové finálne úpravy polyesterových vlákien zamerané na zvýšenie hydrofilnosti sa uskutočňujú cestou profilovania vlákien v priečnom smere alebo chemickou úpravou povrchov. Takéto modifikácie sú zaujímavé pre hygienické materiály, ako napr. utierky. Tiež vysokozrážavé PES vlákna sú vhodné pre filtračné materiály.

PP vlákna majú vysoké využitie rovnako ako PES vlákna v technických textiliach. Perspektívne sú bikomponentné J/P PP vlákna s polyuretanom vhodné pre elastické netkané textílie.

Regenerované celulózové vlákna sú perspektívne pre netkané textílie, medicínske a sanitárne produkty pre ich excelentné vlastnosti – dobrú absorpciu, mäkkosť, čistotu, rovnomernosť a hladký povrch.

Lyocellové vlákna sú na báze celulózy zvlákňované z roztoku. Ich technológia nezaťažuje environment. Výrobná kapacita lyocellových vlákien sa rozširuje. Nanovlákna PES, PA, PP s extrémnou jemnosťou sú na kvalitatívne vyššej úrovni ako mikrovľakna. O ich technológiách výroby je zatiaľ málo informácií. Jednou z nich je elektrozvlákňovanie.

Viacero domácich účastníkov na konferencii prezentovali svoje prednášky orientované na biologicky aktívne vláknité materiály pre medicínske aplikácie – profilaktiká, dávkovače antibiotík, radioaktívne nite s fixovanými izotopmi síri 35, alebo fosfora 32. Medicínsko-biologické a klinické skúšky takýchto materiálov dokázali vysokú účinnosť.

Zvlášť perspektívne sú biotechnológie a bionika, ktorá sa zakladá na metódach imitácie javov v prírode.

Na konferencii boli ďalej prednášky týkajúce sa nových postupov pri zvlákňovaní – vysokopevné polyetylénové vlákna získané gélovým zvlákňovaním, nové technológie prípravy vlákien z biomasy na základe polysacharidov, ktoré syntetizujú mikroorganizmy, alebo tvorba anorganických nanoštruktúrnych vlákien na základe oxidov hliníka, titánu, zirkóna, kde ako prekurzor sa použila hydrátcelulóza.

Nanotechnológia predstavuje interdisciplinárnu oblasť vedy a techniky, ktorá umožňuje pripraviť nové materiály s unikátnymi vlastnosťami, ktoré sa využívajú v elektrotechnike, optike, medicíne, energetike, v plastoch, leteckom a raketovom priemysle a tiež v novej generácii vlákien a textilu. Nanotechnológia a materiály na jej princípoch znamenajú druhú priemyselnú revolúciu. Termín nano a s tým súvisiace nanotechnológie zaviedol americký fyzik, nositeľ nobelovej ceny R. Fajman (1959), a zaviedol hranicu rozmeru nanočastic 0,1–100 nm. Malý rozmer častic vedie k rovnomernosti materiálu vo vlastnostiach, vysokému mernému povrchu, k novým vlastnostiam, alebo k zvýšeniu pôvodných vlastností materiálu. Vo výrobe textilu majú nanotechnológie uplatnenie v nasledovných oblastiach: výroba nanovlákien, pri farbení a vo finálnych úpravách. Nanovlákna možno rozdeliť na dva druhy:

- Vlákna plnené nanočasticami. Využívajú sa klasické vláknotvorné polymery polyamidy, polyestery, polypropylén a iné.
- Ultratenké vlákna z klasických vláknotvorných polymérov bez nanočastic.

V závislosti od povahy, rozmeru a geometrie nanočastic, ktorými sa vlákna plnia sú dané vlastnosti vlákien. Napr. zavedením grafitových trubičiek s rozmerom do 10 nm a s obsahom do 10% sa získajú vysokopevné vlákna (Zenon). Vlákno Ultrramid od firmy BASF obsahuje nanočasticu TiO₂, ktoré sú lapačmi radikálov a pohlcujú UV žiarenie. Zavedením uhlíkových nanočastic do polyamidovej matrice vznikajú elektrovodivé a chemicky odolné vlákna. Zavedením Al prírodných minerálov do polyamidovej matrice vzrástá pevnosť o 40%, pevnosť v ohybe o 120%, pevnosť pri pretrhnutí o 70%. V polypropylénovej matrici zavedením Al minerálov možno dosiahnuť vyfarbenie rôznymi farbivami. Ako nanoplnivá sa používajú TiO₂, Al₂O₃, ZnO, MgO, ktoré majú fotokatalytickú účinnosť, UV pohltivosť, antimikrobiálne vlastnosti, elektrovodivosť, alebo antistatické vlastnosti.

Vlákna plnené grafitovými dutými trubičkami majú 100krát vyššiu pevnosť ako oceľ a sú 6krát ľahšie. Tepelnú vodivosť majú podobnú ako med.

Sú pracoviská, kde sa zaoberajú modelovaním nanokompozitov s grafitovými nanotrubičkami.

Na prípravu minerálnych nanovlákien sa využívajú tiež pierenské technológie, aj keď spojené s určitými problémami. Takéto materiály sa používajú na izolačné účely.

