

**VLAČNÍ**

# VLAČNÍ TEXTIL



**Ročník 12.  
2005**

**ISSN 1335-0617**

**Indexed in:**

- Chemical Abstracts,**
- World Textile Abstracts**
- EMBASE**
- Elsevier Biobase**
- Elsevier GeoAbstracts**



**Výskumný ústav  
Gumárenský  
MATADOR**

## CONTENTS

### FIBRE-FORMING POLYMERS

- 98 Marcinčin A., Hricová M., Fedorko P., Olejniková K.  
Fibre forming electrically conductive polymer composites
- 104 Krištofič M., Náčiniaková Z., Legéň J., Ryba J.  
Polypropylene fibres modified by copolyamides  
Part I. Preparation of modifiers, modofied fibres and their properties
- 111 Bolhová E., Ujhelyiová A., Strecká Z., Rusnák A., Legéň J.  
The influence of polyvinyl alcohol and nanoadditive on the colouristic properties of modified polypropylene fibres

### TESTING METHODS

- 116 Prousek J., Vavreková L.  
Coagulant pretreatment and Fenton treatment of coloured wastewater from cotton dyeing containing one or mixture of CIBACRON bifunctional reactive dyes: Yellow FN-2R, Red FN-3G, and Navy FN-B
- 121 Marcinčin A., Dolgoš O.  
Polymer (fibre forming) nanocomposites, preparation, structure and properties
- 128 Mazíková V., Sroková I.  
Polymer tenside from revivable stuff
- 133 Balogová L., Šesták J.  
Solar ultraviolet radiation and textiles providing protection against its adverse effects

### NEWS FROM DEPARTMENTS

- 138 Pollák M.  
Harmful chemical compounds in textiles
- 142 Abstracts of students thesis defended at Department of textile and clothing, FIT TnU Alexander Dubček in Púchov after 5 year's graduate study in 2004/2005

## OBSAH

### VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 98 Marcinčin A., Hricová M., Fedorko P., Olejniková K.  
Vláknotvorné elektricky vodivé polymérne kompozity
- 104 Krištofič M., Náčiniaková Z., Legéň J., Ryba J.  
Polypropylénové vlákna modifikované kopolyamidmi  
Časť I. Príprava modifikátorov, modifikované vlákna a ich vlastnosti
- 111 Bolhová E., Ujhelyiová A., Strecká Z., Rusnák A., Legéň J.  
Vplyv polyvinylalkoholu a nanoadditíva na koloristické vlastnosti Modifikovaných polypropylénových vláken

### SKÚŠOBNÉ METÓDY

- 116 Prousek J., Vavreková L.  
Koagulačná predúprava a použitie Fentonovej reakcie na čistenie farebných odpadových vôd z farbenia bavlny jednou alebo zmesou CIBACRON bifunkčných reaktívnych farbív: Yellow FN-2R, Red FN-3G a Navy FN-B

### PREHĽADNÉ ČLÁNKY

- 121 Marcinčin A., Dolgoš O.  
Polymérne (vlákňité) nanokompozity, príprava, štruktúra a vlastnosti
- 128 Mazíková V., Sroková I.  
Polymérne tenzidy z obnoviteľných surovín
- 133 Balogová L., Šesták J.  
Snečné UV žiarenie a ochrana textiliami pred jeho negatívnym vplyvom
- Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK
- 138 Pollák M.  
Škodlivé chemické látky v textiliách
- 142 Súhrny diplomových prác na Katedre textilu a odievania, FPT TnU A. D. so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2004/2005

## Fibre-forming electrically conductive polymer composites

Marcinčin A., Hricová, M., Fedorko P., Olejníková K.

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia, e-mail: anton.marcincin@stuba.sk

The paper deals with the preparation conditions, rheological properties and electrical conductivity of fiber-forming polymer composites based on the poly(ethylene terephthalate) (PET) and conductive carbon black pigment (Printex L6). Polymer composites were prepared in wide scale of the pigment concentration (0–30 wt%) by original method for PET pigment concentrates for spun dyed fibres. Capillary extrusiometer was used for the measurement of rheological properties. Direct current electrical conductivity of the PET composites was measured by the standard four-contact method at room temperature and the percolation threshold (critical concentration of pigment) was evaluated. Correlations between rheological and electrical properties as well as effect of the selected additives of composites on electrical conductivity are discussed. The PET composite fibres were prepared by melt spinning up to 6 wt% of carbon black pigment. Electrical conductivity only on the antistatic level was obtained.

### 1. Introduction

Electrically conductive polymer fibrous materials have attracted much attention in the last decade, mainly in connection with the development of new fibrous materials for responsive and smart textiles. Conducting fibres represent a group of special polymer materials due to the anisotropy of their structure and mechanical properties. They can be divided into several groups according to their nature: 1. inorganic fibres (metal, ceramic, carbon); 2. organic fibres (based on organic conductive polymers – polyacetylene, polyaniline and polypyrrole, partially carbonised organic fibres); 3. modified fibres (filled with conductive carbon pigments, metal powders and conductive compounds); 4. fibres coated by conducting layers (metal coated, coated by conductive organic compounds and metal compounds).

Mainly electrically conductive fibres based on common fibre-forming polymers are interesting for textile application [1, 2]. From this point of view, the formulation of the fibre-forming conductive composites is very actual. The electrical conductivity of composites based on a non-conductive polymer matrix and conductive dispersed particles depends significantly on the existence of a continuous conducting path across the sample (percolation effect). Further, it is determined by the morphology of the filled polymer [3–5].

Conductive carbon black pigments, short carbon microfibres and carbon nanotubes are the most often used as the conductive dispersed phase in polymers [6–9]. Some of these materials have been commercialised during the last twenty years [10, 11]. The drawback of these usually high filled materials (15–40 wt% of filler needed to obtain the required conductivity) is their insufficient processing in spinning and a strong decrease of their mechanical properties. The tenacity of viscose fibres containing 30 wt% of carbon black pig-

ment decreases to one half of the non-filled one. Polypropylene/carbon black (30 wt%) composites exhibit two times higher Young modulus and about 25% decrease in the tensile strength. The elongation at break decreases several times and the electrical conductivity increases from  $10^{-10}$  S.cm $^{-1}$  (for unmodified PP) to 1 S.cm $^{-1}$ . At low concentration above the percolation threshold, the electrical conductivity of filled polymers increases rapidly with the concentration of the active filler. When the full contact of the conductive particles is achieved (at about 20–30 wt% of the filler), the increase of the conductivity is significantly lower [2, 5].

Electrically conductive fibres based on common fibre-forming polymers and conductive fillers appear in periodic literature rarely. The first percolation threshold (first critical concentration) corresponding to a sharp decrease of the electrical resistivity to the antistatic level has been found for 3 wt% of carbon black dispersion in PP and polyethyleneoctene (PoE) fibres [2]. However, at higher pigment concentration a fibre break occurred and the mechanical properties were dramatically worsened. The melt viscosity increased distinctly and the melt spinning was no longer possible. An acceptable spinning for PP/POE blends with higher carbon black concentration (up to 12 wt%) was obtained but only an antistatic level of conductivity of the filled fibres was reached in this experiment.

There are several ways how to decrease the filler concentration in the polymer matrix and to improve the composite processing without loosing the mechanical properties and electrical conductivity. The conductivity of filled polymers can be increased by the deformation of the polymer (drawn fibres). Thermal treatment of filled semicrystalline polymers leads also to significantly higher electrical conductivity [12]. A positive influence on the conductivity has been found when a combination of conductive additives (nanofiller and polymer) is used for modification of polymers [2, 13–16]. Conduc-

tive nanofillers represent very effective additives for improvement of the composite conductivity. A very interesting method consists in the control of the phase structure of nanocomposites based on immiscible polymer components and conductive nanofillers [17]. In any case, according to literature, there is no simple way of manufacturing conductive fibres already in the antistatic range by simply filling PP with carbon black, because of insufficient spinnability and poor mechanical properties of the fibres [2].

In this paper, the rheological properties and electrical conductivity of poly(ethylene terephthalate) (PET) and polypropylene (PP) filled with C.I. Pigment Black 7 (carbon black) are presented and the possibility of their application in spinning of the conductive fibres is discussed.

## 2. Experimental

### Materials

Polymer: Polyethylene terephthalate LFK (PET), (SH Senica a.s.)  
 Polypropylene Tatren HPF (PP), (Slovnafit Co.)  
 Carbon black: Printex L-6, (Degussa Co.)  
 Additives: Polyester wax Licowax E (LiE), (Clariant AG)  
 Poly(siloxane) additives Tegopren (Teg), (Degussa Co.)  
 Polypropylene glycol and stearic acid ester Slovacid 44P (S44P), (Sasol Co)  
 Silicone oil M-350, (Bayer Chemicals).

### Preparation of the PET(PP)/carbon black composites

The PET (PP) concentrate dispersions (composites) of the carbon black Printex L6 were prepared using twin screw extruder Werner Pfleiderer  $\phi = 28$  mm at  $280^\circ\text{C}$ . First, the powders of the polymer and pigment were mixed in a fluid mixer for 3 min. In the next step, the powder mixture was melted, kneaded and extruded. As a result, concentrate dispersions in a chips form, containing 3–30 wt% of black pigment, were obtained. Selected concentrates were subsequently mixed with 30 wt% of PP. Compatibilisers, which are used in preparation of the PET/carbon black pigment concentrates for pigmenting of PET fibres in mass, were applied into the mixture to improve the interaction of the pigment particles with PET matrix. The composition of the PET(PP)/carbon black composites is given in the Table 1.

### Methods used

Rheological properties: The capillary rheoviscoimeter Göttfert with the extruder  $\phi = 20$  mm for the measurement of the rheological properties of the polymer pigment concentrate dispersions at  $275^\circ\text{C}$  was used.

Table 1 Composition of the PET(PP)/Printex L6 composites

No	PET LFK [%]	PP Tatren [%]	Printex L6, [%]	Additives
1	96,5	-	3	0,5% M-350
2	93,5	-	6	0,5% M-350
3	89	-	10	1,0% M-350
4	83,5	-	15	1,5% M-350
5	78,5	-	20	1,5% M-350
6	73,5	-	25	1,5% M-350
7	68,5	-	30	1,5% M-350
8	67,6	30	2,1	0,3% M-350
9	65,5	30	4,2	0,3% M-350
10	62,3	30	7,0	0,7% M-350
11	58,5	30	10,5	1,0% M-350
12	55,0	30	14,0	1,0% M-350
13	51,5	30	17,5	1,0% M-350
14	48,0	30	21,0	1,0% M-350
15	81,3	-	15	0,7% M-350 3% LiE
16	77,3	-	15	0,7% M-350 7% Teg
17	77,3	-	15	0,7% M-350 7% S 44P
18	57,8	23,4	15	0,8% M-350 3% LiE
19	53,8	23,4	15	0,8% M-350 7% Teg
20	53,8	23,4	15	0,8% M-350 7% S 44P

The pressure in front of the capillary and the extrudate volume were evaluated for the calculation of the basic rheological parameters of the polymer composite melt:

- viscosity  $\eta$  - from the Newton equation  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$
- power law index  $n$  – from the Ostwald de Waele power law  $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$
- agglomeration coefficient  $\lambda$  – from the straight line dependence  $\log \eta = \log \eta_\infty + \lambda \cdot \tau^{-1}$

where  $\tau$  – shear stress (at the capillary wall),  $\dot{\gamma}$  – shear rate,  $k$  – coefficient,  $\eta_\infty$  – viscosity of the dispersion at  $\tau \rightarrow \infty$ .

*Electrical conductivity:* For the electrical conductivity measurements, the samples of polymer/carbon black composites were extruded in form of strings using the Plastometer at  $275^\circ\text{C}$ . The strings were cooled in water and cut to the length approximately 10 cm. Direct current electrical conductivity of the PET(PP) composite strings was measured by the standard four-contact method at room temperature. Four contacts were painted on the string with silver paint and gold wires were pressed against them. Tesla Microvoltmeter-Picoammeter BM 545 and Metra Blansko Multimeter M1T 380 were used for the measurements of the electrical current and voltage, respectively.

The conductivity was obtained from the relation:

$$\sigma = (I/U)x(d/S)$$

where:  $\sigma$  – conductivity,  $I$  – current applied through the outer contacts,  $U$  – voltage between the inner contacts,

$S$  – string cross section and  $d$  – distance between the voltage contacts.

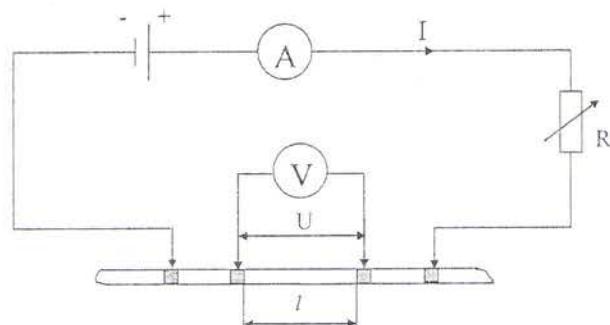


Fig. 1 Four-contact method for the electrical conductivity measurements, A – ammeter, V – voltmeter, R – resistor

## Results and discussion

Rheological properties of the polymer/solid particles composites depend on the concentration of the filler and on the size and distribution of the particles in the polymer matrix. The electrical conductivity of polymers filled with electrically conductive particles depends in principle on the same variables. The size of the primary particles of the carbon black pigment is of the nanometric level. In the real composites the particles form large agglomerates which can create a conductive net at higher concentration.

Table 2 Coefficients of the rheological equations (in the chapter "Methods used") for the PET(PP)/Printex L6 dispersions

No.	Printex L6 [%]	K	n	$\lambda$
1	3	876	0.75	0,06
2	6	907	0.75	0,09
3	10	1331	0.70	0,12
4	15	2259	0.63	0,17
5	20	2955	0.62	0,22
6	25	2875	0.69	0,30
7	30	2410	0,74	0,18

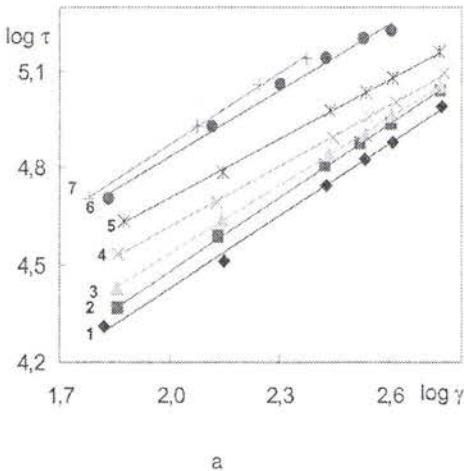


Table 3 Electrical conductivity of the PET/carbon black Printex L6 composites

No	Printex L6 [%]	Conductivity $\sigma$ [S.cm <sup>-1</sup> ]
1	3	$3,6 \cdot 10^{-4}$
2	6	$4,6 \cdot 10^{-3}$
3	10	$3,7 \cdot 10^{-2}$
4	15	$9,7 \cdot 10^{-2}$
5	20	$3,2 \cdot 10^{-1}$
6	25	$5,8 \cdot 10^{-1}$
7	30	$1,0 \cdot 10^0$

Table 4 Electrical conductivity of the PET(PP)/carbon black Printex L6 composites, (content of PP 30 wt%)

No	Printex L6 [%]	Conductivity $\sigma$ [S.cm <sup>-1</sup> ]
8	2,1	$6 \cdot 10^{-5}$
9	4,2	$1,4 \cdot 10^{-3}$
10	7,0	$9 \cdot 10^{-3}$
11	10,5	$4,5 \cdot 10^{-2}$
12	14	$4,3 \cdot 10^{-2}$
13	17,5	$2,4 \cdot 10^{-1}$
14	21	$5,6 \cdot 10^{-1}$

The dispersion of the pigment Printex L6 in PET behaves as a non-Newtonian liquid (Fig. 2, Table 2). The melt viscosity of the dispersion increases with the concentration of the carbon black pigment in PET (Fig. 2–4). The dependence of viscosity on the pigment concentration changes approximately at 15 wt% of carbon black content in PET (Fig. 4). Higher slope of the curve at higher concentrations of the pigment indicates a change in the structure of the dispersion. The agglomerates of the pigment grow the number of contacts between particles increases and the flow of the melt composite is reduced. At low concentration of the pigment, the power law index  $n$  decreases with increasing of pigment concentration, at higher con-

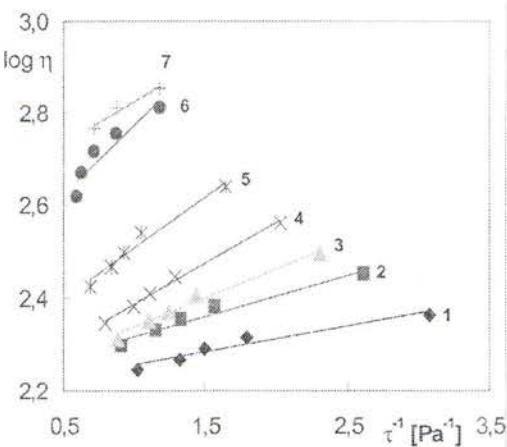


Fig. 2 Dependence of shear stress  $\tau$  on shear rate  $\dot{\gamma}$  (a) and viscosity  $\eta$  on  $\tau^{-1}$  (b) for PET/Printex L6 concentrate dispersions. Concentration of the pigment in the composites: 1 – 3 wt%, 2 – 6 wt%, 3 – 10 wt%, 4 – 15 wt%, 5 – 20 wt%, 6 – 25 wt%, 7 – 30 wt%

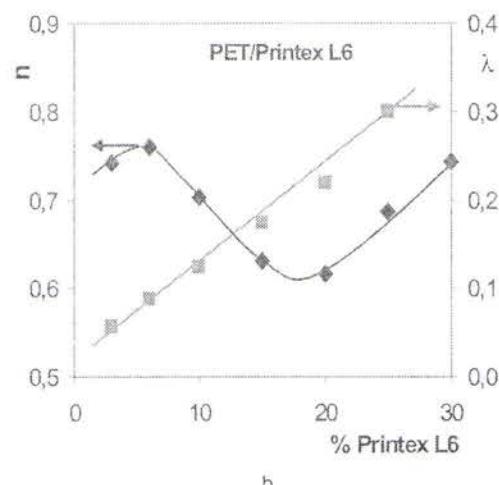
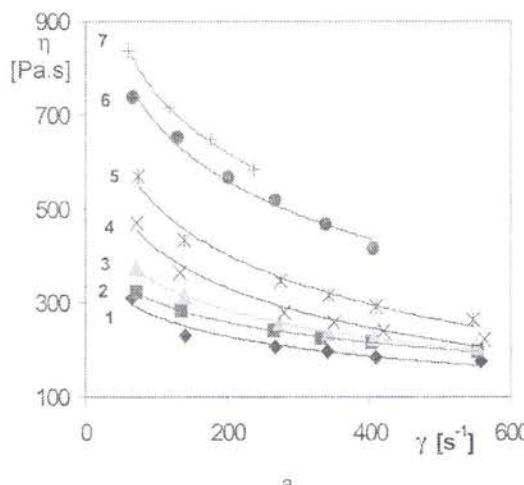


Fig. 3 (a) Dependence of the viscosity  $\eta$  on the shear rate  $\dot{\gamma}$  for PET/Printex L6 concentrate dispersions. Concentration of the pigment in the composites: 1 – 3 wt%, 2 – 6 wt%, 3 – 10 wt%, 4 – 15 wt%, 5 – 20 wt%, 6 – 25 wt%, 7 – 30 wt%.  
 (b) Dependence of the power law index  $n$  and agglomeration coefficient  $\lambda$  of the PET/Printex L6 concentrate dispersions ( $T = 275^\circ\text{C}$ ) on the content of the carbon black Printex L6

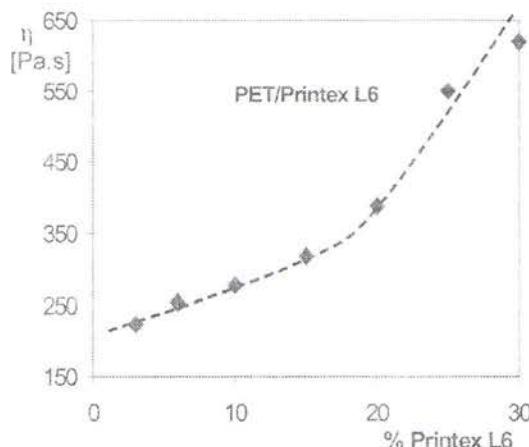


Fig. 4 Dependence of the viscosity of the PET/Printex L6 concentrate dispersions ( $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 275^\circ\text{C}$ ) on the content of the carbon black Printex L6

centration passes through a minimum and begins to increase above 20 wt% concentration of the pigment

Table 5 Influence of compatibilisers on the electrical conductivity of PET(PP)/Printex L6 composites

No	Printex L6 [%]	PP [%]	Compatibiliser [%]	Conductivity $\sigma$ [ $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
15	15	–	3% LiE	$2.3 \cdot 10^{-2}$
16		–	7% Teg	$7.3 \cdot 10^{-2}$
17		–	7% S 44P	$4.3 \cdot 10^{-2}$
18	15	30	3% LiE	$6.4 \cdot 10^{-2}$
19		30	7% Teg	$7.1 \cdot 10^{-2}$
20		30	7% S 44P	$9.1 \cdot 10^{-2}$

(Table 2, Fig. 3b). The maximum of the deviation from the Newtonian flow (minimum of  $n$ ) is obtained for the same concentration as the “break” of the dependence of the viscosity on the pigment concentration (Fig. 4). The “agglomeration coefficient”  $\lambda$  increases with the carbon black concentration.

The electrical conductivity of the PET/carbon black composites increases with the pigment concentration (Fig. 5). A very low percolation threshold (the critical

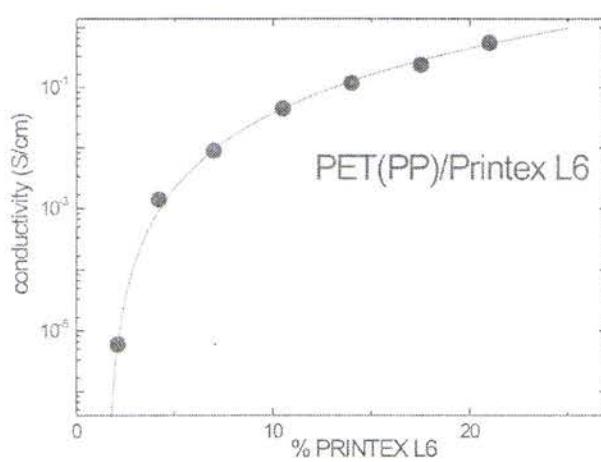
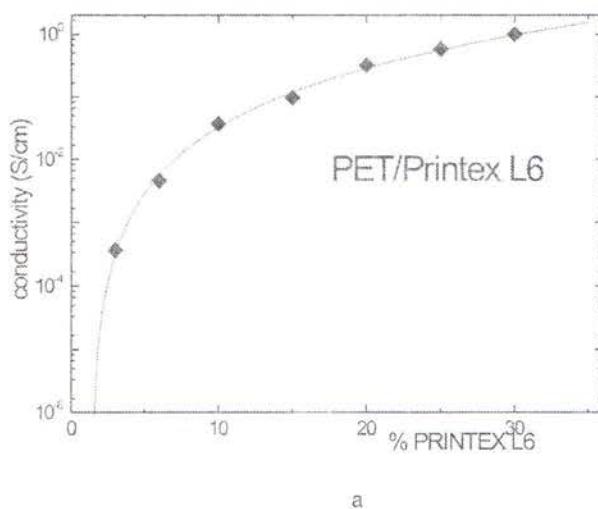


Fig. 5 Dependence of the conductivity of PET/Printex L6 (a) and PET(PP)/Printex L6 (b)

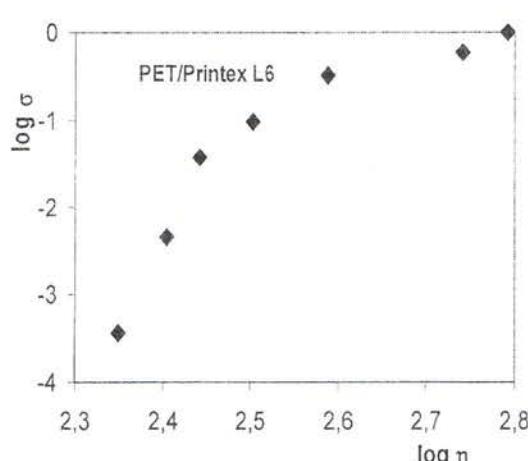


Fig. 6 Dependence of the electrical conductivity on the viscosity (at 275 °C,  $\dot{\gamma}=200 \text{ s}^{-1}$ ) of PET/Printex L6 composites

concentration of the carbon black above which continuous conducting network of carbon black exists in the polymer matrix) was found in both PET (0.8 wt%) and PET(PP) (1.1 wt%) composites. When PET/carbon black dispersion is diluted by 30 wt% of PP a three component composite PET/PP/carbon black Printex L6 is formed. The dependence of the electrical conductivity of these composites on the concentration of carbon black is the practically the same as for the two component composites without PP (Fig. 5).

PET/carbon black composites with 15 wt% content of pigment were modified by common compatibilisers such as polyester wax (LiE), polysiloxanes (Teg) and polypropylene glycol/stearic acid (S 44P). According to the results in the Table 5 these modifications do not lead to an increase of the electrical conductivity of the complex PET/PP composites. The conductivity level is approximately the same as for unmodified PET/carbon black concentrate dispersions.

Spinning trials using PET(PP)/carbon black dispersions were successful only up to 6 wt% of the carbon black particles in the polymer matrix. The linear resistance of the fibres was very high ( $> 10^{11} \Omega/\text{cm}$ ). To improve the spinnability of the PET/carbon black dispersions it is necessary to look for suitable compatibilisers and to optimise the spinning conditions.

## Conclusion

- PET(PP)/carbon black Printex L6 concentrate dispersions (composites) were prepared. The rheological properties and electrical conductivity of these composites were evaluated.
- The percolation threshold of the conductivity for PET(PP)/carbon black composites was evaluated.
- Common compatibilisers did not improve the electrical conductivity of the PET(PP)/carbon black composites.

**Acknowledgement:** Support of the APVT (grant 20-011404), VEGA (grant 1/2475/05) and VEGA (1/2021/05) grant agencies is appreciated.

## References

1. Harlin, P., Nousiainen, P.: *Chem. Fibers Int.* 53, 2003, p. 42
2. Vogel, R., Jenschke, W., Beyrenther, R.: *Chem. Fibers Int.* 50, 2000, p. 584
3. Medalia, A. I.: *Rubb. Chem. Technol.* 59, 1986, p. 432
4. Lux, F.: *J. Mater. Sci.* 28, 1993, p. 285
5. Chodák, I., Omastová, M., Piontek, J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 2001, p. 1903
6. Zhang, C., Yi, X. S., Yui, H., Asai, S., Sumita, M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 1998, p. 1813
7. Anonym, *Chem. Fib. Int.* 49, 1999, p. 62
8. Bengtsson, P., Kubat, J., Klasan, C., Hegueen, D. H.: *Polym. Eng. Sci.* 33, 1993, p. 573
9. Chin, H. T., Chin, W. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 61, 1996, p. 607
10. Anonym, Lenzing AG producer, *Textilveredlung* 22, 1987, p. 412
11. Pat USA 4585696
12. Omastová, M., Prokeš, J., Podhradská, S., Chodák, I.: *Macromol. Symp.* 170, 2001, p. 231
13. Wessling, B.: *Polymer Eng. Sci.* 31, 1991, p. 1200
14. Feller, J. F., Linossier, I., Levesque, G.: *Polym. Adv. Technol.* 13, 2002, p. 714
15. Cheah, K., Forsyth, M., Simon, G. P.: *Synth. Metals* 102, 1999, p. 1232
16. Feller, J. F., Bruzand, S., Grohens, Y.: *Polym. Mater. Letters* 58, 2004, p. 739
17. Pötschke, P., Bhattacharyya, A.R., Janke, A., Goering, H.: Composites of polycarbonate with carbon nanotubes and their use in melt mixed blends with polyethylene, In: Proceedings of 18<sup>th</sup> ModPol2003, Polymer Institute SAS, October 5–8, 2003, p. 35

Received: November 2005

## Vláknotvorné elektricky vodivé polymérne kompozity

Translation of Abstract:  
**Fibre-forming electrically conductive polymer composites**

V práci sa prezentuje príprava, reologické vlastnosti a elektrická vodivosť vláknotvorných kompozitov na báze polyetyléntereftalátu (PET) a elektricky vodivých sadzí (pigment Printex L6). Polymérne kompozity boli pripravené v širokej škále koncentrácie pigmentu (0-30% hm.) klasickým postupom prípravy pigmentových koncentrátov pre farbenie PET vlátkien v hmote. Reologické vlastnosti kompozítov v tavenine sa merali na kapilárnom extruziometri. Elektrická vodivosť kompozítov sa stanovila štandardnou štvorkontaktnou metódou

na geometricky definovaných vzorkách pripravených extrúziou na plastometri. Extrapoláciou sa stanovil perkolačný prah (kritická koncentrácia pigmentu) elektrickej vodivosti kompozitov.

V práci sa diskutuje vzťah medzi reologickými a elektrickými vlastnosťami kompozitov a tiež vplyv niektorých aditív na elektrickú vodivosť kompozitov. Zvlákňovaním z taveniny sa pripravili kompozitné vlákna do maximálnej koncentrácie pigmentu 6% hm. Elektrická vodivosť vlátkien bola na úrovni antistatických vlátkien.

## Polypropylene fibres modified by copolyamides

### Part I. Preparation of modified fibres and their properties

Krištofič M., Náčiniaková Z., Legéň J., Ryba J.

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

This contribution is devoted to the synthesis of copolyamides from  $\epsilon$ -caprolactam (CL) and ADETA nylon salt from adipic acid (A) and diethylenetriamine (DETA) and an evaluation of some their basic characteristics. Copolyamides containing 5, 10 or 15 wt.% of ADETA nylon salt were used as additives and PP fibres modified with 4, 8 and 12 wt.% of copolyamides were prepared.

The molecular weights of copolyamides are high enough to consider them as polymer additives. The melting temperatures are lower in comparison with homopolyamide PA 6 and their thermal stability is equal to that of PP.

The mechanical, electric and sorptive properties of modified PP fibres depend on the amount of copolyamide in the fibre. The higher the amount of each copolyamide, the higher the degree of elasticity and sorption of water vapour. Also the electric properties are better, and the tensile strength of modified PP fibres is lower.

### INTRODUCTION

The modification of PP and PP fibres is interesting from the point of view of research and technology as well. There are several possibilities for improving their properties. Physical and chemical modifications are basic ways which can be commonly used and they are reported on many papers.

Among the chemical modifications grafting of a PP membrane surface with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) [1] and PP hollow fibre membrane surface with N,N-dimethylaminoethyl metacrylate [2] leads to the higher hydrophilicity of a PP surface.

The hydrophilic modification of a PP fibres by oxy-fluorination is another method to decrease the water contact angle remarkably and increase the polarity and hydrophilicity of the PP surface [3].

Surface modification, i. e., impregnation of a PP non-woven fabric via monomer grafting (e.g., acrylic acid) to a depth of  $\leq 100\mu\text{m}$  without changing the shape of the material gives better hydrophilicity [4].

Durable hydrophilic and antistatic surface effects for PP fibres and fabrics without altering their bulk properties are assured by new surface modifiers [5].

The penetration of organometallic compounds (e. g.,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) into polymers like PP, PA, PES, and PU surfaces under supercritical  $\text{CO}_2$  shows an increased surface hydrophilicity [6].

The physical modification consists mainly in the addition of other components as additives into the PP, and their homogenization and processing into the final product, e.g., fibre. These additives can be either low molecular compounds or macromolecular ones.

Modified PP fibres composed of PP and aluminosiloxane prepared by melt blending and followed by

spinning have significantly modified antistatic properties [7].

PP fibres modified via blending with ethylene-vinyl-acetate copolymer and ethylene-propylene copolymer indicate better hydrophilicity and dyeing ability [8].

Polyamideureas as additives to PP contribute to the better sorptive and electrical properties of modified PP fibres [9].

PP fibres modified with alkaline copolyamides have better hydrophilicity, dyeability and electrical properties as well [10].

### EXPERIMENT

#### Material used:

- polypropylene, PP TI 902, Slovnaft, Slovakia
- $\epsilon$ -caprolactam, CL, Nylstar Humenné, Slovakia
- adipic acid., anal. grade, A, Aldrich
- diethylenetriamine, DETA, Aldrich, vacuum distilled once
- copolyamides, KOPA synthesized from  $\epsilon$ -caprolactam, adipic acid and diethylenetriamine
- sulphuric acid, 93% anal. grade
- water.

#### Preparation of the Copolyamides and Their Properties

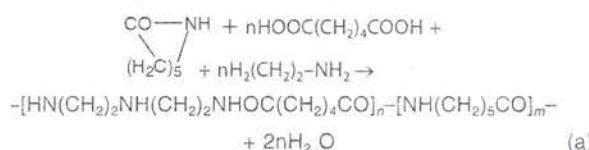
Copolyamides made from  $\epsilon$ -caprolactam (CL), adipic acid A, and diethylenetriamine (DETA) (A and DETA as components of ADETA nylon salt) were prepared by the poly(addition-condensation) reaction proceeding in the melt in the  $\text{N}_2$  atmosphere in two steps.

**Step A.** The hot DETA solution in ethanol (part I)

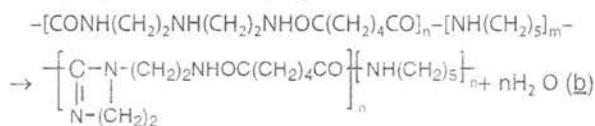
was successively added to the hot solution of the adipic acid in ethanol (part II), which was contained in a glass apparatus immersed in a thermostated oil bath. After mixing parts I and II of the nylon salt, ethanol was gradually distilled off at  $T = 90^\circ\text{C}$ .

**Step B.** After the maximum removal of the ethanol the temperature rose to  $T = 110^\circ\text{C}$ , and the whole amount of CL was added. After the melting of the CL and homogenization, the temperature of the melt rose again, and the polyreaction started with the evaporation and condensation of the reaction water. The polyreaction was carried out at the atmospheric pressure over 3 hours. The temperature of the melt achieved  $270\text{--}280^\circ\text{C}$  at the end of the polyreaction. The melt was poured onto a metal plate in the form of ribbon and cut into chips.

Reaction schemes: Polyreaction **a** - production of a linear alkaline copolyamide from  $\epsilon$ -caprolactam, adipic acid and diethylenetriamine:



Polyreaction **b** in a vacuum – cyclization of the alkaline copolyamide to the polyamideimidazoline:



The copolyamides were designated by the mass fraction  $w$  of the ADETA nylon salt in the mixture of CL + ADETA at the beginning of the polyreaction:

KOPA 5: 5 wt.% of ADETA and 95 wt.% of CL,  
KOPA 10: 10 wt.% of ADETA and 90 wt.% of CL,  
KOPA 15: 15 wt.% of ADETA and 85 wt.% of CL,

To determine the low-molecular (water-soluble) compounds (LMC) an amount of about 2 g of each of the copolyamide chips was extracted in hot water for 1 h. The extracted and air-dried copolyamides were dried at  $T = 105^\circ\text{C}$  in a vacuum oven and stored in a desiccator. The amount of LMC was determined from the mass difference before and after the extraction and drying.

The limiting viscosity number (intrinsic viscosity –  $[\eta]$ ) as a value corresponding to the molar weight of the extracted copolyamides was determined viscosimetrically in a solution of 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , anal. grade, at  $T = 25^\circ\text{C}$ , and graphically from the dependence:

$$\eta_{sp}/w_1 = f(w_1) \text{ and } \eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$$

where  $t$  is the flow time of the polymer solution,  $t_0$  is the flow time of the pure solvent, and  $w_1$  is the polymer mass fraction in the solution.

The thermal stability and melting temperatures  $T_m$  were estimated by DTA measurement in air atmosphere using a Derivatograph Q-1500D (MOM Budape-

Table 1 Characteristics of the copolyamides

T, °C	$\Delta m$ , wt.-%			
	PP	KOPA 5 ADETA	KOPA 10 ADETA	KOPA 15 ADETA
140	0.2	0.1	3.2	1.5
240	1.1	1.0	4.8	2.2
280	2.3	1.5	5.5	2.7
320	5.3	2.7	7.0	4.0
360	14.1	4.7	9.5	6.5
400	33.2	20.4	25.9	24.1
420	49.9	46.5	48.5	48.8

Table 2 Thermal stability of the PP and copolyamides

PP containing	$U_{max}$ [V]	$t_{1/2}$ [s]	S [wt.%]
PP	530	37	0.29
4% KOPA 5 ADETA	460	31	0.28
8% KOPA 5 ADETA	400	14	0.52
12% KOPA 5 ADETA	420	9	0.82
4% KOPA 10 ADETA	440	28	0.38
8% KOPA 10 ADETA	360	8	0.59
12% KOPA 10 ADETA	280	3	0.76
4% KOPA 15 ADETA	360	31	0.33
8% KOPA 15 ADETA	380	7	0.72
12% KOPA 15 ADETA	270	2	0.71

pest, Hungary). The basic characteristics of PP and copolyamides (amount of LMC, intrinsic viscosity and  $T_m$ ) are indicated in Table 1. The thermal stability of the PP and copolyamides are given in Table 2.

The dried copolyamides and PP were used for the preparation of the blended chips. A mixture consisting of the relevant amounts of PP and copolyamide was melted in a single-screw extruder at the temperatures of its 3 zones  $T_1 = 230^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 250^\circ\text{C}$  and  $T_3 = 260^\circ\text{C}$ . The blended ribbon was cooled down in cold water and cut into chips. The air-dried blend chips were finally vacuum-dried at  $T = 105^\circ\text{C}$  and used for spinning. The spinning of the blends was performed by laboratory spinning equipment with an extruder  $\varnothing = 16\text{ mm}$  at  $T = 250^\circ\text{C}$ , with take up  $150\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  with and without lubricant (13 fibrils). After spinning, the fibres were drawn to the drawing ratio  $\lambda = 3$  (nonlubricated and lubricated ones as well) and  $\lambda = 4$  (lubricated fibres only).

#### Evaluation of the Fibres's Properties

The electric, sorptive and mechanical properties of the unmodified and modified PP fibres were studied.

The electric properties of the nonlubricated fibres with  $\lambda = 3$  were measured by POLYSTAT 1 equipment. A fibre sample with a surface of about  $1\text{--}1.4\text{ cm}^2$  was charged up to the maximum potential  $U_{max}$  simultaneously, the time of achieving the zero potential

**Table 3** Electrostatic properties and sorption of water vapour S of the unmodified and modified PP fibres,  $\lambda = 3$ 

Polymer	LMC [vol.-%]	$[\eta]$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$T_m$ [ $^\circ\text{C}$ ]
KOPA 5 ADETA	10.4	86	208
KOPA 10 ADETA	11.0	62	199
KOPA 15 ADETA	12.4	57	190

$U_{\max}$  – maximal potential at the beginning of the measurement,  
 $t_{1/2}$  – half time of the discharging

**Table 4** Tensile strength TS, elongation E and elastic deformation  $\varepsilon^0$  of unmodified and modified PP fibres,  $\lambda = 4$ 

PP containing	TS [ $\text{cN. dtex}^{-1}$ ]	E [%]	$\varepsilon^0$ [%]
PP	2.83	33	80.2
4% KOPA 5 ADETA	2.52	33	78.9
8% KOPA 5 ADETA	2.27	24	80.5
12% KOPA 5 ADETA	1.98	31	82.9
4% KOPA 10 ADETA	2.53	24	79.4
8% KOPA 10 ADETA	2.56	24	85.4
12% KOPA 10 ADETA	2.24	25	86.3
4% KOPA 15 ADETA	2.76	20	79.7
8% KOPA 15 ADETA	2.80	28	86.5
12% KOPA 15 ADETA	2.33	24	88.8

was recorded. From this dependence it was possible to obtain the half time of discharging  $t_{1/2}$ . The sorption of water vapour  $S$  was evaluated gravimetrically at the temperature  $T = 21.7^\circ\text{C}$  and the 65 % relative humidity using the lubricated fibres. The results are listed in Table 3.

The mechanical properties were measured on the Instron 1112 apparatus. The clamping length and deformation rate were 100 mm and 500  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , respectively. The elastic deformation was measured on an Instron 1112 apparatus using the hysteresis loops method at a clamping length of 100 mm and a deformation rate of 200  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . A diagram of the elastic values (Fig. 1) was obtained from the hysteresis loops. From this diagram the following quantities were determined:

$\varepsilon_{el}$  – elastic extension,  $\varepsilon_t$  – total extension, and  $\varepsilon^0$  – elastic deformation in % defined as the ratio of elastic extension  $\varepsilon_{el}$  to total extension  $\varepsilon_t$  according to Fig. 1.

$$\varepsilon^0 = (\varepsilon_{el}/\varepsilon_t) \times 100$$

The results are shown in Table 4.

### 3. DISCUSSION

Polymer additives – copolyamides from CL, adipic acid and diethylenetriamine with a high enough molecular weight can be prepared using poly(addition-condensation) reaction in amelt within 3 hours. The intrinsic viscosities obtained,  $[\eta]$ , are relatively high,

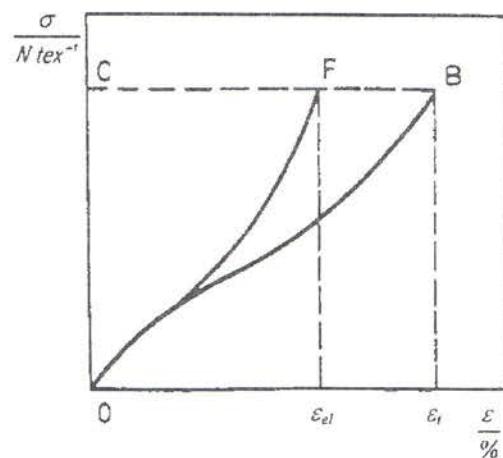


Fig. 1 Diagram  $\sigma = f(\varepsilon)$  of elastic values

and a higher amount of ADETA comonomer lowers this value. This is probably due to the higher volatility of diethylenetriamine during the preparation of ADETA nylon salt in the first step A of the polyreaction, i.e., the potential loss of DETA. This loss disturbs the balance of the reactive groups constituting macromolecules, which leads to a decrease in the molecular weight of the copolyamide.

The contents of the low molecular compounds, (LMC) is comparable to that of the commercial unextracted PA 6, which is 8–12 wt.% according the temperature of the polyreaction. The melting temperatures of the copolyamides  $T_m$  are lower in comparison to the PA6 ( $\sim 220^\circ\text{C}$ ) but higher in comparison to the PP ( $\sim 165^\circ\text{C}$ ). The higher the content of the minor comonomer (ADETA nylon salt), the lower the melting temperature of the copolyamide (Table 1).

The thermal stability of the PP and copolyamides is very good and comparable to each other. A little higher level of decomposition is observed for the KOPA 10 ADETA. The absolute values of the amount of low molecular compounds deliberated at the processing temperatures, i.e. 250–260  $^\circ\text{C}$  for the copolyamides are practically the same as for the PP (Table 2).

The electrostatic properties of the PP and modified PP fibres were evaluated on the basis of the two parameters –  $U_{\max}$  and  $t_{1/2}$ . According to the results given in Table 3, it can be stated that the electrostatic properties are positively influenced by the copolyamides. The improvement of the electrostatic properties through modification is slight with 4 wt.% of any copolyamide. By increasing the copolyamide content to the level of 8 wt.%, and mainly at 12 wt.%, the above-mentioned properties are essentially improved.

The water vapour sorption  $S$  increases with the increased amount of copolyamide in the modified PP fibres according to the results in Table 3.

The mechanical properties, i.e. the tensile strength TS, elongation E and elastic deformation  $\varepsilon^0$  are reported in Table 4. The tensile strength of the modified

fibres is mainly negatively influenced by copolyamides with a lower relative molecular weight and by the mixed structure of two components with a lower compatibility i.e. the PP and copolyamide. The decrease in tensile strength TS is relatively low at 4 wt.% and 8 wt.% of each copolyamide. Elongation E of the modified PP fibres is not practically affected. The elastic deformation  $\varepsilon^0$  of the PP fibres modified with 4 wt. % of copolyamides is the same as the unmodified PP fibres. An increased amount of copolyamides in the modified PP fibres improves their elastic deformation.

#### 4. CONCLUSION

1. Copolyamides from  $\epsilon$ -caprolactam, adipic acid and diethylenetriamine can be prepared over 3h with relatively high molecular weight. The amount of low molecular weight in copolyamides is comparable with that in the homopolymer PA6. The melting temperatures of the copolyamides are lower in comparison with PA6, and the higher amount of ADETA comonomer lowers essentially the melting temperature.
2. The decomposition of the PP and copolyamides at higher temperatures (in the melt) are at the same level.
3. The electrostatic properties of the modified PP fibres are positively affected at a 4 wt.% content of any copolyamide and (much) better at 8 wt.%, and mainly 12 wt.% of the copolyamide in the PP.
4. The tensile strength of the modified PP fibres is essentially negatively influenced only at the highest amount of the 12 wt.% of the copolyamide in the PP. Elongation is practically uninfluenced. The elastic deformation is slightly positively effected by higher amount of the copolyamide.

5. The sorption of water vapour is positively affected by the higher amount of the copolyamide in the modified PP fibres.

**Acknowledgement:** The support of the National Grant Agency of Slovakia APVT-20-010102 and VEGA 1/2475/05 is appreciated.

#### 5. REFERENCES

1. Liu, Z. M., Xu, Z. K. Wang, J. Q., Wu, J., Fu, J. J., Surface modification of polypropylene microfiltration membranes by graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone, in CA 141: 296848
2. Dai, Q. W., Xu, Z. K., Deng, H-t, Liu, Z-m, Wu, J., Seta P., Surface modification of microporous polypropylene membranes by graft polymerization of N, N-dimethylaminoethyl methacrylate, in CA 141: 367039
3. Lee, B.K., Lee, Y.S., Chong, Y.B., Choi, J.B., Rho, J.S., Hydrophilic modification of polypropylene film by oxyfluorination, in CA 139: 382312
4. Kamazawa, H., Surface modification of polymer material via monomer grafting and/or hydrophilic treatment and its applications, Patent Application WO 2003002641 A1, 9.1. 2003, in CA 138: 57037
5. Yu, T.H., Leggio, A., New Joint INDA – TAPPI Conference, Atlanta, GA, USA, Sept.. 24–26, 2002, Conference Proceedings 504–514, in CA 139: 118609
6. Sawaguchi, T., Polymer surface modification method and surface modified polymers. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP pat. 2003002994 A2, 8.1. 2003, in CA 138: 74221
7. Yoon, Ch. S., Ji, D.S., Modification and properties of polypropylene fibers using aluminoxiloxane. Fibers and Polymers, 4 (4), 210-214, in CA 141: 333471
8. Krištofič M., Ujhelyiová A., Marcinčin A., Alexy P., Prchal V., Fibre-forming polypropylene modified by copolymers of ethylene, Fibres & Textiles in Eastern Europe 5, 1997, 51–53
9. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A., Prchal V., Blended fibre forming polymer system PP/polyamideuera III. Properties of modified PP Fibres. Vlákna a textilia, 4, 1997, 14–16
10. Krištofič M., Hricová M., Ujhelyiová A., Modification of PP fibres with alkaline copolyamides, Macromol. Symp. 170, 291–299 (2001)

Received: October 2005

# Polypropylénové vlákna modifikované kopolyamidmi

## Časť I. Príprava modifikátorov, modifikované vlákna a ich vlastnosti

Translation of article:

**Polypropylene fibres modified by copolyamides**

**Part I. Preparation of modifiers, modified fibres and their properties**

Tento príspevok je venovaný syntéze kopolyamidov z ε-kaprolaktámu CL a nylonovej soli ADETA z kyseliny adipovej (A) a dietyléntriáminu (DETA) a hodnoteniu niektorých ich základných vlastností. Kopolyamidy obsahujúce 5, 10 alebo 15% hm. nylonovej soli ADETA boli použité ako aditíva pre vláknotvorný PP a PP vlákna modifikované 4, 8 a 12 hm.% kopolyamidov boli pripravené.

Molové hmotnosti kopolyamidov sú dostatočne vysoké na to, aby sme ich považovali za polymérne aditíva. Teploty tavenia sú nižšie v porovnaní s teplotou tavenia homopolyamidu PA6 a ich tepelná stabilita je porovnatelná s PP.

Mechanické, elektrické a sorpčné vlastnosti modifikovaných PP vláken závisia na obsahu kopolyamidu vo vlákne. Čím je vyšší obsah kopolyamidu tým nižšia je pevnosť, tým vyšší je stupeň elasticity a sorpcia vodných párov, a tým lepšie sú elektrické vlastnosti modifikovaných PP vláken.

### ÚVOD

Modifikácia polypropylénu a PP vláken je aktuálnej cieľ výskumu i technológie. Je veľa možností ako dosiahnuť zlepšenie ich vlastností.

Fyzikálna a chemická modifikácia sú cesty, ktoré môžu byť zvyčajne použité a sú dokumentované v mnohých príspevkoch.

Medzi chemickými modifikáciami môžeme nájsť očkovanie povrchu PP membrán poly(N-vinyl-2-pyridínom) (1) a povrchu membrán z dutých PP vláken pomocou N, N-dimethylaminoethyl metakrylátu (2), čo vedie k vyšej hyrofilité povrchu PP.

Hydrofilná modifikácia PP filmov oxyflourináciou je ďalšia metóda pre podstatné zvýšenie uhla zmáčania pre vodu, polarity a hydrofility povrchu PP (3).

Povrchová modifikácia t.j. impregnácia PP netkaných textílií a následným očkovaním (napr. kyselinou akrylovou) do hĺbky  $\leq 100\mu\text{m}$  bez zmeny tvaru materiálu zabezpečí lepšiu hydrofilitu (4).

Trvanlivý hydrofilný a antistatický efekt povrchu PP vláken a tkanín bez zhoršenia objemových vlastností sa dosiahne novými povrchovými modifikátorami (5).

Preniknutie organokovovej zlúčeniny (napr. Si(Et)<sub>4</sub>) do povrchu polyméru ako PP, PA, PES alebo PU pri superkritickom CO<sub>2</sub> spôsobilo zvýšenú povrchovú hy-

drofilitu materiálu (6).

Fyzikálna modifikácia spočíva predovšetkým v pridaní ďalšej zložky ako aditíva do PP, jej homogenizáciu s PP a spracovanie na konečný produkt napr. vlákna. Tieto aditíva môžu mať molovú hmotnosť v širokom rozsahu, ale tie s vyššou molovou hmotnosťou sú výhodnejšie.

Modifikované PP vlákna zložené z PP a aluminosiloxánu pripravené zmiešaním v tavenine a zvláknení majú podstatne modifikované antistatické vlastnosti (7).

PP vlákna modifikované zmiešaním PP, kopolymeru etylén-vinylacetát a kopolymeru etylén-propylén v tavenine a zvláknení vykazujú lepšiu hydrofilitu a farbiteľnosť (8).

Polyamidmočoviny ako aditíva prispievajú k zlepšeniu sorpčných a elektrických vlastností modifikovaných PP vláken (9).

PP vlákna modifikované zásaditými kopolyamidmi majú lepšiu hydrofilitu, vyfarbiteľnosť a elektrické vlastnosti (10).

### 1. EXPERIMENT

Použité materiály:

- polypropylén, PP TI 902, Slovnaft,
- ε-kaprolaktám, CL, Nylstar Humenné,
- kyselina adipová, p.a. A, Aldrich,
- dietyléntriámín, DETA, Aldrich, raz vákuovo predestilovaný,
- kopolyamidy KOPA zosyntetizované z ε-kaprolaktámu, kyseliny adipovej a dietyléntriáminu,
- kyselina sírová, 93 % p.a.
- voda

### Príprava kopolyamidov a ich vlastnosti

Kopolyamidy z ε-kaprolaktámu (CL), kyseliny adipovej (A) a dietyléntriáminu (DETA) (A a DETA ako zložky nylonovej soli ADETA) boli pripravené poly(adično-kondenzačnou) reakciou v tavenine a dúsikovej atmosfére vo dvoch krokoch.