Ďalším produkтом nanotechnológie sú ľahké nanovlákna

s pórami nanorozmerov. Majú vysoké tepelnneizolačné vlastnosti a stálosť proti praskaniu. Pórovitá štruktúra zabezpečuje vysokú sorbčnú schopnosť podobnú ako majú celulózové vlákna. Pory takýchto vláken sa môžu plniť tuhými, kvapalnými a plynnými látkami s rôznymi funkčnými vlastnosťami, ako sú repelenty, parfémy, lieky, antimikrobiálne prostriedky a iné. Existujú vlákna s priemerom pór 10–20 nm, ktoré sa dosiahnu zavedením nízkovriacich organických rozpúšťadiel pri ich tvorbe. Sú konkurencieschopné s hydrofilnými celulózovými, alebo bielkovinovými vláknami.

Ultradentné vlákna do 100 nm sa používajú ako armovacie prostriedok do plastov a iných kompozitov a majú veľkú perspektívku do budúcnosti ako nové materiály.

Nanotechnológie vo finálnych úpravách textilných materiálov spočívajú v nanesení nanoemulzií, nanodisperzií, ktoré obsahujú tvrdé alebo kvapalné časticie nanorozmerov. Praktický význam našli nanotechnológie pri úpravách povrchov s vodo-, olejo- a špinuodpudzujúcimi účinkami. Za základ bola prijatá biotechnológia, menovite hydrofóbnosť, akú majú povrhy listov rastlín, perie vtákov, panciere hmyzu. Štúdiom sa zistilo, že obsahujú voskové látky, ktoré tvoria povlaky nanorozmerov na povrchoch. Napr. Teflon od firmy DuPont je nanoemulzia na princípe fluórovaných uhlovodíkových polymérov, ktorá zabezpečuje vodo-, olejo-, a plynoodpudzujúci efekt. Tiež vo firme BASF vyvinuli povrchovú nanoúpravu so samočistiacim účinkom. Nanoemulzie s hydrofilnými vlastnosťami dodávajú textílie z hydrofóbnych vláken hydrofilnosť. Použijúc nanoemulzie hydrofóbneho a hydrofilného charakteru, pričom hydrofóbna emulzia sa nanesie na líco a hydrofilná emulzia na rub textílie, možno zabezpečiť vodooodpudivosť lícovej vrstvy a pochlivosť vlhkosti alebo potu rubovej strany, ktorá je v kontakte s kožou. Zavedením oxidov kovov do nanoemulzií možno zvýšiť chemickú a biologickú odolnosť. Zavedením UV absorbentov sa zvýší stálosť textilných materiálov na svetle.

Nanotechnológie v textilnej oblasti možno rozdeliť podľa zamerania na tieto skupiny:

- rozvoj vlastností textilných materiálov
- zámenu klasických technológií nanotechnológiami
- využitie textílií v nových aplikáciach
 - slnečné batérie a zberače energie
 - funkčné senzory
 - zber a prenos informácií
 - materály pre medicínske účely
 - bariérové materiály.

Povrchová úprava textilných materiálov sol-gél procesom anorganickými a organickými hybridnými polymérmi má obrovský potenciál pre modifikáciu povrchových vlastností. Povrchové vlastnosti po takejto úprave sú vlastnosťami organických polymérov a keramických materiálov. Organicko-anorganické hybridné polymery sú zaujímavé pre technické aplikácie. Dávajú možnosť pre tvorbu veľmi tvrdých a zároveň

pružných úprav, zavedením nanočasticí, alebo modifikáciou materiálu. Povrchová úprava pod 1 µm môže zabezpečiť efektívnu bariéru proti chemickému ataku, môže mať odpudzujúce účinky povrchov, ochranu proti UV žiareniu ak sa použijú časticie podobné ako proti slnečnému žiareniu. Ďalšie povrchové nanoúpravy môžu zabezpečiť bariérovú ochranu proti balistickým streľám. Úpravy s časticami hliníka zabezpečujú odolnosť textílií proti vpichom. Pokrytie textílií fotochromom meniacim farbu na svetle vyvoláva farebné zmeny na textíliách.

Sól-gel technológie umožňujú prípravu magnetických hybridných polymérov, alebo medicínskych systémov na princípe uvoľňovania liekov z vysokopórovitých povrchov pri kontakte s kožou.

Na konferencii odzneli zaujímavé prednášky zamerané na inovačné procesy pri spracovaní prírodných vláken – ľan, bavlna - a ich aplikáciach v zmesiach so syntetickými vláknami.

Organizátori konferencie zvolili termín koncom mája nie náhodou. Veľkomesto bolo pripravené na veľkolepé oslavu z príležitosti 300. výročia založenia mesta. Naviac v tomto období sa pripravovala na oslavu Štátnej univerzity technológie a dizajnu v St. Peterburgu, z príležitosti 75. výročia jej založenia. V tomto prostredí sa uskutočnila konferencia o vláknitých materiáloch. Vo svätočnej atmosfére mesta a univerzity prijali organizátori účastníkov medzinárodnej konferencie veľmi srdečne. Ďalšia, v poradí druhá konferencia sa plánuje v roku 2007.

Pre záujemcov sú k dispozícii konferenčné materiály v redakcii.



Na obrázku sú účastníci konferencie, zľava:

Prof. Ing. K. Perepelkin, DrSc. Zo St. Petersburgu, doc. Ing. V. Vlasenko z Kijeva a prof. Ing. Martin Jamrich, DrSc. z Púchova