Krok A. Horúci roztok DETA v etanole (časť I) bol postupne pridávaný k horúcemu roztoku kyseliny adipovej v etanole (časť II) v sklenej aparátu ponorennej v termostatovanom olejovom kúpeli. Po zmiešaní časti

I a II bol etanol postupne oddestilovaný pri teplote  $T = 90^\circ\text{C}$ .

Krok B. Po odstránení maximálneho množstva etanolu sa teplota taveniny zvýšila na hodnotu  $T = 110^\circ\text{C}$  a pridalo sa celé množstvo  $\epsilon$ -kaprolaktámu. Po roztavení CL a homogenizácii taveniny jej teplota znova stúpala a polyreakcia začala uvoľňovaním a kondenzáciou reakčnej vody. Polyreakcia za atmosferického tlaku trvala 3h. Teplota taveniny dosiahla na konci polyreakcie  $270 - 280^\circ\text{C}$  a tavenina bola vyliata na kovovú platňu vo forme struny a porezaná na granulát.

Reakčná schéma a vyjadruje prípravu lineárneho zásaditého kopolyamidu obsahujúceho sekundárne NH – skupiny za atmosferického tlaku, reakčná schéma b vyjadruje cyklizáciu zásaditého kopolyamidu za vzniku imidazolínových kruhov.

Kopolyamid bol označený číslom vyjadrujúcim hmotnostné percento nylonovej soli ADETA zo zmesi CL + ADETA na začiatku polyreakcie:

KOPA 5: 5 hm.% ADETA a 95 hm.% CL

KOPA 10: 10 hm.% ADETA a 90 hm.% CL

KOPA 15: 15 hm.% ADETA a 85 hm.% CL

Extrakciou asi 2g každého kopolyamidu vo vriacej vode počas 1h boli stanovené nízkomolekulové (vodorozpustné) látky LMC. Extrahované a vzduchosuché kopolyamidy boli sušené pri  $T = 105^\circ\text{C}$  vo vákuovej sušiarni a uložené v exikátore. Množstvo LMC bolo určené z rozdielu hmotností pred a po extrakcii a sušení.

Limitné viskozitné číslo  $[\eta]$  ako hodnota zodpovedajúca molovej hmotnosti extrahovaných kopolyamidov bolo stanovené viskozimetricky v roztoku 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a., pri teplote  $T = 25^\circ\text{C}$  a graficky zo závislosti:

$$\eta_{sp}/W_1 = f(w_1) \quad \text{a} \quad \eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$$

kde  $t$  je čas prietoku roztoku polyméru,  $t_0$  je čas prietoku čistého rozpúšťadla a  $w_1$  je hmotnostné % polyméru v roztoku.

Tepelná stabilita a teploty tavenia  $T_m$  boli určené z DTA merania v atmosfére vzduchu s použitím prístroja Derivatograph Q – 1500D (MOM Budapešť, Maďarsko). Základné charakteristiky PP a kopolyamidov (obsah LMC, limitné viskozitné číslo  $[\eta]$  a  $T_m$ ) sú uvedené v Table 1. Tepelná stabilita PP a kopolyamidov sú uvedené v Table 2.

Vysušené granuláty kopolyamidov a PP boli použité pre prípravu zmesného granulátu. Zmes obsahujúca príslušné množstvá PP a kopolyamidu bola pretavená v jednozávitkovom extrúderi pri teplotách jeho 3 zón  $T_1 = 230^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 250^\circ\text{C}$  a  $T_3 = 260^\circ\text{C}$ . Zmesná struna bola chladená studenou vodou a posekaná na granulát. Vzduchosuchý granulát bol následne vákuovo vysušený pri teplote  $T = 105^\circ\text{C}$ . Vysušený granulát PP modifikovaného kopolyamidom bol zvláknený laboratórnym zvlávkňovacim zariadením pri teplote  $T = 250^\circ\text{C}$  (s extrúderom  $\emptyset = 16\text{ mm}$ , pri odfahovej rýchlosťi  $150\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  s použitím aj bez použitia pre-

parácie (13 fibríl). Po zvláknení boli vlákna vydžené na  $\lambda = 3$  (vlákna s preparáciou aj bez preparácie) a  $\lambda = 4$  (len vlákna s preparáciou).

### Stanovenie vlastností vlákien

Elektrické vlastnosti vlákien pripravených bez preparácie ( $\lambda = 3$ ) boli stanovené na prístroji Polystat 1. Vzorka vlákna s plochou asi  $1-1.4\text{ cm}^2$  bola nabitá na maximálny potenciál  $U_{max}$  a postupne bol zaznamenaný čas poklesu náboja na nulu. Z tejto závislosti bol odčítaný polčas rozpadu náboja  $t_{1/2}$ .

Sorpcia vodných pár S bola vyhodnotená gravimetricky pri teplote  $T = 21.7^\circ\text{C}$  a relatívnej vlhkosti vzduchu 65 % použijúc vlákna s preparáciou. Výsledky sú uvedené v Table 3.

Mechanické vlastnosti boli namerané na prístroji Instron 1112. Upínacia dĺžka a rýchlosť deformácie boli 100 mm a  $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Elastická deformácia bola meraná tiež na Instrone 1112 metódou hysteréznych slučiek pri upínacej dĺžke 100 mm a rýchlosťi deformácie  $200\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Diagram elastických hodnôt (Fig. 1) bol získaný z hysteréznych slučiek. Z tohto diagramu boli určené:  $\varepsilon_{cl}^0$  – elastické predĺženie,  $\varepsilon_t$  – celkové predĺženie a  $\varepsilon^0$  – elastická deformácia v % definovaná ako pomer elastického predĺženia  $\varepsilon_{cl}^0$  a celkového predĺženia  $\varepsilon_t$ :

$$\varepsilon^0 = (\varepsilon_{cl}^0/\varepsilon_t) \times 100$$

Výsledky sú uvedené v Table 4.

### 3. DISKUSIA

Polymérne aditíva – kopolyamidy z  $\epsilon$ -kaprolaktámu, kyseliny adipovej a dietyléntriámínu s dostatočne vysokou molovou hmotnosťou môžu byť pripravené poly(adično-kondenzačnou) reakciou v tavenine v priebehu 3h. Zistené hodnoty limitného viskozitného čísla  $[\eta]$  sú relativne vysoké a vyšší obsah komonoméru ADETA túto hodnotu znižuje. Je to pravdepodobne v dôsledku vyššej prchavosti DETA počas prípravy nylonovej soli ADETA v prvom kroku A polyreakcie t.j. možnej straty DETA. Táto strata narúša rovnováhu reakčných skupín vytvárajúcich makromolekuly, čo vedie k zniženiu molovej hmotnosti kopolyamidu.

Obsah nízkomolekulových látok LMC porovnateľný s ich obsahom v kommerčnom neextrahovanom PA6, ktorý je v rozmedzí 8–12 hm.% podľa teploty polyreakcie. Teploty tavenia kopolyamidov  $T_m$  sú nižšie v porovnaní s teplotou tavenia PA6 ( $\sim 220^\circ\text{C}$ ), ale vyššie v porovnaní s teplotou tavenia PP ( $\sim 165^\circ\text{C}$ ). Čím vyšší je obsah komonoméru ADETA, tým nižšia je teplota tavenia kopolyamidu (Table 1).

Tepelná stabilita PP a kopolyamidov je veľmi dobrá a navzájom porovnateľná. Tepelný rozklad kopolyamidu KOPA 10 ADETA je o málo vyšší ako ostatných

polymérov. Absolútne hodnoty obsahu nízkomolekulových látok uvoľnených pri teplotách spracovania, t.j. 250–260 °C sú pre kopolyamidy prakticky rovnaké ako u PP (Table 2).

Elektrostatické vlastnosti PP a modifikovaných PP vláken sú hodnotené dvomi parametrami  $U_{max}$  a  $t_{1/2}$ . Z výsledkov v Table 3 vyplýva, že elektrostatické vlastnosti sú pozitívne ovplyvnené už množstvom 4 hm.% kopolyamidu v PP. Zvýšením obsahu kopolyamidu na hodnotu 8 hm.% a 12 hm.% sa tieto vlastnosti podstatne zlepšia.

Sorpcia vodných pár stúpa so stúpajúcim obsahom kopolyamidov v modifikovaných PP vláknach ako to vidno z Table 3.

Mechanické vlastnosti, t.j. pevnosť, ťažnosť a elastická deformácia sú uvedené v Table 4. Najmä pevnosť modifikovaných vláken je negatívne ovplyvnené kopolyamidmi. Dôvodom je ich nižšia molová hmotnosť a zmesná štruktúra dvoch zložiek – PP a kopolyamidu s ich nižšou znášanlivostou. Zniženie pevnosti je relatívne nízke pri obsahu 4 hm.% a 8 hm.% kopolyamidu. Ťažnosť modifikovaných PP vláken nie je prakticky ovplyvnená. Elastická deformácia PP vláken modifikovaných 4 hm.% kopolyamidov je rovnaká ako nemodifikovaných PP vláken. Vyšší obsah kopolyamidov v modifikovaných PP vláknach zvyšuje hodnotu ich elastickej deformácie.

#### 4. ZÁVER

1. Kopolyamidy z ε-kaprolaktámu, kyseliny adipovej a dietyléntriamínu môžu byť pripravené v priebehu 3h s relativne vysokou molovou hmotnosťou. Obsah nízkomolekulových látok v kopolyamidoch je porovnatelný s ich obsahom v homopolymére PA 6. Teploty topenia kopolyamidov sú nižšie v porovnaní s PA 6 a vyšší obsah komonoméru ADETA znižuje ich teplotu tavenia.
2. Tepelný rozklad kopolyamidov a PP pri vyšších teplotách (v tavenine) je na rovnakej úrovni.
3. Elektrostatické vlastnosti modifikovaných PP vláken sú pozitívne ovplyvnené už pri obsahu 4 hm.% akéhokoľvek kopolyamidu a (oveľa) lepšie pri obsahu 8 hm.% a najmä 12 hm.% kopolyamidu v PP.
4. Pevnosť modifikovaných PP vláken je podstatne negatívne ovplyvnená len pri obsahu 12 hm.% kopolyamidu v PP. Ťažnosť nie je prakticky ovplyvnená. Elastická deformácia je mierne pozitívne ovplyvnené vyšším obsahom kopolyamidu.
5. Sorpcia vodnej pary je pozitívne ovplyvnená vyšším obsahom kopolyamidu v modifikovaných PP vláknach.

# THE EFFECT OF POLYVINYL ALCOHOL AND NANOADDITIVES ON THE COLOUR PROPERTIES OF MODIFIED POLYPROPYLENE FIBRES

Bolhová E., Ujhelyiová A., Strecká S., Rusnák R., Legéň J.

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

The modification of polypropylene (PP) fibres is often oriented to the improvement of their hydrophilicity and dyeability. The modification of PP by a nanoadditive (NA) is an effective way to prepare new fibres with advanced properties for textile and technical application.

A study of the colour characteristics and mechanical-physical properties of modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres is presented in this paper. On the basis of the experimental results, it is possible to state that modified PP/PVA/NA fibres have a higher sorption of a disperse dye than PP/PVA fibres. The addition of PVA and NA decreases the mechanical-physical properties as well as the orientation factor of the modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres.

## 1. Introduction

The PP is the most commonly used polyolefin polymer in the production of staple fibres and filaments for applications such as textiles, nonwovens, high-tenacity yarns and films. The success of the polymer can be attributed to several interesting as well as advantageous properties, namely easy processability, a low specific gravity, a good chemical resistance as well as wide availability and a low cost.

The dyeing of unmodified polypropylene fibres by the exhaustion method is characterized by the low affinity of the dyes to PP and the low colour parameters (low colour fastness, low washing and dry-cleaning fastness) in the dyed fibres. The preparation of modified polypropylene fibres with nanoadditives (NA) is interesting from the point of the dyeability of these fibres in a dyebath with disperse dyes [1–3].

The principle of disperse dyeing is especially used for dyeing polyester and cellulose acetate fibres. Disperse dyes are applied to the fibres from an aqueous dye bath in which the water-insoluble dyes are dispersed using appropriate surface active agents [4, 10].

The nanoparticles can be introduced to the polypropylene matrix in a melting and/or dissolving process with the help of heat, an organic solvent and mechanical blending. The introduction of the nanoadditive improves the accessibility of the fibre, and this favours the dyeing of the modified PP fibres with the disperse dyes. They provide chemical and/or physical bonds to the dyes. In the case of NA, it should carry or be able to develop charged groups or other functional groups that can attract dyes via chemical and /or physical bonds. According to Fan and co-workers, the dyeing was possible on the basis of the tortuous pathways created by oriented nanoclay layers in the polymer system, thus

modifying the accessibility of the fibres [5–9].

In this paper the effect of polyvinyl alcohol (PVA) and a nanoadditive on the colour and mechanical-physical properties of the modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres is presented. These fibres were dyed by the exhaustion method from a bath with a disperse dye.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

#### Synthetic fibres

The following materials were used for the preparation of the unmodified polypropylene (PP), modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and modified polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres:

- Polypropylene Tatren TF 331 (PP<sub>1</sub>) – granulation product, Slovnaft, a.s., Bratislava, melt flow index MFI = 11g/10 min;
- Polypropylene HPF (PP<sub>2</sub>) – powdery, Slovnaft, a.s., Bratislava,
- Polyvinyl alcohol 205 (PVA),
- Glycerine (GL) – plasticizer for the PVA
- Nanoadditive (NA) – Montmorillonite K 10, specific surface 220–270 g/l, density 300–370 g/l,
- Compatibiliser – polypropylene-grafted-maleic anhydride (iPP-g-MA), fy. Clariant,
- Stabilizer – synergistic blend of Irganox 1010/Irgafos 168 (4:1), fy Ciba (0,3wt. % per weight of PP).

The PVA was plasticized with the glycerine at a temperature of 130 °C for 40 min. The modified PP/PVA fibres were prepared from the PP<sub>1</sub>. The PP<sub>1</sub> was

melted and mixed with the PVA using a double screw extruder at 230 °C. The blends were spun by a classic procedure using a laboratory pilot plant with a single screw extruder  $\varnothing = 16$  mm at 250 °C and a spinning speed of 150 m·min<sup>-1</sup>.

The modified PP/PVA/NA fibres were prepared from PP<sub>2</sub>. NA was dispersed in glycerine using a homogenizer. Then the PVA was plasticized with the glycerine at a temperature of 130 °C for 40 min. The PP was mixed and melted with the PVA/NA using a double screw extruder at 230 °C.

The unmodified polypropylene (PP), modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and modified polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) blends were spun by a classic procedure using a laboratory pilot plant with a single screw extruder  $\varnothing = 16$  mm at 250 °C and a spinning speed of 150 m·min<sup>-1</sup>. The fibres were drawn to  $\lambda = 3$ .

The composition of the prepared fibres is in Table 1.

#### Disperse Dye

– Terasil Blue 3RL

#### 2.2. Dyeing

##### Dyeing process

A lubricant from the fibres was removed in the bath (1.5 g/l Slovapon A and 1 g/l Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) at 75 °C for 20 min. The fibres were dyed using AHIBA AG CH 4127 Birsfelden laboratory equipment (Switzerland) at temperatures of 98, 110 and 120 °C. The dyeing procedure was used for the PET fibres.

##### Reduction cleaning

The dyed fibres were washed in a solution consisting of 3 ml/l NaOH 38 °Be, 1.5 g/l Slovapon, and 2 g/l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, at 75 °C for 30 minutes.

**Table 1** Characteristics of unmodified (PP), modified (PP/PVA) and (PP/PVA/NA) fibres

samples	PP <sub>1</sub> (%)'	PP <sub>2</sub> (%)	PVA (%)	NA (%)
1	100	–	–	–
2	99	–	1	–
3	97	–	3	–
4	95	–	5	–
5	92.5	–	7.5	–
6	–	98.5	1	0.5
7	–	96.5	3	0.5
8	–	94.5	5	0.5
9	–	92	7.5	0.5

#### 2.3. Methods

##### Colour characteristics

The colour characteristics of the dyed fibres were evaluated by the CIE Lab method. The colour parameters were estimated by measuring the reflectance curves using Ultrascan XE spectrophotometer equipment.

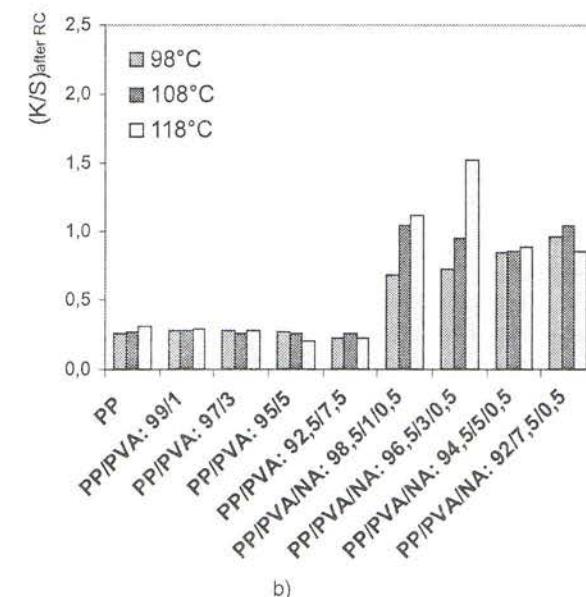
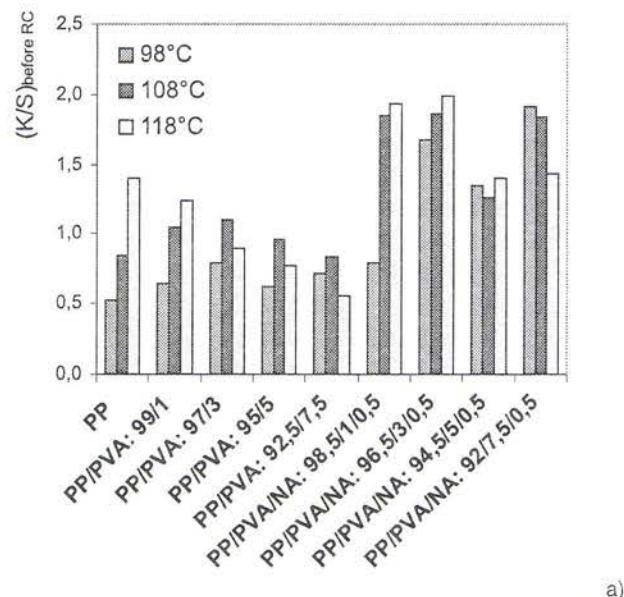
##### Mechanical-physical properties and orientation factor

The mechanical-physical properties were measured using the TIRATEST 27025 apparatus. The clamping length and deformation rate were 0.1 m and 0.0083 m·s<sup>-1</sup>.

The orientation factor ( $f_o$ ) was obtained by measuring of the speed of the sound, using the Dynamic Modulus Tester-PPM-5R apparatus.

#### 3. Results and Discussion

The colour characteristics of the unmodified polypropylene (PP), modified polypropylene/polyvinyl alcohol



**Fig. 1** The dependence of the K/S of unmodified and modified PP fibres on their composition (a) before and (b) after reduction cleaning

(PP/PVA) and polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres were obtained by measuring the CIE Lab parameters before and after the reduction cleaning (RC). These results are in Tables 2–3 and in Fig. 1.

The dyeing behaviour of a fibre depends on its physical and chemical structures. The hydrophobic PVA modifier and the nanoadditive in the modified PP fibres can enable the dyeing of these fibres with disperse dyes.

**Table 2** CIE Lab Characteristics of dyed PP, PP/PVA and PP/PVA/NA fibres by Terasil Blue 3RL at the temperature  
a) 98 °C, b) 110 °C and c) 120 °C

samples	$\Delta L^*$		$\Delta E^*$		$\Delta H^*$	
	before RC	after RC	before RC	after RC	before RC	after RC
1	—	—	—	—	—	—
2	-2.5	-1.3	2.7	2.0	1.0	0.5
3	-5.4	-1.1	5.4	1.9	0.7	1.1
4	-3.1	-0.8	4.2	2.3	0.8	1.6
5	-4.9	0.7	5.2	1.6	0.3	0.9
6	-6.5	-11.3	10.3	15.5	5.9	5.3
7	-17.5	-12.2	18.9	15.0	5.7	4.6
8	-12.4	-13.1	12.4	13.6	0.9	0.5
9	-16.8	-15.0	17.2	15.7	0.6	0.7

a) 98 °C

samples	$\Delta L^*$		$\Delta E^*$		$\Delta H^*$	
	before RC	after RC	before RC	after RC	before RC	after RC
1	—	—	—	—	—	—
2	-3.21	-0.23	3.41	0.77	1.0	0.3
3	-4.11	1.03	5.21	1.7	2.4	0.2
4	-3.39	0.24	5.38	1.6	4.1	0.9
5	-1.18	1.17	3.55	3.31	3.3	0.2
6	-14.2	-17.46	18.7	25.39	10.2	10.6
7	-14.26	-16.1	18.27	20.66	9.9	8.3
8	-5.5	-12.33	5.91	14.67	0.9	3.2
9	-10.38	-15.25	11.64	17.75	1.9	4.0

b) 110 °C

samples	$\Delta L^*$		$\Delta E^*$		$\Delta H^*$	
	before RC	after RC	before RC	after RC	before RC	after RC
1	-	-	-	-	-	-
2	1.76	0.53	1.81	0.86	0.3	0.5
3	6.04	0.97	6.49	1.19	1.0	0.7
4	7.6	3.78	8.39	3.92	0.6	0.9
5	11.47	3.31	12.9	3.6	1.4	1.4
6	-7.97	-18.28	10.74	23.41	7.0	9.0
7	-6.14	-21.43	7.52	25.25	3.1	7.1
8	1.24	-12.08	4.41	13.39	4.1	1.7
9	0.47	-12.43	3.91	13.15	3.5	2.0

c) 120 °C

The increase in the PVA content improves the dyeability of the modified PP/PVA fibres in comparison with the unmodified PP fibre at 98 and 110 °C before RC (Fig. 1a). Turned inside out, the dyeability of the PP/PVA fibres at a temperature of 120 °C is lower. The addition of NA, the K/S of the modified PP/PVA/NA is increased markedly in comparison with the PP and PP/PVA fibres at all temperatures. The effect of the increased PVA content at the constant NA content on the dyeing of the modified PP/PVA/NA fibres was not observed.

After the reduction cleaning, the K/S of the PP/PVA fibres decreased to the value of the K/S of the PP fibre. It is possible to assume that the PVA forms large pores in the modified PP/PVA fibres. They are larger than the dye molecules; therefore, the dye molecules are not fixed and released from the fibre into the bath during the reduction cleaning, and they have no ability to remain (Fig. 1b). On the other hand, the effect of the nanoadditive on the stability of the dye in the modified PP/PVA/NA fibres after the reduction cleaning is significant. The nanoadditive forms attractive dye sites in the modified PP/PVA/NA fibres for their better dyeing from the bath. The K/S of the PP/PVA/NA fibres is higher than the K/S of the PP/PVA fibres after RC, too. From the results it can be stated that the increase in the dyeing temperature markedly increases the K/S only for the modified PP/PVA/NA fibres with a low PVA content (1 and 3 % wt.).

The results of the colour characteristics, i.e., the difference in lightness ( $\Delta L^*$ ), the total colour difference ( $\Delta E^*$ ) and the shade difference ( $\Delta H^*$ ) of the dyed unmodified polypropylene (PP), the modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres before and after the reduction cleaning (RC) indicate that the very interesting connection of the PVA is 1–3 wt. % and 0.5 wt.% of the NA (Table 2a–c). The colour difference ( $\Delta E^*$ ) increases with the increase in the dyeing temperature before and after the reduction cleaning. The value ( $\Delta L^*$ ) indicates that the modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres are darker than the PP fibre (standard). All the CIELab characteristics of the modified polypropylene/polyvinyl alcohol (PP/PVA) and polypropylene/polyvinyl alcohol/nanoadditive (PP/PVA/NA) fibres are lower after the reduction cleaning because the PVA is washed out from the PP/PVA fibres and leaves large enough pores, which are larger than the particles of the disperse dye. All the modified fibres have a positive value of ( $\Delta H^*$ ), which means that the modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres dyed with disperse dye had a redder shade than the PP fibres.

From the results of the mechanical-physical properties of the unmodified PP and modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres, it can be stated that the tenacity of the modified PP/PVA fibres decreases linearly with the increase in the PVA content. The decrease in the

**Table 3** The mechanical-physical properties (tenacity  $\sigma$ , elongation  $\epsilon$  and their variation coefficient CV) and orientation factor  $f_a$  of unmodified and modified PP fibres

samples	$\sigma$ (cN/dtex)	CV (%)	$f_a$
1	3.03	1.86	0.35
2	2.55	2.59	0.36
3	2.54	2.96	0.33
4	2.32	3.41	0.31
5	2.17	6.82	0.26
6	2.49	2.84	0.35
7	1.56	11.4	0.32
8	1.97	11.1	0.3
9	2.23	2.2	0.19

tenacity of the modified PP/PVA/NA fibres with the PVA content is not linear, but it passes through a minimum (Table 3). The highest decrease in tenacity is recorded for the modified PP/PVA/NA fibres with a composition of 96.5/3.0/0.5 % wt. The orientation factor decreases linearly with the increase in the PVA content in the modified PP/PVA fibres as well as in the modified PP/PVA/NA fibres.

#### 4. Conclusion

In this paper the dyeability, the mechanical-physical properties and the orientation factor of the unmodified PP, modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres were studied. From the results obtained it can be stated that:

- The PVA increases the sorption of the dye from a bath of the modified PP/PVA fibres but does not provide for its stability in the fibre.
- The addition of the NA increases the sorption of the dye as well as the stability of the dyeing of the modi-

fied PP/PVA/NA fibres.

- The addition of the PVA and both the PVA and NA decreases the mechanical-physical properties as well as the orientation factor of the modified PP/PVA and PP/PVA/NA fibres.

**Acknowledgements.** Support of the National Grant Agency of Slovakia APVT – Grant No 20-010102 and Vega 1/2475/05 is appreciated.

#### References

1. Marcinčin, A.; Brejka, O.; Hricová, M., Vlákna a textil, 8, (1), 2001, pp. 36–42
2. Prchal, V.; Marcinčin, A.; Krištofič, M.; Ondrejmiška, K., Vlákna a textil, 3, 1994, pp. 136–138
3. Ahmed, M., Polypropylene Fibers, Sci. and Technol., Elsevier Sci., Amsterdam, 1982, pp. 468–503
4. Rivlin, J., The Dyeing of Textile Fibres, Theory and Practice, Philadelphia, 1992, ISBN 0-9633133-0-4
5. Fan, Q., et al., *Dyeable Polypropylene via Nanotechnology*. 2001, Department of Textile Sciences: North Dartmouth. pp. 1–10,
6. <http://www.ntcresearch.org/pdf/rpts/AnRp01/C01-D20-A1.pdf>, Fan, Q., et al., *Dyeable Polypropylene via Nanotechnology*. 2002, Department of Textile Sciences: North Dartmouth. pp. 1–10,
7. MACROBUTTON HtmlResAnchor <http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp02/C01-MD20-A2.pdf>, Fan, Q., et al., *Dyeable Polypropylene via Nanotechnology*. 2003, Department of Textile Sciences, University of Massachusetts Dartmouth: North Dartmouth. pp. 1–10,
8. <http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp02/C01-MD20-A3.pdf>, Fan, Q., et al., *Dyeable Polypropylene via Nanotechnology*. 2004, Department of Textile Sciences, University of Massachusetts Dartmouth: North Dartmouth. pp. 1–10,
9. <http://www.tesumassd.org/research/NTCprojects/C01-MD20-A4.pdf>, Razafimahefa, L., et al., *Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA6 nanocomposite fibers*. Dyes and Pigments, 2005. 66(1): pp. 55–60.
10. Perets, R., H, Textile Chemistry, The Physical Chemistry of Dyeing, Chapter 5., Elsevier Scientific Publishing Company, Oxford, 1975

Received: September 2005

## Vplyv polyvinylalkoholu a nanoadditív na koloristické vlastnosti modifikovaných polypropylénových vlákien

Translation of abstract:

**The Effect of Polyvinyl Alcohol and Nanoadditives on the Colour Properties of Modified Polypropylene Fibres**

Modifikácia polypropylénových (PP) vlákien je často orientovaná na zlepšenie ich hydrofility a vyfarbiteľnosti z kúpeľa. Modifikácia polypropylénu nanoadditívmi (NA) je efektívny spôsob prípravy nových vlákien s vylepšenými vlastnosťami pre textil a technické aplikácie. Pri modifikácii PP vlákien nanoadditívmi sa zvýšila ich vyfarbiteľnosť disperznými farbivami z kúpeľa.

V práci sa hodnotil vplyv polyvinylalkoholu (PVA) a nanoadditíva (NA) na štruktúru, koloristické a me-

chanicko-fyzikálne vlastnosti modifikovaných PP/PVA/NA vlákien. Na základe získaných experimentálnych výsledkov je možné konštatovať, že modifikované PP//PVA/NA vlákna majú vyššiu schopnosť sorbovať disperzné farbivo z kúpeľa ako PP/PVA vlákna. Pridaním modifikátorov (PVA a NA) sa znížili mechanicko-fyzikálne vlastnosti ako aj faktor orientácie modifikovaných PP/PVA/NA vlákien.

# COAGULANT PRETREATMENT AND FENTON TREATMENT OF COLOURED WASTEWATERS FROM COTTON DYEING CONTAINING ONE OR A MIXTURE OF CIBACRON BIFUNCTIONAL REACTIVE DYES: YELLOW FN-2R, RED FN-3G, AND NAVY FN-B

Prousek, J., Vavreková L.

Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology,  
Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic  
E-mail: jozef.prousek@stuba.sk

This study examines the use of chemical coagulant pretreatments and Fenton's reagent treatment for wastewaters coloured from cotton dyeing and containing one or a mixture of CIBACRON bifunctional reactive dyes such as Yellow FN-2R, Red FN-3G, and Navy FN-B. Ferrous sulfate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) was used as a coagulant. In the second treatment step, the standard Fenton's reagent ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) was applied for the textile dye degradation. The initial dye liquor contained the dye ( $1.2 \text{ g l}^{-1}$ ), sodium sulfate ( $60 \text{ g l}^{-1}$ ), sodium carbonate ( $14 \text{ g l}^{-1}$ ) and the Spolion 8 ( $4 \text{ g l}^{-1}$ ) wetting agent. The experimental results were assessed in terms of chemical oxygen demand (COD) and colour removal to determine the overall treatment efficiency of both processes. Each wastewater was found to reach a different COD removal efficiency, but in all the cases the colour was completely removed.

## 1. Introduction

The treatment of wastewater from textile dyeing is an environmental problem that has received considerable attention. At the present time great efforts are being made to minimize the quantity and toxicity of industrial effluents. This wastewater is primarily derived from effluents from desizing, printing, and dyeing processes. The effluent from textile processing is often discharged to municipal sewage treatment plants or directly to waterways. Textile industries are the largest consumers of dye stuffs, and it is estimated that 10–15 % of the dye is lost during the dyeing process and is released as effluent. Textile dyes are not biodegradable, particularly the reactive dyes [1]. Despite this fact, it is possible to use some special biotreatment processes for decolorization. For example, a mixture of various reactive textile dyes was successfully treated by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete sordida* [2].

Reactive dyes are one of the most widely used classes of dye, accounting for 32% of the quantity and approximately 43% of the value of the world's consumption of dyes using cellulosic fibres [3]. They also have a low fixation relative to other classes of dye, with an average 70 % of the reactive dye that is used in the dyeing process being affixed to the fabric. Reactive dye that remains in the effluent is hydrolyzed during the dyeing process and therefore cannot be reused. The reactive dyeing process produces two different waste streams. The initial concentrated dyebath effluent is above  $50^\circ\text{C}$ , has a pH of at least 11, and contains up to  $0.6 \text{ g l}^{-1}$  unfixed dye and  $40\text{--}80 \text{ g l}^{-1}$  salt

( $\text{NaCl}$  or  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) as well as small quantities of other additives [4].

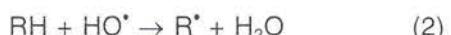
There are several possible methods for the treatment of wastewater from textile dyeing. Although biological treatment processes are often the most economical for contaminated industrial wastewater treatment, advanced oxidation processes (AOPs) provide an effective means of rapidly treating biorefractory compounds such as dyes with efficient process control [5–8].

It is well known that one of the most important AOPs in coloured wastewater treatment is the Fenton reaction [9, 10]. Oxidation by Fenton's reagent ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) is traditionally attributed to the generation of hydroxyl radicals via the following Fenton reaction:

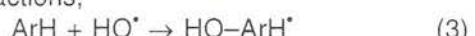


Therefore, the chemistry related to the use of Fenton's reagent is, above all, radical chemistry [11, 12]. The hydroxylation and oxygenation of substrates is the result of these reactions. The considerable reactivity of the hydroxyl radicals is clearly documented in their atmospheric [13, 14] and biological reactions [15, 16] with organic and biological substrates. The reactions of hydroxyl radicals may be classified with respect to their character as follows:

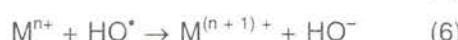
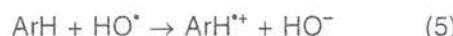
i) reaction proceeding by hydrogen abstraction,



ii) addition reactions,



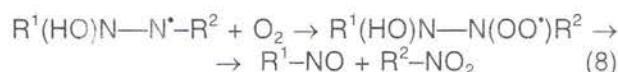
iii) oxidation reactions.



The main radical intermediates formed during a Fenton reaction are carbon-centered  $\text{R}^{\cdot}$  radicals and oxygen-centered radicals such as  $\text{ROO}^{\cdot}$  and  $\text{RO}^{\cdot}$ , where R is alkyl or hydrogen. The propagation steps of the radical reaction lead to the formation of non-radical products or to the formation of new radicals. In the case of azo dyes, the addition of hydroxyl radical to the azo chromophore has been proposed as the first step of the reaction. According to [17], a hydroxyl radical adds to the azo linkage-bearing carbon of a hydroxy or an amine-substituted aromatic ring. The resulting  $\text{HO}^{\cdot}$  adduct breaks down to produce benzene as the final product. Another mechanism has been described [18]. It has been proposed that in the first step, hydroxyl radical adds directly to the azo group ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), with subsequent steps which can be described as follows:



coloured colourless



Very rapid decolorization in the first minutes of a Fenton reaction suggests this mechanistic pathway – the addition of the  $\text{HO}^{\cdot}$  radical to the chromophore.

Biological treatment systems are generally 5–20 times cheaper to build and 3–10 times cheaper to operate than are AOPs oxidative treatment systems [19]; therefore, the maximum biological removal of contaminants is desirable. Where the wastewater stream contains predominantly stable biorecalcitrant compounds, it is possible to partially degrade the target compounds with hydroxyl radicals in order to increase their susceptibility to biological degradation. The majority of the wastewater COD can then be removed with a relatively cheaper biological treatment.

The present paper investigates coagulant pretreatment and Fenton treatment of coloured wastewaters from cotton dyeing in order to remove the colour and decreased residual COD.

## 2. Experimental

### Actual coloured wastewater

Actual coloured wastewaters were produced in a laboratory scale and obtained from a cotton dyeing process by CIBACRON bifunctional reactive dyes such as Yellow FN-2R, Red FN-3G, and Navy FN-B (Beránk J., Diploma work, STU Bratislava, 2001). Each of the ten different wastewaters contained one dye or

Table 1 Dyes used for cotton dyeing

Colour	Dyes and the ratio used
Yellow	CIBACRON Yellow FN - 2R (denoted as A)
Red	CIBACRON Red FN - 3G (denoted as B)
Blue	CIBACRON Navy FN - B (denoted as C)
Orange	The mixture of A : B = 2 : 1
Khaki	The mixture of A : C = 2 : 1
Scarlet	The mixture of B : A = 2 : 1
Brown	The mixture of A : B : C = 1 : 1 : 1
Green	The mixture of C : A = 2 : 1
Bordeaux	The mixture of B : C = 2 : 1
Violet	The mixture of C : B = 2 : 1

a mixture of dyes (see Table 1). The initial dye liquor was composed of the dye ( $1.2 \text{ g l}^{-1}$ ), sodium sulfate ( $60 \text{ g l}^{-1}$ ), sodium carbonate ( $14 \text{ g l}^{-1}$ ) and the Spolion 8 wetting agent ( $4 \text{ g l}^{-1}$ ).

### Coagulant pretreatment and Fenton treatment

One g of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  as a coagulant and 0.3 ml of 20 % NaOH were added to the well-mixed coloured wastewater (350 ml) and the coagulation finished after 1 h mixing and 1 h standing. After filtration, 300 ml of the filter liquor was acidified to pH 3 and then treated with Fenton's reagent by adding the appropriate amount of ferrous sulfate and hydrogen peroxide (see Tables 2 and 3). The reaction was carried out for 1 h. Finally, the samples were neutralized with NaOH and treated with 1 drop of coagulant (polyaluminiumchloride, PAC) and 1 drop of flocculant (0.1 % solution of Zetag 57) under mixing. After 1 h settling, the supernatant was taken for COD and residual colour analyses. A modified semimicromethod was used for the COD measurements. Spectral measurements of the treated wastewaters indicated that in all the cases, the colour was completely removed. The results of the coagulation and Fenton treatment are summarized in Tables 2 and 3.

Table 2 COD removal (%) after coagulation and Fenton treatment<sup>a)</sup> for the Fenton's reagent ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 1750/1000 \text{ mg l}^{-1}$

Colour	$\text{COD}_0$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Treatment method				Total efficiency (%)
		Coagulation		Fenton		
		$\text{COD}_c$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\eta_c$ (%)	$\text{COD}_f$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\eta_f$ (%)	$\eta_T$ (%)
Yellow	3725	2155	42	895	58	76
Red	3360	2111	37	793	62	76
Blue	4921	3989	19	2128	47	57

<sup>a)</sup> The colour removal was 100 % for all the dyes studied.  $\text{COD}_0$ ,  $\text{COD}_c$  and  $\text{COD}_f$  are the initial value, after coagulation, and after the Fenton treatment.  $\eta_c$ ,  $\eta_f$  and  $\eta_T$  are COD removal efficiency (%) after coagulation, Fenton treatment and total efficiency for both treatment processes

**Table 3** COD removal (%) after coagulation and Fenton treatment<sup>a)</sup> for the Fenton's reagent treatment ratio of  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 = 875/500$ <sup>b)</sup> and  $1750/1000 \text{ mg l}^{-1}$ <sup>c)</sup>

Colour	$\text{COD}_0$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Treatment method			
		Coagulation		Fenton	
		$\text{COD}_C$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\eta_C$ (%)	$\text{COD}_F$ ( $\text{mg l}^{-1}$ )	$\eta_F$ (%)
Orange	3600	2610 <sup>b)</sup>	28	448	83
		2250 <sup>c)</sup>	38	717	68
Khaki	2152	1076 <sup>b)</sup>	50	1793	+ 67
		1973 <sup>c)</sup>	8	1793	9
Scarlet	4842	2511 <sup>b)</sup>	48	3587	+ 43
		4393 <sup>c)</sup>	9	2331	47
Brown	4842	3228 <sup>b)</sup>	33	1255	61
		3407 <sup>c)</sup>	30	1973	42
Green	4125	1076 <sup>b)</sup>	74	1614	+ 50
		1435 <sup>c)</sup>	65	538	63
Bordeaux	1973	1614 <sup>b)</sup>	18	1793	+ 11
		1793 <sup>c)</sup>	9	1614	10
Violet	3766	1076 <sup>b)</sup>	71	359	67
		1973 <sup>c)</sup>	48	538	73
					86

<sup>a)</sup> The colour removal was 100 % in all cases.

### 3. Results and discussion

The rate of contaminant oxidation is limited by the rate of hydroxyl radical production and the loss of radicals in unproductive side reactions. According to general Fenton reaction principles [10], the basic mechanism of the Fenton treatment consists of oxidation and chemical coagulation of the dye molecules. The ferric ions generated in the Fenton reaction react with hydroxide ions to form ferric hydroxo complexes, which are capable of capturing the decolorized dye or other organic molecules and precipitating them out. Such a coagulation/precipitation action has been previously applied [20, 21]. The need to decrease the organic contaminants' content had been realized by the ferrous sulfate coagulation pretreatment before the application of the Fenton's reagent treatment. As appears from Tables 2 and 3, in some cases coagulation pretreatment has led to a high value of COD removal in this first treatment step. For example, in the case of a green dyebath, the initial high COD value of  $4125 \text{ mg l}^{-1}$  decreased after coagulation to  $1076 \text{ mg l}^{-1}$  (74 % COD removal), or in the case of a violet dyebath, the coagulation treatment resulted in a decrease from  $3766 \text{ mg l}^{-1}$  to  $1076 \text{ mg l}^{-1}$ . It is necessary to note that without the coagulation pretreatment step, the efficiency of the Fenton treatment was low. In some cases, as can be seen from the results (see Table 3), the COD value after the Fenton treatment increased. This is a case of the low oxidizable organic compounds

in COD dichromic oxidation. The low oxidizable ability of these type of compounds was increased by the Fenton treatment. For example, the initial COD value of a khaki dyebath after coagulation was  $1076 \text{ mg l}^{-1}$ , which was increased by the Fenton treatment by + 67 %. A similar situation was also observed in the case of scarlet, green, and Bordeaux dyebath wastewaters after a Fenton treatment (see Table 3). In most cases, however, coagulation and the Fenton treatment led to the COD decreasing in every step of the treatment processes.

As was pointed out above, in all cases of the treatment processes the colour was completely removed. This is a very important fact for coloured wastewater treatment. But it must be emphasized again that without coagulation pretreatment the colour was removed only to a lesser extent.

Also, the amount of Fenton's reagent used versus the efficiency of COD removal is of basic importance. It appears from Table 3 that the efficiency of Fenton's reagent treatment is dependent on the dye chemical's origin and the organic compounds' content and character. The result of the treatment process also depends on the dyebath used, i.e., whether the bath is composed only from one dye or a mixture. Thus, in the case of one dye used in a dyebath, the results show that both treatment processes are efficient (see Table 2). Similarly, in the case of dye mixtures, sometimes the treatment process increased the efficiency of COD removal, but sometimes the total efficiency of COD removal was low (see Table 3). It is also clear from the data summarized in Table 3 that a higher concentration of Fenton's reagent did not lead to better results in all cases. This fact is of interest from an economic view, and the COD removal achieved is not adequate for a greater utilization of Fenton's reagent concentrations.

It can be concluded that the treatment systems utilized are suitable AOPs for the decolorization of coloured wastewater and also for decreasing the initial COD content. In addition, the coagulation and precipitation used in the Fenton treatment step led to better results in COD removal and also to a significant decrease in the setting time.

### 4. Conclusion

In the present study, a two-step treatment process, i.e., coagulation with ferrous sulfate in the first step and Fenton's reagent treatment in the second step, was employed for the treatment of coloured wastewaters from cotton dyeing. In some cases the coagulation step led to a high degree of COD removal similar to the second Fenton treatment step. Sometimes the presence of recalcitrant organic compounds in the treated wastewater resulted in an increase in the final COD value after the second step of the treatment. This is a good

starting situation for the next possible biotreatment step. Also, the application of PAC as a coagulant and organic polymer as a flocculant at the end of the Fenton treatment step appeared to be a way to increase the COD removal. The total decolorization of all the treated wastewaters was achieved. It could be generally proposed that the wastewater after treatment was more suitable for biological treatment processes, as was similarly described by the authors in [22] for the AOPs system known as continuous Fenton's process, which is composed of three treatment parts – coagulation pretreatment in the first step, the Fenton treatment in the second step and biological treatment with activated sludge in the third step.

**Acknowledgement.** This work was supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic, VEGA Grant No. 1/1382/04.

### References

- Cooper P., Removing colour from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Col.*, **109**, 97–100 (1993).
- Harazono K. and Nakamura K., Decolorization of mixtures of different reactive textile dyes by the white-rot basidiomycete *Phanerochaete sordida* and the inhibitory effect of polyvinyl alcohol. *Chemosphere*, **59**, 63–68 (2005).
- Holme I., Cotton dyeing and finishing to 2000 and beyond. *Int. Dyer*, **182**, 32–41 (1997).
- Aplin R. and Waite T. D., Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Water Sci. Technol.*, **42**, 345–354 (2000).
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A. and Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, **53**, 51–59 (1999).
- Prousek J., Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. *Chem. Listy*, **90**, 229–237 (1996).
- Prousek J., Advanced oxidation processes for water treatment. Photochemical processes. *Chem. Listy*, **90**, 307–315 (1996).
- Paterlini W. C. and Nogueira R. F. P., Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron, diuron and 2,4-D. *Chemosphere*, **58**, 1107–1116 (2005).
- Walling C., Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125–131 (1975).
- Prousek J., Fenton reaction after a century. *Chem. Listy*, **89**, 11–21 (1995).
- Walling C., Intermediates in the reaction of Fenton type reagents. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 155–157 (1998).
- MacFaul P. A., Wayner D. D. M. and Ingold K. U., A radical account of "Oxygenated Fenton Chemistry". *Acc. Chem. Res.*, **31**, 159–162 (1998).
- Atkinson R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 215–290 (1997).
- Sadanaga Y., Matsumoto J. and Kajii Y., Photochemical reactions in the urban air: Recent understanding of radical chemistry. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **4**, 85–104 (2003).
- Winterbourn C. C., Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction. *Toxicol. Lett.*, **82/83**, 969–974 (1995).
- Valko M., Izakovič M., Mazúr M., Rhodes C. J. and Telser J., Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. *Molec. Cellul. Biochem.*, **266**, 37–56 (2004).
- Spadaro J. T., Isabelle L. and Renganathan V., Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: Evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1389–1393 (1994).
- Prousek J. and Prieselová S., Practical utilization of zero-valent iron in Fenton reaction for treatment of coloured wastewaters. *Chem. Listy*, **96**, 893–896 (2002).
- Marco A., Espigas S. and Saum G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, **35**, 321–327 (1997).
- Prousek J., Ivanová E. and Kocmaníková M., Utilization of Fenton reaction for the degradation of conventionally used dyes and coloured waste waters. *Chem. Listy*, **91**, 48–53 (1997).
- Prousek J. and Ďurišková I., Oxidative degradation of poly(ethylene glycol)s (PEG) by the Fenton and photo-Fenton reactions. *Chem. Listy*, **92**, 218–220 (1998).
- Lin S. H. and Peng C. F., A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater. *Environ. Technol.*, **16**, 693–699 (1995).

Received: September 2005

## Koagulačná predúprava a použitie Fentonovej reakcie na čistenie farebných odpadových vód z farbenia bavlny jednou alebo zmesou CIBACRON bifunkčných reaktívnych farbív: Yellow FN-2R, Red FN-3G a Navy FN-B

Translation of abstract:

Coagulant pretreatment and Fenton treatment of coloured wastewaters from cotton dyeing containing one or a mixture of CIBACRON bifunctional reactive dyes: Yellow FN-2R, Red FN-3G, and Navy FN-B

V práci bola študovaná chemická koagulácia ako predúprava a Fentonova reakcia na čistenie farebných odpadových vód z farbenia bavlny, ktoré obsahovali jednu alebo zmes CIBACRON bifunkčných reaktívnych farbív a to Yellow FN-2R, Red FN-3G a Navy FN-B. Ako koagulant bol použitý síran železnatý ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Na degradáciu textilných farbív bola v druhom stupni čistenia použitá štandardná Fentonova reakcia ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Pôvodný farbiaci roztok obsahoval 1,2 g.l<sup>-1</sup>

farbiva, 60 g.l<sup>-1</sup> síranu sodného, 14 g.l<sup>-1</sup> uhličitanu sodného a 4 g.l<sup>-1</sup> zmáčacieho prostriedku SPOLION 8. Experimentálne výsledky boli hodnotené na základe odstránenia chemickej spotreby kyslíky (CHSK) a farebnosti za účelom určenia celkovej účinnosti obidvoch procesov. Každá odpadová voda dosahovala rôzne hodnoty účinnosti odstránenej CHSK, ale vo všetkých prípadoch bola farebnosť odstránená úplne.

# POLYMÉRNE (VLÁKNITE) NANOKOMPOZITY, PRÍPRAVA, ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI

Marcinčin A., Dolgoš O.

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

V kompilačnej práci sa diskutuje súčasný vývoj pri príprave, hodnotení štruktúry a vybraných vlastností polymérnych nanokompozitov na báze polyesterov, polyamidov a polypropylénu.

Príspevok je zameraný najmä na analýzu vplyvu úpravy vrstevnatých silikátov organickou fázou, kompatibilizátorov a technologického zariadenia na proces delaminácie a exfoliácie častíc. Okrem toho sa v príspevku pojednáva o nanokompozitoch na báze akrylových a laktónových polymérov a netradičných postupoch úpravy anorganických ílov.

## 1. Úvod

Nanoveda a nanotechnológie (NVT) predstavujú v súčasnosti jednu z najperspektívnejších cest pre inováciu technológií a materiálov. NVT sa nachádzajú na križovatke vedných a technologických odborov. Majú teda charakter prierezového zamerania s tým, že okrem využívania poznatkov z jednotlivých odborov prinášajú nové originálne modely, postupy, metódy a materiály.

V poslednom desaťročí sa vo výskume polymérov používajú veľmi intenzívne anorganické nanočasticie ako nízkoobjemové aditíva (0–15%) pre zvýšenie úžitkových vlastností polymérov. Tieto polymérne nanokompozity dovoľujú zvýšenie mechanických vlastností polymérov a zároveň poskytujú polymérom rad ďalších vlastností s vyššou pridanou hodnotou ako sú: zníženie prieplustnosti plynov a pár, zníženie horľavosti, zvýšenie teploty rozkladu a odolnosť voči chemikáliám. Riadenie morfológie pri spracovaní je základom technológie kompozitov. Umožňuje prípravu technických, inžinierskych materiálov.

Nanomateriály využívajú „statické“ (časovo nezávislé) charakteristiky nanoplnív. Rovnako je možné uvažovať o využívaní „dynamických“ vlastností a charakteristik nanočastíc ako je lokálna zmena teploty, skrútenie alebo ohyb častice alebo povrchu, rotácia alebo translácia nanočastíc ako odozva na vonkajšie pôsobenie optického, elektrického alebo magnetického poľa. Je to perspektívna príležitosť pre výskum štruktúrne adaptívnych nanokompozitov (ŠANK) a nových procesov riadenia morfológie polymérnych materiálov [1].

Pri adaptívnych štrukturálnych nanokompozitoch sa využívajú najmä ich mechanické charakteristiky ako je tvrdosť, mäkkosť, tuhost, únavné vlastnosti, sorpcia vody, rýchlosť opotrebenia, odolnosť voči mechanickému poškodeniu povrchu, povrchové trenie-lubricita a iné. V protiklade k využitiu statických mechanických vlastností, mechanické vlastnosti ŠANK sú kontrolovatelné a laditeľné vzhľadom k odozve na vonkajšie podnety. Tieto spúšťacie podnety sa môžu

zámerne aplikovať ako bežné impulzy budičov polohon alebo môžu byť spojené s rozšíreným prahom operačného prostredia ako je samopasivácia alebo samooprava poškodených častí v agresívnom prostredí. V každom prípade aplikácia anizotrópnich nanoelementov ako sú uhlíkové nanotrubice a vrstvené silikáty ku tradičným monolitickým adaptívnym polymérom ako sú napríklad termoplastické elastoméry poskytuje prostriedky k modifikácii chovania sa polymérov, ďalej k novým alebo zlepšeným vlastnostiam vyplývajúcich zo spojených sietí nanoelementov a konečne k využitiu nanoelementov na spúšťanie zmeny v chovaní sa polyméru [2, 3].

Príklady demonštrujúce nové horizonty, spojené s týmito adaptívnymi nanokompozitami zahrňujú samopasiváciu vrstvených silikátových nanokompozitov v agresívnom prostredí [2], piezo- a pyro-elektrické charakteristiky viacnásobných stien uhlíkových nanotrubíc v elastomérnych nanokompozitoch, nové elektrické a optické tvary pri zotavení nanokompozitov [3] a dynamiku nanokompozitných budičov [4].

Chemické, fyzikálne a inžinierske postupy pre dezintegráciu vrstvených kryštálov (vrstvené silikátové taktoidy, jednostenné pásky C-nanotrubiek), zamerané na dosiahnutie rovnomernej distribúcie nanoelementov je špecifické pre nanotechnológie a nanomateriály. Všeobecne sú tieto postupy malo rozpracované. Rovnako sú málo rozvinuté postupy pre priestorovo a orientačne riadenú hierarchickú morfológiu s precíznosťou porovnateľnou s konvenčnými textilnými technológiemi ako je združovanie vláken a tkanie. Využitie vlastností medzifázového rozhrania polymér – nanočistica a jedinečnosti vlastností mnohých nanočastíc poskytujú možnosť dosiahnuť precízne riadenie morfológie, včítane manipulácií s elektrickým a magnetickým poľom [5]. Cez riadenú nanoškálovú distribúciu každej zložky a makroskopickú orientáciu a distribúciu zloženia je možné uvažovať o vystužujúcich efektoch, o opracovaní a spájaní ultrapevných polymérov ako aj o optickej difrakcii. Vývoj aktívnych polymérnych nanokompozitov s novými

vhodnými vlastnosťami poskytne nové príležitosti ku vytvoreniu priestorových kompaktných štruktúr, napr. pre automobilový priemysel.

## 2. Štruktúra a vlastnosti PES silikátových vrstvených nanokompozitov

Nové postupy prípravy polymérnych nanokompozitov a s tým spojená funkcia funkcionálizácia nanočasticí sú v posledných rokoch stredobodom pozornosti polymérnej i materiálovej vedy. Jednoduchá myšlienka kombinácie dvoch materiálov otvára cestu k novým vysoko úžitkovým materiálom. Mimoriadny záujem z akademického i priemyselného hľadiska je venovaný nanokompozitom, ktoré pozostávajú z polymérnej matice a anorganického plniva. Štruktúra takýchto materiálov vyžaduje riadenie rozmerov a povrchových vlastností časticí, pretože jednoduché zmesovanie komponentov napríklad cez extrúziu nedáva požadovanú homogenitu a distribúciu časticí, tieto silne aglomerujú, pričom sa nezískajú ani požadované fyzikálne a mechanické vlastnosti [6].

Interkalácia a exfoliácia sú postupy na prípravu polymér-silikátových vrstvených nanokompozitov cez interkaláciu monomérov, polymérnych tavenín alebo roztokov polymérov. S touto technikou sú spojené aj problémy, najmä: a) sú nevyhnutné silné interakcie medzi polymérom a silikátom čo bráni interkalácii nepolárnych polymérov, b) polymerizácia monomérov je často sprevádzaná bočnými reakciami, c) interkalácia taveniny vyžaduje nízku viskozitu, d) anorganické látky s tesnými vrstvami alebo s nevymeniteľnými iónmi ako napríklad grafit,  $V_2O_5$ ,  $MoS_2$ , mastenec a ďalšie sú veľmi ľahko interkalovateľné. Konečne, pre systémy polymér – uhlíkové nanotrubky je modifikácia fázového rozhrania ešte stále v polohe veľkej výzvy.

Polymérne interkalované/exfoliované nanokompozity sú predmetom extenzívneho výskumu v poslednom desaťročí [7, 8]. Veľký počet prác je venovaný príprave kompozitov s riadenou morfológiou. Vzhľadom na charakter aluminosilikátových povrchov zvláštny záujem predstavuje štúdium vplyvu iónových skupín v semikryštallických polyméroch na tvorbu morfológie vrstvených silikátových polymérnych nanokompozitov. Z tohto hľadiska sú zaujímavé interakcie sulfonovaného PET a častíc MMT.

Priprava PET nanokompozitov s nanočasticami MMT sa študovala najmä z hľadiska zvýšenia mechanických vlastností [9] a zníženia priepustnosti plynov [10]. Experimenty poukázali na silný vplyv nanočasticí a ich distribúcie na kryštalizáciu PET [11]. MMT pri vyššej koncentráции (nad 3%) znížuje rýchlosť kryštalizácie PET. MMT platničky pôsobia ako kryštalizačné centra a zvyšujú teplotu kryštalizácie, resp. znížujú polčas kryštalizácie. Kryštalizáciu ovplyvňuje tiež obsah iónomerných skupín [12]. V práci [13] sa študovala mor-

fológia, mechanické vlastnosti a kinetika kryštalizácie PET a sulfonovaného PET, (SPET) s obsahom 1,8; 3,9 a 5,8 % mol. sulfonovanej kyseliny tereftálovej (izoformy). Ako nanoplňivo sa použili rôzne druhy MMT typu Cloisite. Nanokompozity sa pripravili na 16 mm dvojzávitovkom extrúderi. Ako metódy sa použili: röntgenografia, TEM a DSC. Iónove interakcie medzi štatisticky zavedenými sulfoskupinami do PET reťazca a MMT sú priaznivé pre dispergáciu organicky modifikovaného nanosilikátu. Ukázalo sa, že sledované typy MMT nemajú význačnejší nukleačný účinnok pri kryštalizácii SPET (PETI). Aj keď sa príprave PET/MMT nanokompozitom doteraz venovala veľká pozornosť [14], plne dispergovaný – exfoliované systémy doteraz neboli publikované.

Študovali sa tiež ďalšie typy polyesterových nanokompozitov [15, 16]. Pre systém PBT/MMT sa použili kommerčné typy modifikovaného MMT (Nanofil, Cloisite a Dellite) [15]. Na prípravu sa použili dvojzávitovkový extrúder Haake a Brabender mixér. Nanokompozity sa pripravili o koncentráciu 3, 6 a 9%, pri teplote 230°C. Študovala sa morfológia nanokompozitov v závislosti od podmienok prípravy. Morfológia PBT nanokompozitov sa študovala pomocou TEM. Určité typy kommerčných MMT vykazovali vyšší stupeň exfoliácie. Podobne vyšší podiel exfoliácie vykazovali vzorky pripravené s použitím extrúdera v závislosti od rýchlosť vytláčania. Vlastnosti finálneho materiálu sú striktne vzťahované k interakciám medzi MMT a polymérom. Nanofil 919 a Cloisite 25A dávali viac homogénne disperzie. Vyššie moduly boli stanovené pre PBT/Cloisite kompozity.

Pri príprave nanokompozitov na báze polyetylén-nafthalátu (PEN) a vrstevnatých ilov sa ily opracovali s acetátom antimónu a 12-karboxyl dodekánamóniom alebo obidvomi komponentmi súčasne [16]. PEN/ilovnanokompozity boli pripravené cestou polymerizácie in situ. Cez rozličné stupne disperzity nanočasticí sa sledovala kompatibilita medzi ilom a polymérnu matricou a vplyv intergaliové katalýzy na delaminačný proces v PEN matrici. Nanokompozity sa hodnotili polarizačným mikroskopom so skriženými hranolmi a pomocou rtg. difrakcie. Kombinácia organického aditíva s acetátom antimónu ako katalyzátorom reakcie sa ukázala z hľadiska kompatibility a stupňa disperzity výhodnejšia, ako použitie uvedených látok samostatne.

## 3. Polyamidové nanokompozity, vplyv postupu prípravy na ich štruktúru a vlastnosti

Polymérne vrstvené silikátové nanokompozity sa objavili v patentovej literatúre okolo r. 1950 [17] a špeciálne polyamidové nanokompozity sa objavujú v r. 1976 [18]. Výskumní pracovníci firmy Toyota a. s. [19–21, 22] začali detailné štúdium týchto kompozitov, ktoré sa rozšírilo na ďalšie pracoviská. Prvé silikátové

kompozity sa pripravili pridávaním tuhých častíc pri tavení alebo pred polymerizáciou laktámu in situ. Je jasné, že aj druhá cesta prípravy viedie cez taveninové spracovanie. V obidvoch prípadoch je potrebné predpokladať, že podmienky spracovania budú mať dôležitý vplyv na charakter tvoriaceho sa kompozitu. V literatúre je v tomto smere len veľmi málo informácií [23]. Je veľa dôvodov prečo taveninové spracovanie nanokompozitov sa uprednostňuje pre kommerčné využitie. Najznámejšie organosilikáty sú na báze montmorillonitu (MMT), ktorý má špecifický povrch až  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nanokompozity tvorené zmesovaním tavenín sú popísané v prácach [23–33], avšak tieto práce neposkytujú informácie o vplyve podmienok dispergácie a homogenizácie na ich štruktúru. Dôležitú úlohu pri dispergácii MMT v polymérnej matrici má úprava anorganických častíc organickou fázou. Tieto úpravy a najmä výber organických látok významne ovplyvňuje stupeň disperzie plniva [26–29], [33]. Okrem toho významnú úlohu pri dispergácii majú mnohé ďalšie detaľy procesu. Naštastie mnoho bežných plníidel ako napr.  $\text{CaCO}_3$ , MMT môžu sa štiepať a dispergovať až do hrúbky častíc okolo 1 nm. Neseparované vrstvy MMT po vnesení do polyméru sú často vo forme tak-toidov [33, 34]. Termín interkalácie vyjadruje prípad keď malé množstvá polyméru vnikajú do medzivrstveného priestoru medzi platničky častíc plniva avšak pritom dochádza k separácii platničiek do vzdialenosť menšej než 2–3 nm. Exfoliácia alebo delaminácia sa vyskytuje v pokračujúcej separácii platničiek pričom ich vzdialenosť je nad 10 nm. Plne exfoliované a dispergované nanokompozity pozostávajú z delaminovaných častíc rovnomerne distribuovaných v polyméri.

Organosilikáty pre nanokompozity sa dodávajú s časticami okolo 8  $\mu\text{m}$ . Každá z týchto častíc obsahuje rádove  $10^6$  platničiek, ktoré sa môžu od seba oddeliť v priebehu delaminácie a dispergácie. Pri veryškom stupni disperzity je možné očakávať maximálny vplyv nanočastic na vlastnosti polyméru. Doteraz sa popísali pozitívne vplyvy organosilikátov na vlastnosti mnohých polymérov: je to vplyv na mechanické vlastnosti, tepelnú stabilitu, rozmerovú stabilitu, barierové vlastnosti a zníženie horľavosti. Celkové zlepšenie prípadne získanie nových vlastností polymérov závisí významne od stupňa disperzity a prípadnej orientácie častíc v závislosti od kombinácie chemickej úpravy a optimálnych podmienok spracovania.

V práci [35] sa študovala dispergovačnosť dvoch typov nanosilikátov v PA6 za použitia rôznych typov extrúderov. Štruktúra polymérnych nanokompozitov sa charakterizovala röntgenograficky, transmisnou elektrónovou mikroskopiou a meraním mechanických vlastností. Stupeň distribúcie častíc sa interpretoval pomocou času zotrvenia polyméru v extrúderi a intenzitou šmykových veličín. Na základe výsledkov sa navrhuje model, ktorý objasňuje delamináciu organosilikátov v polyméri v závislosti od šmykových podmienok a od času dispergácie.

Okrem toho sa študoval vplyv typu extrúdera, konfigurácie závitovky a času zotrvenia v extrúderi na morfológiu nanokompozitov a ich mechanicko-fyzikálne vlastnosti. Na základe získaných výsledkov sa navrhuje mechanizmus delaminácie a dispergácie organosilikátov v polyamide 6. Použil sa kommerčný polyamid 6 a organoily typu Cloisite 15A a Cloisite 30B. Polyamid 6 mal molekulovú hmotnosť 30 000 g/mol a zodpovedajúci MFI 12 g/10 min. Pre experiment sa použili extrúderi s niekoľkými konfiguráciami závitoviek. Koncentrácia organoily bola okolo 5 %, obsah anorganického plniva pri 30B a 15A bol 3,7 alebo 3,1 % (podľa obsahu organickej fázy).

Stupeň delaminácie a disperzity nanokompozitu bol monitorovaný röntgenograficky širokohľavým rozptylom X-lúčov alebo XRD a analýzou reflexných stôp a transmisným elektrónovým mikroskopom (TEM). Úroveň disperzity sa posudzovala na základe TEM počtom platničiek na ploche obrázku.

#### Vplyv extrúdera, konfigurácie závitovky a času hnetenia.

Hodnotila sa účinnosť štyroch extrúderov s rôznou geometriou závitovky.

1. Jednozávitkový extrúder  $\Phi = 25,4 \text{ mm}$  ukončený hlavou s vysokou intenzitou miešania
2. Dvojzávitkový extrúder s korotujúcimi závitovkami  $\Phi = 30 \text{ mm}$ , samostieracím účinkom
3. Dvojzávitkový extúder Leistritz  $\Phi = 34 \text{ mm}$  s nesúhlasným otácaním závitoviek, ktoré spolu-zaberajú (konjugované)
4. Dvojzávitkový extrúder Leistritz  $\Phi = 34 \text{ mm}$  s nesúhlasným otácaním závitoviek uložených vedľa seba (nekonjugované)

Okrem toho sa menila geometria závitoviek, čím sa dosiahla zmena šmykových veličín pri tavení a hnetení. Tak sa dosiahli tri úrovne: nízke, stredné a vysoké šmykové deformácie.

Základom zmien v konfigurácii závitoviek bol počet hnetacích diskových blokov. Pre nízke šmykové napätie to bol jeden blok, pre stredné tri bloky. Hnetacie disky mali rôzny uhol stúpania a tak napomáhali tavenine polyméru postupovať v smere vytláčania, alebo ju vracali späť. Tak sa dosiahol rozdielny čas zotrvenia taveniny v extrúderi.

Leistritzove extrúderi nekorotujúce nemali hnetacie elementy pričom konjugovaný typ sa vyznačoval vysokým šmykovým efektom (hnetenie-miešanie), nekonjugovaný typ naopak mal nízku šmykovú deformáciu s distribučným miešaním. Zmena šmykových parametrov pri týchto extrúderoch sa dosahovala otváraním alebo uzavretím dopravného elementu a šmykových elementov a prídavného turbínového mixéru. Čas zotrvenia taveniny v extrúderi bol vyhodnotený pomocou 1–2 mm hliníkových častíc. Ďalšími parametrami dôležitými pre efekt dispergácie je tiež teplotný profil v extrúderi a otáčky extrúdera, ktoré sú

určujúce pre delamináciu a distribúciu MMT platničiek, aby sa dosiahla vysoká kvalita nanokompozitu. Pre detailný rozbor vplyvu podmienok dispergácie a zostavy extrúderov nie je dostatok informácií ani experimentálnych podkladov.

Nanokompozity pripravené pomocou silikátových častíc 30B a 15A sú vhodné pre hodnotenie vplyvu parametrov spracovania na stupeň disperzity v PA6. Častice 30B sa delaminujú veľmi ľahko, kdežto častice 15A v PA6 sú veľmi citlivé na podmienky spracovania a preto sú vhodné ako modelová látka. Na základe výsledkov širokouhlej difrakcie X-lúčov a transmisnej elektrónovej mikroskopie sa vyhodnotil vplyv podmienok miešania na dispergačný a distribučný efekt častíc. Našiel sa pozitívny vplyv stupňa disperzity na modul pevnosti PA, ktorý stúpal z 2,7 na 3,3 GPa pre 15A organoily s nižším stupňom disperzity, ďalej na 4,0 pre dobre dispergovane systémy a až na 4,4 GPa pre dobre dispergovane systémy častíc 30B. Vysoký stupeň disperzity častíc 30B vyzkazoval nižšiu tažnosť.

#### Predpokladaný mechanizmus delaminácie a dispergácie

Mechanizmus dispergácie častíc vychádza z výsledkov viacerých prác i nepublikovaných poznatkov autorov [35]. Zahŕňa tiež informácie z tvorby nanokompozitov v polypropyléne, maleinovanom polypropyléne a ďalších polyméroch.

Navrhovaný mechanizmus sa zakladá na vzťahu medzi kompatibilitu organickej fázy (aditíva) používanej na úpravu kompozitov a polymérnej matrice ako aj na podmienkach prípravy a ponúka tri postupy:

1. Organické aditívm je kompatibilné s matricou. V tom prípade sa získajú exfoliované nanokompozity vo všetkých prípadoch okrem použitia jednozávitkovkového extrúdera.
2. Aditívm má nízku kompatibilitu s matricou. V tomto prípade pre dobrú exfoliáciu je potrebné optimalizovať podmienky prípravy.
3. Aditívm je nekompatibilné s matricou. Získa sa neexfoliovaná disperzia interkalantov a taktoidov. V prípade zvýšenia kompatibilitu sa dispergovateľnosť zlepšuje.

Pôvodný predpoklad, že exfoliácia častíc nanosilikátov je priamoúmerná šmykovej intenzite sa ukázal ako nie celkom správny. Výsledky tejto práce poukazujú na dva mechanizmy delaminovania častíc. Prvý spôsob pozostáva zo sklu platničiek vrstevnatnej častice staku, čím sa zmenšuje jeho výška, tento mechanizmus podporuje šmyková intenzita pri dispergácii. Druhý postup predpokladá penetráciu polymérnych molekúl medzi platničkami, ktoré sa takto začínajú od seba oddelovať. Tento mechanizmus nevyžaduje vysokú šmykovú deformáciu, ale je závislý na difúzii aditíva (polyméru) čo je úmerné predovšetkým času zotrvenia materiálu v extrúderi. Tak ako polymér penetruje do priestoru medzi platničkami zvlášť v blízkosti ich koncov

(hrán), dochádza k ich oddelovaniu a odlupovaniu. Pritom môže dochádzať tiež k zvlneniu alebo ohnutiu platničky čo bolo tiež dokázané TEM. Skúsenosti a poznatky tiež poukazujú na to, že napr. pri polypropylénovej matrici došlo k fraktúre platničiek a vzniku taktoidov hrúbky okolo 100 nm. V prípade, že nedôjde k zvýšeniu kompatibility medzi matricou a organickým aditívom, zvyšovanie intenzity miešania a strihových síl nemajú za následok ďalšiu dezintegráciu častíc. Napr. pridanie kopolyméru PP-maleinanhydrid a optimálizácia podmienok vedie k významnému zlepšeniu delaminácie a dispergácie.

#### 4. Polypropylénové nanokompozity – príprava, štruktúra a vlastnosti

Vývoj nanokompozitov na báze polypropylénu (PP) a īlov so smekticou štruktúrou ako sú hectorily, montmorilonity alebo slúda sleduje predovšetkým zlepšenie mechanických vlastností polymérneho materiálu. Je známe, že k významnému stužujúcemu efektu a zlepšeniu mechanických vlastností dochádza najmä pri exfoliovaných systémoch [36, 37]. Polypropylén, vzhľadom na súčasný vývoj produkcie a tiež s ohľadom na mechanické vlastnosti, je zvlášť zaujímavý pre túto modifikáciu [38–40]. Hlavný problém, ktorý je pritom najčastejšie diskutovaný je rozdielnosť v polarite polyméru a aditíva, čo bráni dezintegrácii častíc minerálu. Pre získanie exfoliovaných vrstevnatých silikátov v PP je nevyhnutná ich predúprava spravidla kationovým surfaktantom ako sú organické amóniové soli alebo alkylfosfity [41]. Naviac kompatibilita týchto organoīlov s PP sa musí ešte zvýšiť napríklad použitím PP očkovaného maleinanhydridom [42]. Pritom dobre výsledky pri príprave týchto nanokompozitov sa dosiahli len pri relatívne vysokých koncentráciách očkovaného PP až do 22 % [43, 44].

Okrem vhodnej úpravy minerálneho plniva sa dôležitá úloha pripisuje pri príprave polymérnych nanokompozitov aj molekulovej hmotnosti polyméru a aditív, ďalej spôsobu prípravy a použitému zariadeniu [45]. Pri príprave PP nanokompozitov s obsahom Cloisite 15A (montmorilonit – MMT, s vymeneným  $\text{Na}^+$  za oktadecylamóniový ión) sa použili dva typy kompatibilizátorov: PP-g-MA s obsahom 0,7 % očkovaného MA a druhý typ na báze monoetanolstearamu (Abriflo 65). Sledoval sa vplyv rôznych profilov závitovky extrúdera (A, B, C) a miesta pridávania aditíva – pred roztavením polyméru a po roztavení polyméru. Štruktúra nanokompozitov polypropylénu sa charakterizovala pomocou difrakčných metód WAXD a SAXS a tiež pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie TEM. Hodnotili sa tiež základne mechanické vlastnosti. Z výsledkov vyplýva relatívne malý vplyv zariadenia a hnetacích elementov závitoviek na interkaláciu polyméru a exfoliačný proces. To len potvrdzuje predpoklad, že interkalácia/

exfoliácia je typicky difúzny proces, čo podporujú aj lepšie výsledky dezintegrácie častic dosiahnuté pri PP s nižšou viskozitou. Ako efektívnejší kompatibilizátor sa ukázal PP-g-MA. Vyšší stupeň interkalácie a exfoliácie mal za následok zlepšenie základných mechanických vlastností. Z výsledkov tiež vyplýva, že pri maximálnom stupni exfoliácie MMT je kritická (maximálna) koncentrácia nanoplniva v PP okolo 2 %.

Pozitívny vplyv nižšej viskozity PP na delaminačný proces MMT sa našiel aj v ďalšej práci [46]. Tento výsledok je v protiklade s literárnymi údajmi pre polyamid 6, kde sa vyšší stupeň delaminácie dosiahol pri zvýšení molekulovej hmotnosti polymérov [47]. Dispergovateľnosť vrstiev MMT v roztazenom polymére závisí na termickej difúzii makromolekúl do medzivrstvových priestorov a potom na miešacej účinnosti zariadení [35], ktorá je však v prípade PP nanokompozitov zanedbateľná [46].

Pri vysokých teplotách spracovania dochádza k termickej oxidácii polymérov a vzniku prchavých produktov. Prítomnosť organoílov zvyšuje teplotu vzniku týchto prchavých splodín. Splyňovanie polyméru vedie k preusporiadaniu vrstiev silikátu do pôvodnej filosilikátovej štruktúry, ktorá tvorí povrchovú keramizovanú pokožku, ktorá bráni ďalšiemu preusporiadaniu. Toto chovanie sa našlo pre všetky nanokompozity nezávisle na ich morfológii.

## 5. Netradičný postup prípravy polymérnych nanokompozitov, kombinácia aditív

V ďalšej práci sa popisuje netradičný postup na prípravu povrchovo modifikovaných anorganických nanočastíc a ich aplikácia v nanokompozitoch. V tomto koncepte sú anorganické nanočasticie ZnO pripravené sól-gélovým procesom použitím vodoropustných solí ako prekurzorov v inverznej emulzii [48–50]. Emulzia je stabilizovaná amfifilickým štatistickým kopolymérom (polylauryl metakrylát-ko-dimethylaminoethylmetakrylát). Tento ľahko dostupný kopolymér na jednej strane riadi a kontroluje veľkosť častic a na druhej strane zostáva ako kompatibilizátor s polymérnou matricou. Dôležitou prednosťou emulznej techniky je ľahkosť prevedenia aj vo väčšom objeme a cenová nenáročnosť. Použitie makromolekulového surfaktantu udržuje vysokú stabilitu disperzie spôsobenú vysokou iónovou silou vodnej fázy [51] a dovoľuje prípravu emulzií z nasýtených vodných roztokov prekurzorov. Takto boli pripravené ZnO nanočasticie a ich aplikácia v PMMA transparentných fóliách s cieľom UV ochrany. Z toho dôvodu sú požiadavky na homogenitu a distribúciu častic, ako aj absencia agregátov a aglomerátov v matrici PMMA mimoriadne vysoké.

V prvom stupni sa pripravili dve emulzie v toluéne ako kontinuálnej fáze, obsahujúce acetát Zn ako prekurzor a NaOH ako sól-gél premenu indukujúca

látka s použitím ultrazvuku. Druhý stupeň zahrňuje ultrazonifikáciu zmesi obidvoch emulzií s následným sušením. Premývanie surových častic a vedľajších produktov vodou poskytuje časticie ZnO s polymérnymi refazcami adsorbovanými na ich povrchu potvrdené IČ spektroskopiou. Tuhá fáza, ktorá sa získa v 3. stupni sa môže znova rozdispergovať v nepolárnom prostredí. Časticie mali priemerný rozmer 100nm (TEM).

Nanokompozitné filmy boli pripravené z roztoku PMMA a ZnO v toluéne. UV-VIS spektrá poukazujú na transparentnosť (priepustnosť svetla 95%) vo viditeľnej oblasti a len 60–75% priepustnosť v UV oblasti (300–350 nm). Filmy obsahovali 9,4% ZnO časic, priemerná veľkosť stanovená TEM bola  $73 \pm 69$  nm.

Publikovaný postup je univerzálny aj pre iné anorganické časticie ako  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ , ktoré majú vysokú aplikovateľnosť v priemyselnej praxi.

Lamelárne nanočasticie organoílov patria tiež k perspektívnym retardérom horenia [52]. Pri 5% obsahu organoílov sa získajú polymérne materiály nie len s vysšou pevnosťou, ale tiež s významne vyššou odolnosťou voči horeniu. Funkcia týchto častic pri horení spočíva vo vytvorení izolačnej vrstvy karbon-silikátových splodín na povrchu materiálu počas horenia ako výsledok katalýzy degradácie polymérov v prítomnosti ilových nanočastic. Táto izoluje pod ňou sa nachádzajúce vrstvy a znižuje rýchlosť vzniku rozkladných produktov (dekompozícia). Niektorí autori uzatvárajú, že tieto lamelárne nanočasticie sa musia použiť spolu s inými aditívmi, aby sa dosiahla akceptovateľná odolnosť voči horeniu [53]. Ďalšie nanočasticie so slabým termostabilizačným účinkom na polymére sú oxidy kovov [54]. Tieto aditíva sa skúšali tiež ako retardéry horenia najmä v kombinácii s organoílmi (synergický efekt). V prezentovanej práci to boli: nano-  $\text{TiO}_2$  Degussa 21 nm;  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , fa Cerac, 23 nm;  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  a organomodifikovaný MMT v polymetylmetakrylate (PMMA). Pre hodnotenie boli použité termické metódy najmä TGA a kalorimetria.

Z výsledkov vyplýva, že tak termickú stabilitu ako aj odolnosť voči horeniu PMMA je možné významne zvýšiť kombináciou anorganických nanoplnív.

## Nanokompozity na báze polylaktónu a EVA kopolyméru

Vzhľadom na chemickú podobnosť polylaktónov a polylaktámov sú tieto často predmetom modifikácie vrstevnatými silikátmi. Nanokompozity z polyε-caprolactonu (PCL) pripravili autori [55] zmiešaním taveniny polyméru s prírodným  $\text{Na}^+$  montmorillonitom a montmorillonitom modifikovaným hydrogenovaným tal-lowalkyl-om (HTA) a querternými amóniovými soľami, ako je dimetyl 2-etylhexyl HTA amónium a methyl bis(2-hydroxyethyl) HTA amónium. Kompozity sa pripravili mechanickým miešaním pri  $130^\circ\text{C}$  po dobu 10 min. Roztazený materiál sa tlakom formoval do dosiek hrubých 3 mm, ktoré sa teplom lisovali pri  $100^\circ\text{C}$ .

Nanokompozity obsahovali 1, 3, 5 a 10 % hmot. montmorillonitu a líšili sa len v plnive čo predstavoval čistý alebo modifikovaný montmorillonit. Obsah kompozitu sa analyzoval pomocou TGA. Interkalované a exfoliované štruktúry sa študovali metódou XRD a TEM analýzou. Prírodný sodný montmorillonit tvoril v PCL bežný kompozit s mikro-rozmerovými časticami. Pevnostné vlastnosti nanokompozitu, najmä tvrdosť, sa plynulo zvyšovala s obsahom plniva najmenej do obsahu 5 % hmt., za ktorými sa mechanické vlastnosti vyrovnaли alebo znížili. Vplyv obsahu plniva na mechanické vlastnosti PCL nanokompozitov sa hodnotili fahovou skúškou. Youngove moduly PCL nanokompozitov boli väčšie v porovnaní s čistým PCL tak interkalovaných ako aj exfoliovaných štruktúr. Napríklad Youngove moduly sa významne zvýšili z 216 MPa pre čistý PCL na viac ako 390 MPa pre kompozity obsahujúce 10 % hmot. MMT-(OH<sub>2</sub>). Youngove moduly mikrokompozitov z nemodifikovaných montmorillonitu (MMT-Na) boli v podstate nezávislé od obsahu ílu v rozsahu skúmaného rozpätia. Významné zlepšenie termickej stability PCL sa našlo hlavne pri veľmi nízkom obsahu ílov (1 % hm.). Termické vlastnosti polyε-caprolactonu sa študovali metódami DSC a TGA. DSC merania ukázali, že plnivo nemá vplyv na teplotu sklovitého prechodu ( $T_g$ ) PCL, ktorá sa pozorovala zhruba pri -60 °C pre všetky vzorky. Podobne teplota tavenia ( $T_m$ ) kompozitov bola veľmi blízka čistému PCL, zhruba 57 °C. Termická degradácia sa sledovala pomocou TGA pričom nanokompozity degradovali pri vyššej teplote ako čistý PCL.

V prácach [56–58] sa základné PCL nanokompozity pripravili *in situ* interkalačnou polymerizáciou ε-caprolactonu v prítomnosti protonizovanej ω-amino-kyselfeliny.

Ďalšia práca [59] pojednáva o nanokompozitoch na báze kopolyméru poly(ethylene-co-vinylacetat) (EVA) ktorý sa používa pri výrobe telekomunikačných kálov. Rozdielne modifikácie filosilikátov a EVA polyméru sa zmiešali pri 120°C v Brabender-ovom zmiešavači AEW330 s cieľom získať polymérne vrstvené silikátové nanokompozity (PLSN). Ukázala sa možnosť vytvorenia exfoliovaných nanokompozitov v EVA polyméri s nasledujúcimi silikátmi: Somasif ME100/ODA a Cloisite 30B. Cloisite 6A v EVA kopolyméri poskytoval len interkalované nanokompozity. Iné silikáty (Somasif ME100/ADA) dávali typickú štruktúru, kde boli častice v mikrometroch. Autori zistili, že 10 % hmt. silikátu v nanokompozitných vzorkách je schopné významne znížiť vplyv kyslíka počas termooxidácie, nezávisle na tom, či je morfológia interkalovaná alebo exfoliovaná.

Tento príspevok bol spracovaný s finančnou podporou agentúry APVT 20-011404

## 6. Literatúra

1. Vaia, R., H. Koerner, and M. Alexander: Stimuli Responsive Polymer Nanocomposites: Towards Active Materials and Processing, In Proceedings: Macro 2004, Paris, 2004.
2. Fong, H., R.A. Vaia, J.H. Sanders, et al.: Self-Passivation of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2001. 13(11): p. 4123–4129.
3. Koerner, H., G. Price, N.A. Pearce, et al.: Remotely actuated polymer nanocomposites-stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nature Materials*, 2004. 3(2): p. 115–120.
4. Courty, S., J. Mine, A.R. Tajbakhsh, et al.: Nematic elastomers with aligned carbon nanotubes: New electromechanical actuators. *Europhysics Letters*, 2003. 64(5): p. 654–660.
5. Koerner, H., J.D. Jacobs, D.W. Tomlin, et al.: Tuning Polymer Nanocomposite Morphology: AC Electric Field Manipulation of Epoxy-Montmorillonite (Clay) Suspensions. *Advanced Materials*, 2004. 16(4): p. 297–302.
6. Caseri, W.: Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000. 21(11): p. 705–722.
7. Legras, R., C. Bailly, M. Daumerie, et al.: Chemical nucleation, a new concept applied to the mechanism of action of organic acid salts on the crystallization of polyethylene terephthalate and bisphenol-A polycarbonate. *Polymer*, 1984. 25(6): p. 835–844.
8. Wang, X., Z. Zhu, and H. Bu: Influence of nucleation promoters on the crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Acta Polymerica*, 1995. 46(2): p. 163–167.
9. Ke, Y., C. Long, and Z. Qi: Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. 71(7): p. 1139–1146.
10. Matayabas, J.C. and S.R. Turner: Polymer-Clay Nano-composites, eds. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall, 2000, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 207–226.
11. Ostrowska-Gumkowska, B.: Property-structure relationships in partially sulphonated poly(ethylene terephthalate)-2. Thermal studies. *European Polymer Journal*, 1994. 30(8): p. 875–879.
12. Ke, Y.-C., Z.-B. Yang, and C.-F. Zhu: Investigation of properties, nanostructure, and distribution in controlled polyester polymerization with layered silicate. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 85(13): p. 2677–2691.
13. Barber, G.D., B.H. Calhoun, and R. Moore: Poly (ethylene terephthalate) Ionomer Based Clay Nanocomposites Produced via Melt Extrusion, In Proceedings: Macro 2004, Paris, 2004.
14. Davis, C.H., L.J. Mathias, J.W. Gilman, et al.: Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002. 40(23): p. 2661–2666.
15. Falgni, L., G. Costa, D. Acierno, et al.: PBT based nanocomposites containing different montmorillonites, influence of the processing parameters on morphology and properties, In Proceedings: Macro 2004, Paris, 2004.
16. Chua, Y.C., S. Lin, Y. Chen, et al.: Synthesis and Characterisation of Polyethylene naphthalate (PEN)/Clay Nanocomposites, In Proceedings: Macro 2004, Paris, 2004.
17. Carter, L., J. Hendricks, and D. Bolley, in United States Patent. No. 2.531.396, 1950, (assigned to National Lead Co.).
18. Fujiwara, S. and S. T., in Japanese Patent application. No. 109.998, 1976, (assigned to Unitika K.K.).
19. Usuki, A., Y. Kojima, M. Kawasumi, et al.: Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 1993. 8(5): p. 1179–1184.

20. Usuki, A., A. Koiwai, Y. Kojima, et al.: Interaction of nylon 6-clay surface and mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995. 55(1): p. 119–123.
21. Okada, A. and A. Usuki: The chemistry of polymer-clay hybrids. *Materials Science and Engineering: C*, 1995. 3(2): p. 109–115.
22. Okada, A., Y. Fukushima, M. Kawasumi, et al., in United States Patent. No. 4.739.007, 1988, (assigned to Toyota Motor Co., Japan).
23. Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, et al.: SPE ANTEC. Tech. Pap., 2000. 40: p. 428.
24. Gilman, J.W., A.B. Morgan, G. E.P., et al., In Proceedings: BCC Conference on Flame Retardancy, 1999, p.10.
25. Nahin, P.G. and P.S. Backlund, in United States Patent. No. 3.084.117, 1963, (assigned to Union Oil Co.).
26. Vaia, R.A., H. Ishii, and E.P. Giannelis: Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of materials*, 1993. 5(12): p. 1694–1696.
27. Vaia, R.A., K.D. Jandt, E.J. Kramer, et al.: Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1996. 8(11): p. 2628–2635.
28. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis: Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates. *Macromolecules*, 1997. 30(25): p. 7990–7999.
29. Vaia, R.A. and E.P. Giannelis: Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules*, 1997. 30(25): p. 8000–8009.
30. Christiani, B.R. and M. Maxfield, in United States Patent. No. 5.747.560, 1998, (assigned to AlliedSignal).
31. Liu, L., Z. Qi, and X. Zhu: Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. 71(7): p. 1133–1138.
32. Vaia, R.A., O.K. Tse, and E.P. Giannelis, in United States Patent. No. 5.955.535, 1999, (assigned to Cornell Research Foundation, Inc.).
33. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia: Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Chemistry of materials*, 1995. 7(11): p. 2144–2150.
34. Lan, T. and T.J. Pinnavaia: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 1966. 435: p. 79.
35. Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, et al.: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(23): p. 9513–9522.
36. Brune, D.A. and J. Bicerano: Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 2002. 43(2): p. 369–387.
37. Fornes, T.D. and D.R. Paul: Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 2003. 44(17): p. 4993–5013.
38. Hasegawa, N., H. Okamoto, M. Kawasumi, et al.: Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. 280–281(1): p. 76–79.
39. Nam, P.H., P. Maiti, M. Okamoto, et al.: A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 2001. 42(23): p. 9633–9640.
40. Maiti, P., P.H. Nam, M. Okamoto, et al.: The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2002. 42(9): p. 1864–1871.
41. Alexandre, M. and P. Dubois: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000. 28(1–2): p. 1–63.
42. Reichert, P., H. Nitz, S. Klinke, et al.: Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. 275(1): p. 8–17.
43. Kawasumi, M., N. Hasegawa, M. Kato, et al.: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*, 1997. 30(20): p. 6333–6338.
44. Hasegawa, N., M. Kawasumi, M. Kato, et al.: Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. 67(1): p. 87–92.
45. Benetti, E.M., V. Causin, C. Marega, et al.: Morphological and structural characterization of polypropylene based nanocomposites. *Polymer*, 2005. 46(19): p. 8275–8285.
46. Gianelli, W., G. Ferrara, G. Camino, et al.: Effect of matrix features on polypropylene layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 2005. 46(18): p. 7037–7046.
47. Fornes, T.D., P.J. Yoon, H. Keskkula, et al.: Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 2001. 42(25): p. 9929–9940.
48. Pilani, M.: Reverse Micelles as Microreactors. *Journal of Physical Chemistry*, 1993. 97(27): p. 6961–6973.
49. Willert, M., R. Rothe, K. Landfester, et al.: Synthesis of Inorganic and Metallic Nanoparticles by Miniemulsification of Molten Salts and Metals. *Chemistry of Materials*, 2001. 13(12): p. 4681–4685.
50. Klapper, M., V. Khrenov, M. Koch, et al.: The preparation of ZnO in the presence of amphiphilic copolymers—A new approach to surface functionalized inorganic nanoparticles for nanocomposites, In Proceedings: Macro 2004, Paris, 2004.
51. Kent, P. and B.R. Saunders: The Role of Added Electrolyte in the Stabilization of Inverse Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001. 242(2): p. 437–442.
52. Ray, S.S. and M. Okamoto: Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28(11): p. 1539–1641.
53. LeBras, M., C. Wilkie, S. Bourbigot, et al.: Fire retardancy of Polymers: the use of micro- and nano-sized mineral fillers, 2004, RSC Cambridge.
54. Kuljanin, J., M. Marinovič-Cincovič, S. Zec, et al.: Influence of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -filler on the thermal properties of polystyrene. *Journal of Materials Science Letters*, 2003. 22(3): p. 235–237.
55. Lepoittevin, B., M. Devaikenaere, N. Pantoustier, et al.: Poly(var epsilon)-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties. *Polymer*, 2002. 43(14): p. 4017–4023.
56. Messersmith, P.B. and Emmanuel P. Giannelis: Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. 33(7): p. 1047–1057.
57. Messersmith, P.B. and E.P. Giannelis: Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in layered silicates. *Chemistry of materials*, 1993. 5(8): p. 1064–1066.
58. Pantoustier, N., M. Alexandre, R. Jérôme, et al.: Poly( $\epsilon$ -caprolactone) layered silicate nanocomposites: effect of clay surface modifiers on the melt intercalation process. *e-Polymers*, 2001. 009.
59. Riva, A., M. Zanetti, M. Braglia, et al.: Thermal degradation and rheological behaviour of EVA/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. 77(2): p. 299–304

# POLYMÉRNE TENZIDY Z OBNOVITEĽNÝCH SUROVÍN

Mazíková V., Sroková I.

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Fakulta priemyselných technológií, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, SK  
e-mail:mazikova@fpt.tuni.sk

## ÚVOD

Polysacharidy rastlinného pôvodu patria medzi obnoviteľné suroviny, ktoré sa v súčasnosti považujú za strategické zdroje pre rozvoj zeleného priemyslu. Dôraz sa pritom kladie najmä na priemyselne najviac produkovane polysacharidy – celulózu a škrob, ktorých deriváty môžu vážne súperiť so syntetickými polymérmi na báze petrochemických surovín a tak prispieť k riešeniu environmentálnych problémov. V poslednom desaťročí narastá záujem o tzv. funkčné biopolyméry. Súvisí to s pokrokmi dosiahnutými pri cielenej modifikácii polysacharidov na deriváty s unikátnymi chemickými, fyzikálnymi a biologicky aktívnymi vlastnosťami. Nové funkčné biopolyméry je možné pripraviť z obnoviteľných surovín a rôznych odpadov pri spracovaní poľnohospodárskych rastlín ako aj z biotehnológií, využívajúc klasické ako aj nekonvenčné postupy.

Zavedenie vhodných substituentov do makromolekuly polysacharidu vedie k príprave nových derivátov s rôznymi vlastnosťami, ktoré môžu byť využité ako polymérne tenzidy, zahustovadlá, emulgátory, náterivá, kvapalno-kryštalické polyméry (L-C), termostabilné biopolyméry, nosiče pre imobilizované enzýmy a pre vysokoúčinnú kvapalinovú chromatografiu (HPLC), biomembrány v medicíne a iné.

## 1. CHEMICKÉ MODIFIKÁCIE POLYSACHARIDOV

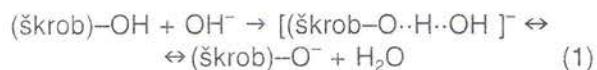
Anhydroglukózová jednotka polysacharidov, a teda aj škrobu má tri voľné hydroxylové skupiny. Na uhlíku v polohe 6 (pokiaľ nie je bodom vetvenia amylopektínu) sú to primárne, na uhlíkoch v polohe 2,3 sú to sekundárne hydroxylové skupiny. Všeobecne sú primárne alkoholy reaktívnejšie, avšak reaktivita vždy závisí na konkrétnej štruktúre polysacharidu, na väzbe skupiny do súboru atómov v najbližšom okolí [1].

Primárna hydroxylová skupina i skupina na uhlíku 2 sú si reaktivitou podobné, preto nie sú bežne úspešné pokusy o selektívnu reakciu na hydroxyle v polohe 6. V niektorých prípadoch sa však nemusia prejavíť iba polárne faktory, ale prednostná reakcia niektoréj skupiny môže byť vyvolaná inou skutočnosťou, než mierou reaktivity. Príliš objemný substituent je zo stérických dôvodov schopný substituovať iba prístupnú hydroxylovú skupinu v polohe 6 [2].

Pri reakciách škrobu vo forme zrna je tvorba príslušného derivátu závislá aj na prístupnosti polysacharidu

pre chemické činidlá. Je preto výhodné škrobové zrná pripraviť napučaním, prípadne rozrušením bez degradácie polysacharidu, alebo poskytnúť dostatočne dlhý čas pre penetráciu činidel do zrň a ich rovnomenné rozptýlenie v celom objeme [3].

Všeobecného zvýšenia reaktivity v nukleofílnych substitúciách sa dosahuje aktiváciou škrobu pôsobením alkália za tvorby alkalickej soli, resp. reaktívneho aniónu škrobu:



Hlavným efektom substitúcie je docielenie zníženej tendencie retrogradovať, čo sa prejavuje už u derivátov s nízkym stupňom substitúcie [3].

### 1.1 ÉTERY ŠKROBU

Medzi najvýznamnejšie étery škrobu patrí karboxymetylškrob (KMŠ) a hydroxyethylškrob. Karboxymetylškrob sa priemyselne pripravuje substitučnou reakciou vo vodnej paste. Do suspenzie škrobu vo vode sa dávkuje NaOH a sodná soľ kyseliny monochlórooctovej. Zmes sa zahrieva na 85 °C šesť hodín. Po štyroch hodinách sa do zmesi dávkuje epichlórhydrín ako sieťovadlo, čím sa zvýší viskozita produktu-KMŠ [3,4].

Karboxymetylškrob pripravený v prostredí alkoholu má neporušené zrná a znížený teplotný interval mazovatenia. Disperzne stabilné a za tepla rozpustné karboxymetylškroby majú DS 0,02–0,05, za studena rozpustné deriváty majú DS > 0,2. Zosietenie škrobu pred eterifikáciou výrazne ovplyvňuje reologické vlastnosti a mechanickú odolnosť vodnej disperzie. Škrob môže byť zosietený aj v priebehu reakcie [3].

V patente [5] sú uvedené rôzne postupy prípravy KMŠ podľa toho, aké fyzikálno-chemické vlastnosti sa požadujú od pripraveného éteru a aký DS sa má dosiahnuť.

Ak je nevyhnutou podmienkou zachovanie štruktúry škrobových zrň za súčasného hydrofilizačného efektu substituujúcej skupiny, modifikácia sa realizuje v prostredí organického rozpúšťadla. Takto sa syntetizoval KMŠ resp. jeho sodná soľ v prostredí bezvodého pyridínu podľa reakcie



Pri výrobe KMŠ s DS < 0,05 sa reakcia uskutočnila vo vodnej suspenzii za využitia inhibítora mazovatenia.

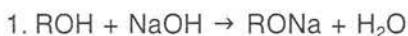
Pri príprave derivátov s vyšším DS sa použil čistý alkohol ako reakčné prostredie.

V obidvoch prípadoch však dochádzalo k priebehu nežiadúcich reakcií, ktoré znižovali výťažnosť substitúcie. Z tohto dôvodu sa pri reakcii využil izopropylalkohol a v druhom prípade sa regulovala rýchlosť a poradie dávkovania jednotlivých zložiek. Reakčná teplota sa pohybuje od 35 do 52 °C a reakčný čas je 3–8 hodín.

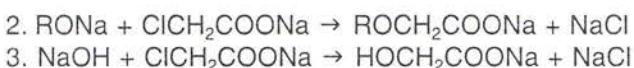
Optimálne reakčné podmienky sa študovali pre karboxymetyláciu zemiakového škrobu s 2-chlórooctanom sodným ako činidlom, NaOH, v nevodnom prostredí rôznych alkoholov – metanolom, troma izomérmi butanolu, izopropylalkoholom v práci [6].

Najvhodnejším rozpúšťadlom je izopropanol s 10 hm % vody. Dosiahnutý DS = 1,3.

V prípade, že reakcia pozostáva z troch stupňov, dosiahnutý DS = 2,2.



kde R je škrobová makromolekula



Hydroxyetylškrob sa pripravuje reakciou prírodného amylopektínu s etylénoxidom v alkalickom prostredí. Hydroxyetylškrob má viaceré medicínske aplikácie [7].

V literatúre [8] sa uvádza príprava éterov škrobu hydrofobizáciou škrobu a amylózy alifatickými α-epoxidmi s dlhým reťazcom ( $C_6$  až  $C_{12}$ ). Reakcia sa uskutočnila v prostredí dimethylsulfoxidu (DMSO), pri laboratórnej teplote, s použitím hydridu sodného ako katalyzátora. V DMSO je amylóza ako aj škrob dobre rozpustná, bez zvyškov molekulovej asociácie a OH skupiny sú prístupné reaktantu. Avšak dlhé alifatické epoxidy (od  $C_{12}$ ) majú limitovanú rozpustnosť v DMSO. Pripravili sa produkty s DS = 0,1–2,0. Produkt s DS = 1,0 je rozpustný v DMSO, toluéne a tvorí flexibilné filmy. Vysoko substituované deriváty vykazovali bod sklenenia Tg pri teplote pod 0 °C.

Deriváty škrobu s vysokým stupňom funkcionálizácie pripravili autori v práci [9]. Efektívnu homogénnu syntézu škrobu v prostredí dimethylacetamid (DMAC) / LiCl pripravili tosylškrob s DS = 0,4–2,0. Použitím  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie sa zistilo, že tosylácia prednoste prebieha na  $\text{C}_2$ , potom na  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_3$ . Termická stabilita produktov sa zvyšovala so stúpajúcim DS a degradácia derivátu s DS = 0,6 začala pri teplote 166 °C.

Reakciou zemiakového škrobu s benzylchloridom pri teplote 50 °C sa pripravili hydrofóbne benzylétery škrobu. Benzylácia bola kyslokatalyzovaná a derivatizácia škrobu sa uskutočnila v roztoku alebo vo vodných suspenziách. Publikovaný postup umožňuje použiť vyššiu koncentráciu škrobu pri nižšej viskozite roztoku. Štúdiom kinetiky uvedenej reakcie sa pozorovala tendencia škrobových granul „absorbovať“ hydroxylové ióny, ak boli prítomné elektrolyty v suspenzii (napr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sa pridával do vodného roztoku v snahe za-

brániť želatinácii škrobu). Výťažok benzylškrobu s DS 0,15 je 92%, potrebný reakčný čas 34 hodín a teplota 50 °C [10].

Amifilné O–alkylétery karboxymetylškrobu sa pripravili reakciou KMŠ a vyšších alkylhalogenidov v sústave N,N-dimetylformamid(DMF)/ voda (1:2) za katalýzy NaOH alebo pyridínu pri rôznych reakčných podmienkach. Získali sa vodorozpustné produkty s povrchovo – aktívnymi a stabilizačnými vlastnosťami. Étery škrobu s nízkym stupňom substitúcie sa vyznačujú vynikajúcimi emulgačnými účinkami porovnatelnými s kommerčne používaným Tweenom 20 [11].

## 1.2 ESTERY ŠKROBU

Škrob sa esterifikuje vo vodnej suspenzii, vo vodnom roztoku, v organických rozpúšťadlach alebo suchoú cestou.

Modifikácia škrobu vo vodnej suspenzii prebieha pri relatívne nízkych teplotách. Hornou hranicou použitejnej reakčnej teploty je bod mazovatenia škrobu v danom roztoku, teda 70 °C. Chemická reakcia sa uskutočňuje v heterogénnom systéme. Modifikátor musí v prvej fáze difundovať do vnútra zrna, druhou fázou je sorpcia a treťou je reakcia modifikátora so škrobovou makromolekulou.

Veľmi záleží na veľkosti a chemických vlastnostiach molekúl modifikátora, koncentračných a časových pomeroch a na vlastnostiach použitého škrobu, hlavne z hľadiska štruktúry jeho zín a chemickej čistoty (obsahu tuku). Škrobové zrná s kompaktnou štruktúrou a málo otvorenou kapilaritou (obilné škroby) sú v suspenzii ľahko modifikovateľné. Na difúzne a sorpčné pomery má vplyv aj miera napučiavania zín, teda doba, po ktorej bolo škrobové zrno pred modifikáciou v styku s vodou [3].

Veľký vplyv na reaktivitu má aj chemická čistota škrobu, hlavne obsah zvyškových bielkovín a lipidov. Tieto látky pokrývajú nepriepustnou vrstvou povrch kapilár v škrobovom zrne, čím sťažujú prístup k voľným hydroxylovým skupinám. Niektoré sú na časť z nich aj naviazané. Z tohto dôvodu je vhodné pred modifikáciou škroby (hlavne obilné) premývať organickým rozpúšťadlom.

Dôležitá je tiež reaktivita modifikátora. Pri vysokej reaktivite (typické pre substituenty s epoxidovou skupinou) reakcia prebieha rýchlejšie než difúzia do vnútra zín, teda na povrchových vrstvách zín a modifikácia nie je rovnomená.

Špecifickým problémom chemickej modifikácie škrobu vo vodnej suspenzii je hydrofilizácia škrobu. Napučiavaniu až mazovatenu škrobových zrn v priebehu modifikácie reakcie možno zabrániť prídavkom tzv. inhibítorga mazovatenia. Do úvahy prichádzajú anorganické soli s vysokým vysokovacím efektom (síran sodný) [12].

Z organických rozpúšťadiel používaných pri este-

rifikácií sú popísané systémy N-metylpyrrolidon [13], dimetylformamid [14], dimethylacetamid/LiCl) [16].

Reakciou voľných hydroxylových skupín makromolekuly škrobu s kyselinami vznikajú estery škrobu [3].

Esterifikácia škrobu a jeho derivátov sa uskutočňuje troma spôsobmi:

#### 1. Klasickou metódou.

- a.) Acylchloridmi v zmesi organického rozpúšťadla a pyridínu, ktorý viaže vznikajúci chlorovodík a tým prechádza na pyridiumchlorid.
- b.) Acylchloridmi v zmesi organického rozpúšťadla, pyridínu a 4,4-dimethylaminopyridíu(4-DMAP) ako katalyzátora, ktorý urýchluje reakciu a zvyšuje DS.
2. Acetanhydridom, anhydridmi kyselín alebo zmiešanými anhydridmi pripravených „in situ“ z vyšších mastných kyselín a acetanhydridu.
3. Transesterifikáciou s metylestermi vyšších mastných kyselín.

#### 1.2.1 Modifikácia klasickou metódou

Esterifikácia škrobu chloridmi organických kyselín (od kyseliny octovej ku mastným kyselinám) viedie k termoplastickým a hydrofóbnym materiálom, ak DS je relatívne vysoký. Pre tieto účely autori už skôr študovali acetyláciu škrobu a to Mullen a kol. (1942) [15] a Wolff a kol. (1951) [40].

V [15] sa esterifikácia uskutočnila v prostredí pyridínu a acylchloridu pri teplote 115 °C, a reakčnom čase 6 hodín. Táto metóda vyžadovala použitie len malého množstva organického rozpúšťadla v reakcii, čím sa minimalizovala degradácia škrobu a rozpúšťadlo účinkovalo aj ako katalyzátor. Zistilo sa, že mechanické vlastnosti esterov škrobu, ktoré sú v dôsledku prítomnosti rozvetveného amylopektínu nevhodné pre priemyselné aplikácie sa môžu zlepšiť so vzrastom veľkosti substituentov (butyrát, kaproát).

Acetyláciou zemiakového škrobu v systéme LiCl / DMAC s acylchloridom pri teplote 90 °C sa pripravili modifikované škroby (oleoyl, palmitoyl, lauroyl, caproyl, butyrát) s DS v rozsahu od 0,3 do 3. Pripravené estery sa charakterizovali FT-IR spektroskopiou a elementárnu analýzou, ktoré potvrdili priebeh reakcie a DS. Vzrastanie hydrofóbnosti súviselo so vzrastom stupňa acetylácie. Zistilo sa, že modifikované škroby do vyšších DS majú lepšiu termickú stabilitu a vyššiu rozpustnosť v organických rozpúšťadlach [16].

Termomechanické správanie a biodegradabilita hydrofobizovaných derivátov škrobu v zmesi nízkohustotný polyetylén/modifikovaný škrob sa uvádzajú v [17]. Použil sa ester škrobu s dlhším refazcom ( $C_8$ ) a s DS = 2,7. Predpokladalo sa, že pripravený modifikovaný škrob bude mať zvýšený hydrofóbny charakter zapríčinený zavedením dlhých oktanoylových skupín. Pripravené zmesi sa vyznačovali vyššou termickou stabilitou, vyššou ťažnosťou pri pretrhnutí a veľmi malou absorpciou vody.

Esterifikácia škrobu s chloridmi vyšších mastných kyselín v prostredí DMF sa uvádzajú v patente [18]. Esterifikácia škrobu so stearoylchloridom (DS = 2) sa uskutočnila v molárnom pomere 1:4, v prostredí DMF/pyridín, pri teplote 100 °C, reakčnom čase 6 hodín. Produkt sa vyzrážal v 70% zmesi etanolu a vody. Pred vyzrážaním bol gélovitý ester škrobu vysoko elastický.

V práci [19] sa uvádzajú esterifikácia škrobu bez použitia rozpúšťadla v dvoch krokoch, pričom v prvom kroku sa aktivuje škrob kyselinou mrvavou pri laboratórnej teplote počas 2 minút, čo vedie k formylácii. V druhom kroku sa uskutočnila oktanoylácia in situ s oktanoylchloridom pri 105 °C počas 40 minút v atmosfére  $N_2$  s výtažkom 96% a DS = 1,5.

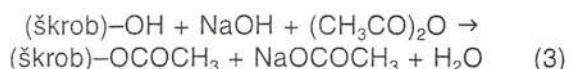
#### 1.2.2 Modifikácia anhydridom, anhydridmi kyselín alebo zmiešanými anhydridmi pripravených „in situ“ z vyšších mastných kyselín a acetanhydridu

Acetáty kukuričného škrobu s vysokým obsahom amylózy (70%) sa pripravili s DS=1,5–2,0 a študovali sa ich termické vlastnosti [21]. Esterifikácia sa uskutočnila v prostredí acetanhydridu a kyseliny octovej za prítomnosti vody a hydroxídu sodného, ktoré spôsobili napučanie a aktiváciu škrobu. Pri rôznych hmotnostných pomeroch a reakčnom čase 20–50 min. sa dosiahol DS = 1,5; 2,0 a 2,5. DSC analýzou sa zistilo, že voda bola efektívnym plastifikátorom pripravených vysokosubstituovaných acetátov škrobu.

Homogénnou acetyláciou škrobu acetanhydridom v prítomnosti NaOH sa získal acetát škrobu s DS do 2,7. Štúdium charakteristík týchto polymérov, najmä teploty  $T_g$  ukázalo, že v jednom stupni reakcie možno získať hydrofóbny, termoplastický polymér s veľmi dobrou termickou stabilitou (do 280 °C) a zvyšujúcou sa odolnosťou voči vlhkosti [22].

Úplne substituované estery vyšších mastných kyselín škrobu sa pripravili z príslušných anhydridov v pyridíne ako katalyzátore a rozpúšťadle [16], podobnými syntézami boli pripravené škrobové sukcináty [23] a propionáty/ftaláty [24].

Acetylderiváty škrobu sa pripravili esterifikáciou v prostredí acetanhydridu a vodného roztoku NaOH [41] podľa nasledovnej schémy :



Retrogradačné vlastnosti škrobu sa eliminovali zavedením acetylovej skupiny, ktorá i pri nízkom DS dodávala škrobu dlhodobú disperznú stabilitu. Dodržaním optimálneho pH sa potlačili vedľajšie reakcie dávkovaním 3% roztoku NaOH do reakčnej zmesi. Reakcia prebiehala pri 38 °C a pH 8,4.

Rýchla príprava esterov škrobu so stredným stupňom substitúcie a s malým množstvom vedľajších produktov sa prezentovala v [26]. Použila sa zmes suchého kukuričného škrobu, ľadovej kyseliny octovej a anhy-

ridu kyseliny octovej pod tlakom. Acetát škrobu s DS 0,5–2,5 sa pripravil pri teplote 160–180 °C počas 2–10 minút. Reakčná rýchlosť sa zvyšovala so zvyšovaním koncentrácie kyseliny octovej a klesala so zvyšovaním koncentrácie anhydridu kyseliny octovej. Kyselina octová, ktorá zostala vo vzorkách sa úplne odstránila vo väkuu pri 120–190 °C.

Zmiešané estery škrobu sa pripravili z anhydridov kyseliny kaprónovej a octovej a v druhom prípade anhydridov kyseliny laurovej (pripraveného dehydratáciou kyseliny laurovej) a octovej. Použitý škrob sa aktivoval rozpustením v horúcom DMSO a následným prezážaním v etanole alebo v pyridíne pri 80 °C. Vlastná reakcia prebiehala 5 hodín pri 60 °C, viskózny produkt sa vrial do metanolu a vysušil. Produkty sa testovali ako plastifikátory [27].

Využívajúc alternatívne metódy bez použitia toxicických, drahých a z produktov ľahko odstráiteľných organických rozpúšťadiel boli pripravené triacetáty škrobu refluxovaním škrobu, acetanhydridu a 50% roztoku NaOH 2–5 hodín [29].

Podobná metóda prípravy acetátov, propionátov a butyrátov škrobu s DS 1–2 popísaná v [30] pozostávala z miešania vodnej suspenzie škrobu s anhydridom a 25% NaOH 4 hodiny pri teplote 0–40 °C, pričom sa dosiahli vysoké výtažky produktu (až 90%).

Karboxymetylškrob sa modifikoval mixovanými anhydridmi typu RCO-O-OCH<sub>3</sub> pripravenými „in situ“, kde R = C<sub>11</sub>–C<sub>17</sub> a pripravili sa nízkosubstituované estery KMŠ. Pripravené estery sa vyznačujú vynikajúcimi emulačnými, pracími a antiredepozičnými účinkami [41].

### 1.2.3 Transesterifikácia s metylestermi vyšších mastných kyselín

Transesterifikácia sacharózy s metylesterom vyšej mastnej kyseliny v DMF za katalytického účinku K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sa uvádzá v [28]. Vznikajúci metanol sa odstránil vákuovou frakčnou destiláciou. Tento postup prípravy monoesterov sacharózy s vyššími mastnými kyselinami sa využíva v priemysle pre nízku cenu pri výrobe neiónových detergentov

V literatúre [31] sa uvádzá metóda transesterifikácie celulózy a amylozy. Reakcia prebiehala pri 190–195 °C, 2 až 6 hodín po predchádzajúcej homogenizácii zmesi polysacharidu, vody, mydla (ako emulgátora) a metylesteru vyšších mastných kyselín (laurovej a stearovej), keď pred esterifikáciou bola zo zmesi odparovaná voda 30 min. pri 130 °C. Laurát amylozy mal v optimálnom prípade DS = 0,61 a výtažok 52% a laurát celulózy mal DS = 0,18 a výtažok 82%. Obidva estery mali hydrofóbny charakter.

Transesterifikácia škrobu s metylpalmitátom sa prezentovala v [32]. Esterifikáciou dosiahnutý stupeň substitúcie silne ovplyvňuje koncentrácia katalyzátora (metanolát draselný) a mоловý pomer metylpalmitátu ku škrobu.

Esterifikácia KMŠ sa uskutočnila reesterifikáciou s vinylaurátom (ViLa) v organických rozpúšťadielach resp. v gél-suspenzii DMF/4-tolénsulfónová kyselina (4-TSK), za účinku katalyzátora 4-DMAP v rôznych hmotnostných pomeroch. Získané vodorozpustné hydrofobizované deriváty KMŠ s ViLa sa vyznačovali vynikajúcimi povrchovo – aktívnymi vlastnosťami, najmä emulgačnou, pracou a antiredepozičnou účinnosťou [20]. Použitie metylesterov mastných kyselín je výhodné, pretože sú to mierne reagenty, získané z rastlinných olejov, sú biodegradabilné, netoxické, vo veľkom množstve dostupné a lacné.

### 1.2.4 Nové postupy

Kedže v poslednom desaťročí sa v organickej syntéze výrazne preferujú dve cesty, na jednej strane hľadanie stereoselektívnych metód, na druhej strane efektívnych metód s vysokými výtažkami, minimálnym odpadmi a krátkym reakčným časom [33] je nutné spomenúť využitie ultrazvuku alebo mikrovlnného žiarenia pri modifikáciách.

Predpokladá sa, že v dôsledku interakcie látky s mikrovlnným žiareniom dochádza k jej prehriatiu, čoho dôsledkom je zvýšenie rýchlosťi reakcie. Z doteraz publikovaných prác [33, 34] sa usudzuje, že urýchlenie reakcie sa dá očakávať vtedy, ak reagujú polárne látky a najmä, ak sa reakcie zúčastňujú väzby s veľkým dipólovým momentom. Podobne pozorujeme výrazné zrýchlenie reakcie, ak mikrovlnné žiarenie absorbuje substrát alebo katalyzátor a nie rozpúšťadlo.

Prvýkrát sa použitie mikrovlnného žiarenia v chémii polysacharidov uvádzá v literatúre v roku 1933 [35, 36] a týkalo sa vplyvu mikrovln na hydrolýzu vodných roztokov škrobu, arabskej gumy a agaru.

Ester zemiakového škrobu sa pripravil esterifikáciou za účinku mikrovlnného žiarenia s frekvenciou 2450 MHz a 0,5 W/g mikrovlnnej energie. Zmenou parametrov mikrovlnnej reakcie sa získali produkty s požadovaným stupňom substitúcie. Vlastnosti škrobových vzoriek sa skúmali pomocou svetelnej mikroskopie, gélovej chromatografie, X-lúčovej defraktomítrie a reologíja na viskografe Brabender. Pozorovala sa zmena kryštálnej štruktúry zemiakového škrobu z typu B na typ A [37].

Vplyvom sonochémie na C-zlúčeniny, okrem iného aj na škrob sa zaobrá v práci [38] Kardos N. Ultrazvuk sa s výhodou využíva pri izolácii rôznych druhov polysacharidov. Jeho vplyvom dochádza často k zniženiu molekulovej hmotnosti, teda k degradácii polysacahridu.

Transesterifikácia KMŠ s estermi vyšších mastných kyselín (metyllaurát, vinylaurát) za účinku mikrovln (600W) s cieľom pripraviť nízkosubstituované vodorozpustné deriváty sa uvádzá v [39]. Mikrovlnné žiarenie znižuje reakčný čas o jeden poriadok z 5 hodín na 5 minút.

Publikácia vznikla za finančnej podpory agentúry APVT-51-015802 a VEGA 2/3162/23

## LITERATÚRA

- [1] Heyans,A., Paulsen,H.: Adv. Carbohydr. Chem. 17 (1962), s. 169
- [2] Sugihara,J.M.: Adv. Carbohydr. Chem. 8 (1953), s.1
- [3] Kodet,J., Babor,K.: Modifikované škroby,dextríny a lepidlá, SNTL Praha, 1991
- [4] Heinze,Th., Pfeiffer,K., Lazik,W.: J. Appl. Polym. Sci. 81 (2001), s. 2036
- [5] Stubits,M.C., Teng,J.: US Patent 3,883,666 (1975)
- [6] Tijssen,C.J., Kolk,H.J., Stamhuis,E.J., Beenackers,A. A.C.M.: Carbohydr. Polym. 45 (2001), s. 219–226
- [7] Sum, Ch. Y., Mai, K., Kam, S.T., Lai, Ch. M., Yacobi, A.: Journal of chromatography 25 (1983), s.187–194
- [8] Wesslén, B. – Wesslén, B.: Carbohydr. Polym. 47 (2002), s. 303–311
- [9] Heinze, Th.: Carbohydr. Polym. 42 (2000) s. 411–420
- [10] Homan,H.W., Joosten,G.E.J., Roelfsema,W.A.: Starch 37 (1985), s. 14–17
- [11] Sroková ,I., Ebringerová,A.,Heinze,Th.: Tenside Surf. Det. 38 (2001) 5, s. 277–281
- [12] Towle,A., Whistler,R.L.: Industr. Gums, Academ. Press, San Diego,1993, s. 53–67
- [13] Reinisch,G., Radics,U., Roatsch,B.: Angewante Makromolecular Chemistry 233 (1995), s. 113–120
- [14] Shimoozono,T., Shiraishi,N.: Starch highly esterified with fatty acids and their manufacture. Japan Kokai Tokkyo Koho JP 09031103 (1997)
- [15] Mullen,J.W.. Pascu,E.:Ind. Eng. Chem. 34 (1942), s. 1209
- [16] Fang,J.M. a kol.: Carbohydr. Polym. 47 (2002), s. 245–252
- [17] Aburto,J., Thiebaud,S., Alrich,I.: Carbohydr. Polym. 34 (1997), s. 101–102
- [18] Peltonen a kol.: US Patent 5,589,577 (1996)
- [19] Aburto,J., Alric,I., Borredon,M.E.: 4<sup>th</sup> International Workshop on Pcl, Viedeň, Zborník (1997), s. 1
- [20] Žoldáková,A., Sroková,I., Sasinková,V., Hirsch,J., Ebringerová,A.,: Chemical Papers (2005) v tlači
- [21] Shogren,R.L.: Carbohydr. Polym. 29 (1996), s. 57–62
- [22] Rinaudo,M., Fringant,C.: 4<sup>th</sup>International Workshop on Pcl, Viedeň, Zborník (1997), s. 35
- [23] Bhandari,P.N., Singh,S.J.: Carbohydr. Polym. 47 3 (2001), s. 277–283
- [24] Rudolph,S.E., Glowaky,R.C.: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 16 (1978), s.2129–2140
- [25] Chen,Y., Fringant,Ch., Rinaudo,M.:Carbohydr. Polym. 33 (1997), s. 73–78
- [26] Shogren,R.L., Carbohydr. Polym. 43 (2000), s.309–315
- [27] Fringant,C., Rinaudo,M., Foray,M.F., Bardet,M.: Carbohydr. Polym. 35 (1998), s. 97–106
- [28] Lemieux,R.U., McInnes,A.G.:Canad. Journal of Chem. 40 (1962), s. 2376
- [29] Mark,A.M., Mehlretter,C.L.: Starch 24 3 (1972), s. 73–76
- [30] Billmers,R.L., Tessler,M.M.: US Patent 5,321,132 (1994)
- [31] Girardeau,S., Aburto,J., Vaca-Garcia,C., Aric,I., Borredon,E.: A performing metod of transesterification of cellulose and amylose, IV European Symposium in Industrial Crops and Products, Bonn, (1999), P129, Zborník
- [32] Ronney,M.L.: Polymer 17 (1976), s. 555–558
- [33] Abramovitch, A., Abramovitch, D.A., Iyanar,K.,Tamaraseley,K.I.: Tetrahedron Lett.32 (1991) s. 5251
- [34] Toma,Š.: Chem. Listy 87, (1993),s. 627–644
- [35] Szalay,A.Z.:Phys. Chem.A164 (1933), s. 234–240
- [36] Fuchs,E., Hensinger,H.Z.:Lebens. Unters. Forsch. 198 (1994), s. 486–490
- [37] Lewandowicz,G.,Fornal,J., Walkowski,A.: Carbohydr. Polym. 43 (1997) 4, s. 213–220
- [38] Kardos,N., Luche,J.-L.:Carbohydr. Res. 332 (2001), s. 115–131
- [39] Čížová,A., Sroková,I., Ebringerová,A., Sasinková,V.: Transesterification of CMS under Microwave Irradiation: Characterization And Properties, EUROCARB'13, Bratislava, (2005), P82, Zborník
- [40] Wolf,I.A., Olds,D.W., Hilbert,G.E.: Journal of American Chemical Society 73 (1951), s. 346–349
- [41] Antolová ,K.: Príprava esterov karboxymetylškrobu a štúdium ich vlastností, Dipl. práca, FPT Púchov (2003)

# SLNEČNÉ UV ŽIARENIE A OCHRANA TEXTÍLIAMI PRED JEHO NEGATÍVNYMI VPLYVMI

Balogová Ľ., Šesták J.

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

## 1. Úvod

Slnečné žiarenie - energia potrebná pre život na zemi. Takto ho pozná každý z nás. Ale vieme, aké má účinky na náš organizmus a čo môže spôsobiť? Dokážeme sa pred ním dostatočne chrániť, alebo zosstaneme aj naďalej len postranným pozorovateľom a budeme sa tváriť, že nás sa jeho účinok netýka?

Odpoved' na tieto, ale aj ďalšie otázky týkajúce sa slnečného žiarenia a jeho vplyvov na organizmus človeka nájdete v tomto článku určeného hlavne pre spotrebiteľa, aby si uvedomil riziká a možnosti ochrany pred nimi.

## 2. Slnečné žiarenie

Slnečné žiarenie je elektromagnetické žiarenie, ktorého hlavným prírodným zdrojom je Slnko. Javí sa ako biele svetlo, prechodom cez atmosféru sa čiastočne modifikuje, čím sa podstatne znižuje obsah jeho UV zložky.

Delí sa na tri základné skupiny, ktoré sú z hľadiska vplyvu na človeka a materiály značne rozdielne:

1. *Ultrafialové žiarenie (UV)* s vlnovou dĺžkou 100–400 nm, tvorí približne 7% energie
2. *Viditeľné žiarenie (VIS)* s vlnovou dĺžkou 400–750 nm, tvorí približne 47% energie
3. *Infračervené žiarenie (IR)* s vlnovou dĺžkou nad 750 nm, tvorí približne 46% energie

**Tabuľka 1** Slnečné spektrum

RTG žiarenie	UV žiarenie	Viditeľné žiarenie	Bližke IČ (NIR) žiarenie	IČ žiarenie
<100 nm	<400 nm	400–750 nm	750–1 400 nm	3 000–12 000 nm

Ludské oko je schopné ako svetlo registrovať elektromagnetické žiarenie s vlnovou dĺžkou od cca 400–750 nm, tzv. viditeľné žiarenie. Žiarenie s vlnovou dĺžkou väčšou než 750 nm, tzv. infračervené žiarenie, sa javí ako červené žiarenie. Žiarenie s vlnovou dĺžkou menšou než 400 nm, tzv. ultrafialové žiarenie, sa javí ako fialové žiarenie.

Žiarenie s vlnovými dĺžkami, ktoré sú menšie ako 100 nm, patrí k ionizujúcemu žiareniu alebo tiež k röntgenovému (RTG), čiže gama-žiareniu [1].

## 3. UV žiarenie

Približne 7% slnečného žiarenia dopadajúceho na Zem tvorí UV žiarenie, pričom jeho množstvo a intenzita závisia od ročného obdobia, počasia, dennom čase a pod. Je ohraničené vlnovými dĺžkami od 100 nm do 400 nm. Pre ľudský zrak je neviditeľné a nesie veľké množstvo netepelnej energie.

Podľa rozsahu vlnových dĺžok ho rozdeľujeme na 3 oblasti, ktoré majú na organizmus rôzne fyzikálne a biologicky odlišné pôsobenia:

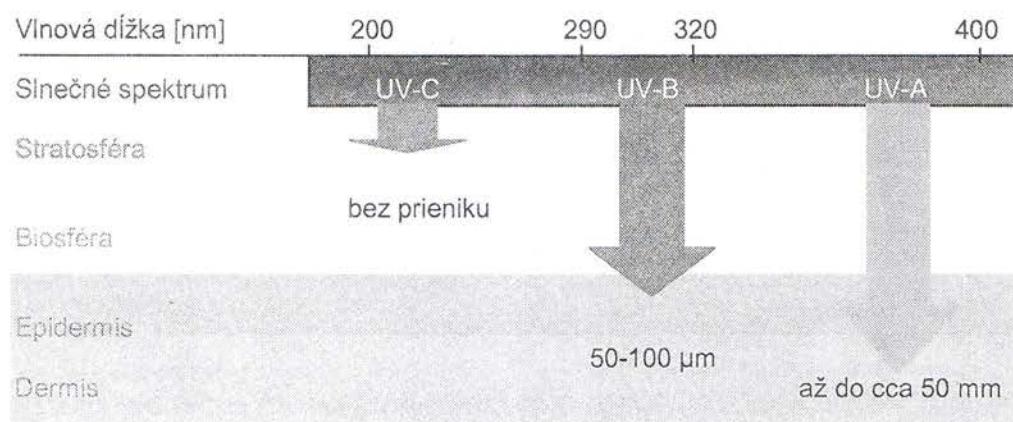
- **UV žiarenie typu C** s vlnovou dĺžkou 100–290 nm. Toto žiarenie je najnebezpečnejšie, je karcinogénne a veľmi škodlivé pre všetky živé organizmy. Ochrana pred ním zabezpečuje ozónová vrstva, ktorá má schopnosť absorbovať, avšak vplyvom tvorby ozónových dier môže preniknúť žiarenie až do atmosféry.
- **UV žiarenie typ B** s vlnovou dĺžkou 290–315 nm. Je cca  $10^3$  krát nebezpečnejšie ako žiarenie typu A a pri nadmernom vystavení sa slnečnému žiareniu môže spôsobiť akútne zápal kože tzv. erytém, rakovinu kože a pod..

- **UV žiarenie typu A** s vlnovou dĺžkou 315–400 nm. Z pohľadu fyziologických účinkov na človeka je najmenej nebezpečné. V rozumnom množstve je pre ľudské telo potrebné, napomáha pri tvorbe vitamínu D, sterilizuje a zvyšuje odolnosť proti patogénnym baktériám. [2]

Najškodlivejšia časť UV žiarenia – žiarenie typu C sa nevyskytuje v slnečnom spektri na zemskom povrchu, je plne pohlcované atmosférickými plynmi, teda absorbované kyslíkom vrchnej stratosféry alebo mezoféry, ako aj ozónovou vrstvou. Pre meranie UV ochrany sú preto dôležité len časti UV-A a UV-B žiarenia. UV-A lúče sa ozónom oslabujú len veľmi málo, lúče UV-B sa v ozónovej vrstve oslabujú o cca 95 %, takže zemský povrch dosiahne len malá časť z nich. Aj keď časť žiarenia UV-B je z väčšej miere absorbovaná ozónom a v rámci celého dopadajúceho slnečného spektra predstavuje menej ako 2 % energie, aj napriek tomu vyvoláva celý rad biologických efektov [1].

## 4. Vplyv UV žiarenia na organizmus človeka

Koža je najväčším orgánom človeka, ktorý ako prvý prichádza do kontaktu so slnečnými lúčmi. Skladá sa z pokožky (epidermis) a zamše (dermis) [3], obr. 1.



Obr. 1 Hĺbka prieniku UV žiarenia do kože v závislosti od typu UV žiarenia

V určitých množstvách má slnečné žiareniu celý rad pre život človeka potrebných a pozitívnych účinkov. K nim patrí tvorba vitamínu D (D2 a D3) a zhnednutie pokožky, ktoré slúži najmä k ochrane pod ňou ležiacich kožných vrstiev a DNA v jadre buniek. K tomu však postačuje 10 minútové vystavenie sa slnečnému žiareniu denne. Slnečné žiarenie okrem toho stimuluje imunitný systém a podmieňuje celkový pocit zdravia.

Negatívne, teda škodlivé účinky slnečného žiarenia môžu na človeku zanechať akútne, alebo aj chronické následky.

Medzi akútne následky patrí napr. **erytém** (spálenie). Ide o akútny zápal kože, ktorý je vyvolávaný časťou ultrafialového žiarenia slnečného svetla pri nadmernom slnečnom žiareni. Rozumieme pod tým zmeny kože v dôsledku pôsobenia žiarenia, predovšetkým ultrafialového svetla ako napr. zhnednutie a reparačné mechanizmy, ale aj chorobné kožné reakcie a kožné poškodenia spôsobené žiareniom. [1]

Pri intenzívnom pôsobení UV žiarenia môže dôjsť k trvalým a irreverzibilným poškodeniam zdravia, ako zákal očnej šošovky, predčasné starnutie kože, rakovina kože, mutácie, infekčné choroby a pod.

## 5. Ochrana pred UV žiareniom textíliami

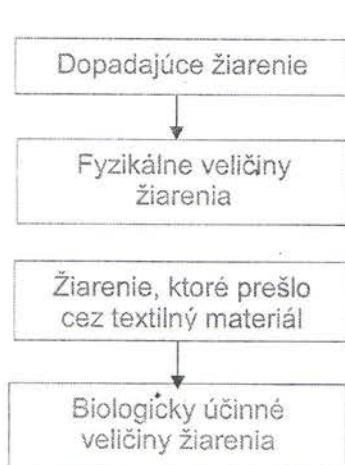
V súčasnosti už existujú rôzne možnosti a formy ochrany človeka pred nepriaznivými účinkami slnečného UV žiarenia (UVR – ultraviolet radiation). Okrem ochranných okuliarov a opaľovacích krémov máme dnes už k dispozícii širokú paletu textilných a odevných materiálov, ktoré eliminujú a zabraňujú prieniku UV žiarenia cez textíliu a jeho kontaktu s pokožkou.

Pri dopade UV žiarenia na textilné/odevné materiály dochádza k rôznym fyzikálnym dejom, ktoré sú znázornené na obr. 2.

**Reflexia** – žiarenie sa môže na povrchu textílie odraziť bez toho, že by sa infiltrovalo alebo difundovalo do textilného materiálu.

**Absorpcia** – žiarenie môže byť textilným materiálom úplne absorbované – pohlcované, najmä u hustých a ľahkých textilných látok. V oboch prípadoch nedopadá na pokožku žiadne UV žiarenie.

**Transmisia** – UV žiarenie cielene (orientované) penetruje - prechádza cez textil. S týmto sa stretávame najmä u textilných materiálov s veľkými pórami. U bežne-



Obr. 2 Interakcia medzi UV žiareniom – textiliou – pokožkou

štruktúrovaného materiálu sa najčastejšie stretávame s tým, že žiarene sa po penetrácii difúzne rozptýli. V oboch prípadoch transmisie sa UV žiarene dostáva vo väčšej alebo menšej mieri na povrch pokožky [4].

**Odevy s funkčnou UV ochranou** sú odevy, ktoré odfiltrujú podiel prirodzeného UV žiarenia, ktoré ohrozenie zdravie a predstavuje účinné preventívne opatrenie pre ľudí, ktorí sa často zdržiavajú na slnku, či už z pracovných dôvodov alebo vo svojom voľnom čase. Netreba ale zabúdať, že oblečenie ponúka len čiastočnú a obmedzenú ochranu pred UV žiareniom.

Ochrannú funkciu textílií môže ovplyvniť niekoľko faktorov:

- a) štruktúra – konštrukcia textílie
- b) typ a zloženie vlákna
- c) farba a sýtosť odtieňa materiálu
- d) obsah vlhkosti (voda, pot)
- e) úpravarské procesy (TPP a UV absorbéry)

#### Štruktúra textílie

Tak ako pri stanovení prieplustnosti vzduchu textíliami, aj tu sa dá riadiť jednoduchým pravidlom: „Čím je textília hustejšia a hrubšia, tým väčšiu ochranu poskytuje.“ V prípade rovnakej konštrukcie sa ochranný faktor zvyšuje s hrúbkou resp. hmotnosťou textílie.

#### Typ a zloženie vlákna

Prieplustnosť UV žiarenia je u vláken používaných na výrobu textílií rôzna. Syntetické vlákna vykazujú lepšiu schopnosť absorpcie UV žiarenia ako prírodné vlákna. UV absorpcia syntetických vláken je podmienená aromatickou štruktúrou vlákna a dá sa modifikovať pigmentami. PA vlákna sú oproti PES vláknam prieplustnejšie. Bielená bavlna má vyššiu prieplustnosť UV žiarenia ako surová bavlna, ktorej UPF (ultrafialový ochranný faktor) je podstatne vyšší z dôvodu obsahu prírodných pigmentov, pektínov a voskov, ktoré majú v tomto prípade aj funkciu absorbovať UV žiarenie.

#### Farba a sýtosť odtieňa

Farby absorbuju žiarene vo viditeľnej oblasti selektívne a u mnohých farbív sa dosahuje absorpcia až do spektra UV žiarenia. Takéto farbivá pôsobia ako absorbéry UV žiarenia a zvyšujú ochranný faktor textílie. Všeobecne možno povedať, že v prípade rovnakej štruktúry textílie a rovnakého použitého farbiva, hlboké sýte odtiene majú vyšší ochranný účinok ako svetlé odtiene a maximálnu ochranu v princípe zabezpečujú čierne a tmavomodré farby.

#### Obsah vlhkosti

Ochranný faktor vlhkého resp. mokrého odevu je podstatne nižší, ako ochranný faktor suchého odevu. Voda v priadzi a v priestore medzi vláknami znižuje rozptylový efekt a tým zvyšuje prieplustnosť UV žiarenia.

#### Úpravarské procesy

Pomocou špeciálnych úpravarských procesov je možné absorpciu UV žiarenia podstatne zvýšiť bez ovplyvnenia ostatných vlastností textílií, ako sú vzhľad, ohmat a priedušnosť textílie [5, 6, 7].

Odievanie poskytuje ľuďom jednu z vhodných foriem ochrany proti UVR. Netreba ale zabúdať popri tom aj na zabezpečenie ďalších vlastností odevu, ako sú strihové riešenie odevu, komfort nosenia a v letných obdobiach aj vzdušnosť odevu.

#### 6. Ochranný ultrafialový faktor – UPF

Ochranné vlastnosti spotrebnych predmetov, ako sú textilné materiály zabezpečujúce ochranu človeka pred nepriaznivými účinkami slnečného UV žiarenia sú definované pomocou tzv. **ultrafialového ochranného faktora – UPF (Ultraviolet Protection Factor)**, ktorý informuje spotrebiteľa o tom, akú úroveň ochrany daný výrobok poskytuje spotrebiteľovi pred UV žiareniom.

**Tabuľka 2** Prehľad používaných medzinárodných noriem na kvalifikáciu funkčnej UV ochrany textilných a odevných výrobkov pomocou UPF.

Norma	Výrobok	Chránená časť tela
EN 13578-1:2001	textil/odev	koža
EN 13758-2:2003	textil/odev	koža
UV Standard 801	textil/odev	koža
AS/NZS 4399:1996	textil/odev	koža
BS 7914:1998	textil/odev	koža
AATCC 183:1998	textil/odev	koža

Stanovenie ochranných vlastností spotrebnych predmetov s bariérovými vlastnosťami proti UV žiareniu je definované v príslušných normách a metodikách, ktoré popisujú skúšobné metódy a spôsoby, ako specifikovať a klasifikovať stupeň ochrany spotrebnych predmetov proti UV žiareniu.

K normám, ktoré stanovujú metódu na meranie UV ochranného faktora (UPF) patrí aj európska norma *STN EN 13758-1:2003 „Textílie. Ochranné vlastnosti proti slnečnému UV žiareniu. Časť 1: Metóda na skúšanie odevných textílií“*.

Stanovenie UPF spočíva v zistovaní prieplustnosti ultrafialového žiarenia (UV) spôsobujúceho erytém, cez odevné plošné textílie za štandardných podmienok [8].

Pri zadávaní požiadavky a podmienok na stanovenie UPF textilných materiálov je potrebné zohľadniť skutočné podmienky nosenia a ošetrovania odevov a zadefinovať požiadavku tak, aby bolo splnené nasledovné:

- pri skúšaní nového odevu alebo textilného materiálu treba zohľadniť, že po procesoch ošetrovania ako

- napr. po praní alebo chemickom čistení sa ochranný faktor môže znížiť  
 b) pri skúšaní textilií v hladkom nenapnutom stave treba zohľadniť, že mnohé odevné textilie sú počas nosenia alebo pri telesnej aktivite napnuté, čím môže dôjsť k zväčšeniu pórov v textilnej štruktúre a tým k zvýšeniu prieplustnosti UV žiarenia cez odev  
 c) treba zohľadniť, že odev sa telesným potom zvlhčí a tým sa môže UV ochrana znížiť.

Inak by mohlo dôjsť ku skresleniu skutočných výsledkov a nositeľovi odevu by sa predstieraťa falošná ochrana a bezpečnosť.

UPF textilného materiálu sa stanoví pre celkovú spektrálnu prieplustnosť  $T(\lambda)$  nasledujúcim spôsobom [8]:

$$\text{UPF} = \frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}$$

kde:  $E(\lambda)$  je spektrálna intenzita slnečného žiarenia vyjadrená v  $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ ,  $\varepsilon(\lambda)$  je erytémový účinok spektra,  $\Delta(\lambda)$  je interval vlnových dĺžok merania,  $T(\lambda)$  je spektrálna prieplustnosť pri vlnovej dĺžke  $\lambda$ , tzv. transmisia textilu (viď kapitolu 5),  $\lambda$  je vlnová dĺžka v nm.

Uvedený matematický vzťah platí pre vlnový rozsah od  $\lambda = 290\text{nm}$  do  $\lambda = 400\text{nm}$  v oblastiach UVA a UVB žiarenia.

Na základe dosiahnutého UPF sa odevné výrobky klasifikujú a označujú. Požiadavky na klasifikáciu a označovanie odevov, ktoré majú poskytovať ochranu pred slnečným UV žiareniom stanovuje európska norma STN EN 13758-2:2003 „Textilie. Ochranné vlastnosti proti slnečnému UV žiareniu. Časť 2: Klasifikácia a označovanie odevov“ [9]. Podľa tejto normy musí byť najnižšia nameraná hodnota UPF podľa metodiky stanovenej STN EN 13758-1:2003 väčšia ako 40 a priemerná prieplustnosť UV-A menšia ako 5%.

**Tabuľka 3** Rozsahová schéma UPF z austrálsko-novozélandskej normy AS/NZ 4399:1996 pre odevy s ochranou proti slnečnému žiareniu [1].

UPF-rozsah	Ochranná kategória	Prieplustnosť UVR cez odev, %	UV-faktor
15–24	dobrá ochrana	6,7–4,2	15–20
25–39	veľmi dobrá ochrana	4,1–2,6	25,30,35
40–50, 50+	vynikajúca ochrana	< 2,5	40,45,50,50+

Pre výrobcu, ale aj spotrebiteľa je veľmi dôležité vedieť, že ochranné odevy proti UV žiareniu, pri ktorých sa požaduje zhoda s touto normou musia byť okrem ďalších dôležitých informácií uvedených v tejto norme označené najmä piktogramom, v ktorom je uvedené číslo normy EN 13758-2 a UPF 40+ [9]. Len v takom

priípade si môže byť spotrebiteľ istý, že výrobok, ktorý nosí a za ktoré zaplatil vyššiu cenu než majú bežné výrobky má vlastnosti, ktoré požaduje.

## 7. Prostriedky v textiliach zabezpečujúce ochranu pred UV žiareniom

Samotné vlákna, ktoré sa používajú na výrobu textilií pre odevné účely, majú veľmi nízke hodnoty ochranného faktora, ktoré nesplňajú požiadavku na bariérové textilie zabezpečujúce ochranu pred UV žiareniom. Preto sa do týchto textilií aplikujú prostriedky zabezpečujúce požadované vlastnosti a stupeň ochrany.

V závislosti od používanej techniky sa tieto prostriedky môžu aplikovať dvoma spôsobmi:

- a) aplikácia do vláken ako *aditívum*
- b) aplikácia *nánosom* vo fáze zošľachtovania textilií

Tieto metódy ochrany ľudského tela pred UV žiareniom zahŕňajú bud' absorpciu UV žiarenia pomocou tzv. *UV absorbérov*, ktoré oslabujú UV žiarenie a tým chránia vlákna pred fotodegradáciou, alebo zabezpečujú *rozptýlenie* UV žiarenia – odraz pred kontaktom s ľudskou pokožkou.

Ako UV absorbéry sa používajú zlúčeniny obsahujúce benzénové jadrá. Žiarenie je absorbované ako vibračná energia, ktorá zmení molekulárnu štruktúru, dôjde k vyžiareniu tepelnej energie a molekula UV absorbéra sa vráti do pôvodného stavu. Používané UV absorbéry sú na báze kyseliny salicylovej, benzofenonu a benzotriazolu.

Látky, ktoré odrážajú UV žiarenie sú obyčajne na báze napr.  $\text{TiO}_2$ . Niektoré z týchto látok nielen UV žiarenie odrážajú, ale aj absorbuju [10].

Maximálnu ochranu poskytujú textilie vtedy, ak zabezpečujú 100% odrazivoť UV žiarenia resp. absorpciu žiarenia ako zmenu žiarenia na teplo.

### a) Aplikácia do vláken ako aditívum

Aditíva sú látky, ktoré sa do polymérnych reťazcov nezabudovávajú, ale zostávajú dispergované v hmote polymérov. Ako aditívum sa môžu použiť polyméry, organické látky a anorganické zlúčeniny. Pridávajú sa do taveniny resp. roztoku polyméru tesne pred zvláknením.

Ako aditíva do polymérov odrážajúcich UV žiarenie sa používajú predovšetkým keramické prášky s vysokým indexom lomu. S postupným rozvojom technológie nano-častic sa používajú aditíva s veľkosťou jednotiek nanometrov. Optimálna jemnosť práškových častic je okolo 140–180 nm. Z pohľadu pohlcovania UV žiarenia sa používa  $\text{ZnO}$ , ktorý prakticky neprepúšťa paprsky UV žiarenia s vlnovou dĺžkou od 300–370 nm.

O niečo menej účinný je  $\text{TiO}_2$ , ktorý prevláda u väčšiny vláken a je integrovaný v PES, PA a PAN vláknach.  $\text{TiO}_2$  je typická anorganická keramická zlúčenina, ktorá

je schopná absorpcie v rozsahu vlnových dĺžok 280–400 nm.

Množstvo týchto látok vo vlákne sa pohybuje až do 10% a poskytujú cca 90% ochranu pred UV žiareniom. Niekoľko keramického prachu rozptyluje len do jadra bikomponentných jadra/plášť vlákien. Vďaka ich dostatočnej odolnosti proti tepelnému žiareniu je ich vedľajším efektom aj ochrana pred tepelným žiareniom, pretože odrážajú aj infračervené paprsky s vlnovými dĺžkami nad 700 nm a tým zabezpečujú aj ochranu proti všetkým zložkám slenného žiarenia. Vplyvom prítomnosti kova sa u nich prejavuje aj antibakteriálny a dezodoračný účinok. Taktiež je možné použiť kombináciu týchto dvoch látok a tak zvýšiť UV absorpciu textílie. [10]

Ďalšími keramickými látkami, ktoré majú schopnosť účinnej reflexie (odrazu) sú alumíniové a aluminium – silikátové zlúčeniny montmorilonit – bentonit.

#### b) Aplikácia nánosom vo fáze zošľachťovania textílie

Princípom úprav textílií chrániacich pred pôsobením UV žiarenia je viazanie UV absorbérov alebo keramických častíc bud' absorpciou alebo pomocou povrchového „očkovania“.

Organické chemikálie ako benzotriazol, hydrobenzofenol a fenyltriazín sú používané ako primárna zložka povrstvení resp. impregnácie a môžu dosiahnuť široký účinok pri UV ochrane. U PES textílií je možné využiť to, že látka typu benzotriazolu (prítomnosť aromatických jadier) sú schopné sa viazať na vlákna podobne ako disperzné farbivá.

Celulózové vlákna majú nízku afinitu k UV absorberom a preto sa tieto látky väčšinou dodávajú do živicových úprav napr. pri realizácii nekrčivej úpravy [10].

Pre docielenie ochrany technických textílií proti UV žiareniu sa používajú techniky zatierania alebo nánosov.

## 8. Záver

Ochrana pred škodlivými účinkami slnečného UV žiarenia sa vplyvom zvýšeného množstva ozónových dier stáva čoraz viac aktuálnou, žiadoucou a nevyhnutnou súčasťou nášho života a začína sa využívať aj v textíliach. Požiadavku na zabezpečenie ochrany pred UV žiareniom nezahŕňajú už iba technické textílie, ale začína sa uplatňovať aj v odevoch, ktoré sa výrazne podieľajú na ochrane svojho užívateľa.

V posledných rokoch je pozornosť venovaná výrobe odevov chrániacich pred slnečným žiareniom s cieľom ochrániť pokožku pred spálením. Bolo by skromné predpokladať, že v budúcnosti budú tento typ ochrany poskytovať všetky bežné letné odevy a ochrana proti UV žiareniu už bude samozrejmosťou. Našou snahou by malo byť, aby sme dokázali tento sen zrealizovať a pokúsiť sa tak predísť mnohým ochoreniam.

Výskumy v oblasti UV žiarenia zamerané na aplikáciu prostriedkov zabezpečujúcich ochranu pred UV žiareniom do vlákien ako aditíva dokazujú, že existuje spôsob zabezpečenia ochrany pred nepriaznivými účinkami slnečného UV žiarenia. Trendom dnešnej doby je výskum v oblasti nanotechnológií a možností využitia nanočastic pre docielenie nových, kvalitatívne lepších vlastností vlákien. Táto technológia prináša so sebou začiatok novej éry v oblasti vývoja textilných materiálov a ďalšieho smerovania výrobných ale i spracovateľských činností. Pozitívnym hodnotením sú doposiaľ dosiahnuté výsledky a zabezpečenie permanentnej ochrany a to nielen pred UV žiareniom, ale aj pred ďalšími nebezpečenstvami, všade tam, kde sa s touto technológiou pracuje. Prínosom tejto technológie je, že poukázala na nový smer v oblasti zošľachťovania vlákien a textílií smerom k zvýšenej ochrane spotrebiteľa.

## 9. Literatúra

1. [www.primar.sk/Cestovná medicína A-Z/Zafázenie organizmu ultrafialovým \(UV\) žiareniom; Erytrém, Dermatis solaris](http://www.primar.sk/Cestovná medicína A-Z/Zafázenie organizmu ultrafialovým (UV) žiareniom; Erytrém, Dermatis solaris)
2. Rieker J., Guschkbauer, T.: Textilveredlung, 34, 1999, č. 11/12, s. 4–11
3. [www.valib.cz/fakulta/textilní/katedra/textilních/materiálů/Vikova, M.: prednášky z Textilní fyziky, LCAM DTM FT TU Liberec](http://www.valib.cz/fakulta/textilni/katedra/textilnich/materialu/Vikova,M.:prednasky_z_Textilni_fyziky,_LCAM_DTM_FT_TU_Liberec)
4. Petrini N.: Presentation in Conference Health and Textiles, Biella, Italy, March 2004
5. Fössel M., Gassan U., Köksel B.: Melland Textilberichte, 78, 1997, č. 7/8, s. 515–518
6. Mall H., Nef U.: Technical Textiles International, 2000, October, s. 15–7
7. Anon: International Textiles Bulletin, 47, 2001, č. 6, s. 8–20
8. STN EN 13 758-1: Textílie. Ochranné vlastnosti proti slnečnému UV žiareniu. Časť 1: Metóda na skúšanie odevových textílií.
9. STN EN 13 758-2: Textílie. Ochranné vlastnosti proti slnečnému UV žiareniu. Časť 2: Klasifikácia a označovanie odevov.
10. Lízák P., Milíký J.: Technické textílie, vysokoškolská učebnica, vydala Nadácia pre rozvoj textilného vysokoškolského vzdelávania, Ružomberok, 2002, s. 244–245

## Škodlivé chemické látky v textíliách

Pollák M.

VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina, Slovenská republika  
e-mail: chemitex@nextra.sk

### 1. Úvod

Vývoj vo svete po II. svetovej vojne, charakterizovaný prudkým rozvojom priemyselnej výroby a zavádzaním nových technológií, bol súčasne sprevádzaný devastáciou životného prostredia. Tento trend vyvolal intenzívny rozvoj proekologickej aktivít a hľadanie realizovateľných postupov pre odstraňovanie ekologickej nedostatkov s cieľom účinnej a efektívnej ochrany prírody a životného prostredia. Európska únia prijala viacero opatrení v oblasti ekológie. Zostali skodifikované v dodatku k Rímskej dohode z r. 1987. V Maastrichtskej dohode je ustanovenie, že ochrana životného prostredia musí byť integrálnou súčasťou celkovej politiky členských štátov EÚ [1]. Ekologickej opatrenia vyžadujú:

- výrazné obmedzenie emisií toxickej látok (z „čiernej listiny“)
- zvýšenie dotácií do výroby založenej na prvotných surovinách
- zavedenie ECO-auditu (ECO Management and Audit Scheme „EMAS“)
- zavedenie ECO-značiek (ECO-labels) pre označovanie výrobkov (napr. európsky kvet, modrý anjel, biela labuf a pod.), ktoré z ekologickej hľadiska nezatažujú životné prostredie.

Environmentálne zameranie politiky členských krajín EÚ vychádza zo skutočnosti, že človek je integrálnou súčasťou životného prostredia, teda priamo i nepriamo vytvára podmienky, v ktorých žije, ale súčasne vytvára predpoklady pre existenciu životných podmienok budúcich generácií. Jeho strategickou úlohou je aktívne pôsobiť na životné prostredie, aby sa znižovali všetky potenciálne zdroje jeho znečisťovania (priemyselné odpady, exhaláty, odpadové vody, zdroje škodlivých látok a pod.) a minimalizovali sa už jestvujúce negatívne dopady z minulosti (ozónová diera, skleníkový efekt, globálne otepľovanie, likvidácia dažďových pralesov, potenciálne zdroje toxickej a karcinogénnych látok a pod.).

### 2. Zdroje škodlivých chemických látok

Jedným z hlavných znečisťovateľov životného prostredia je priemysel. Spôsobuje znečisťovanie pôdy, vody i ovzdušia. Stupeň znečistenia závisí od charakteru technologického procesu výroby a spôsobov zabezpečovania jeho bezpečnosti. Výnimkou nie je ani textilný priemysel.

**Na znečisťovanie pôdy** sa textilný priemysel bezprostredne nepodieľa. Komplikovaným problémom je likvidácia lepených plyšov a všívaných podlahových krytín. Ide o výrobky, ktoré sa v prírode veľmi ľahko (prostredníctvom mikroorganizmov) rozkladajú – degradujú. Obsahujú chemické látky na báze polyakrylátov a ďalších polymérnych organických zlúčenín, ktoré sú iba obmedzene biologicky degradovateľné.

**Znečisťovanie ovzdušia** je v zásade spojené s bezprostredným využívaním zdrojov energie. Najviac je ovzdušie znečistené oxidmi  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a tuhými časticami (popolčekom). Výnimočne toxicími znečisteniami ovzdušia sú chlórované deriváty dibenzop-dioxínu alebo dibenzofuránu nazývané dioxíny. Sú to toxickej a karcinogénne látky, pôsobiace na ľudský organizmus už v stopových množstvach. Môžu vznikať v priebehu technologického procesu výroby, ale aj v priebehu spaľovania textilných odpadových surovín obsahujúcich súčasne chlór a organické zlúčeniny. Z tohto dôvodu sa upúšťa od bielenia vlákien a textilií chlórom a chlórovanými zlúčeninami.

**Znečisťovanie vody:** v prípade textilného priemyslu predstavuje toto znečisťovanie najväčší problém, aj keď množstvo odpadov z textilnej výroby, odvádzaných bezprostredne do povrchových vôd je malé.

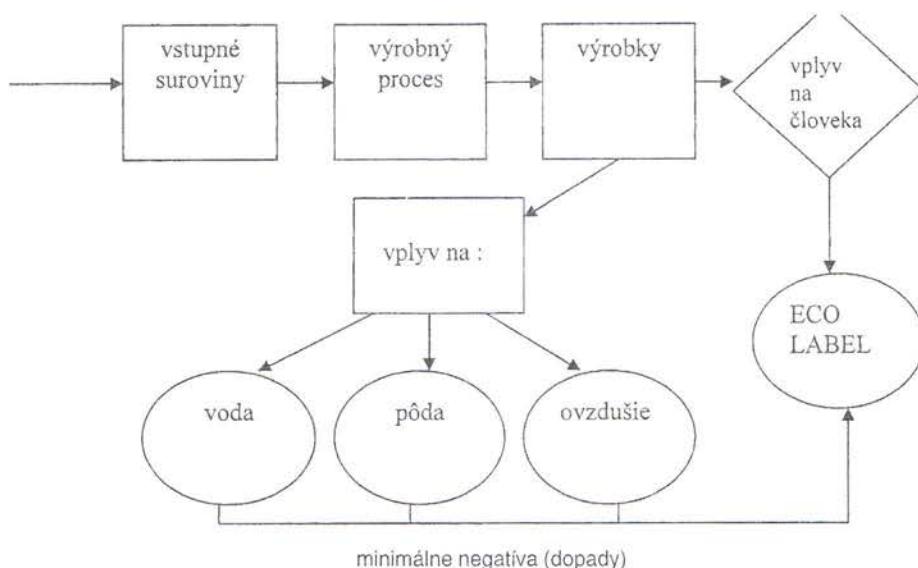
V odpadoch sa nachádzajú škodlivé a toxickej látky, ako napr. kyseliny, alkálie, minerálne soli, farbivá, rastlinné oleje, tuky, vosky, povrchovo-aktívne látky, tužiace látky, živice, polyméry, ale tiež formaldehyd, chlórované rozpúšťadlá, chlórované bifenyly, kovo-organické komplexy a fažké kovy. Tieto látky nie je možné z odpadových vôd odstrániť sedimentáciou ani biologickým čistením.

Najdôležitejšou úlohou v oblasti ekológie je eliminácia škodlivých látok prostredníctvom inovácie technologických procesov, napr. recyklizácia vody, náhrada chlóru, resp. chlórnanov ozónom, rekuperácia rozpúšťadiel, katalytické spaľovanie ich zvyškov a pod.

### 3. Hodnotenie obsahu škodlivých látok vo výrobkoch

#### 3.1 Dobrovoľný princíp

Nový prístup k problematike kontroly škodlivosti technológií výroby je označovaný ako „ECO – profiling“. Je založený na skúmaní ekologickej škodlivosti daného výrobku vo všetkých etapách procesu výroby.



Obr. 1 Schéma procesu ekologickej analýzy textilných výrobkov [3]

V prípade, že sa nezistia v priebehu výroby – teda od vstupných surovín až po odpady z výroby výrobku – žiadne ekologické negatíva, vyústi proces „ECO-profiling“ do procesu udelenia ekologickej značky kvality pre daný druh výrobku „ECO-labeling“ [2].

Jednoznačná analýza znečisťujúcich látok nachádzajúcich sa v jednotlivých etapách technologického procesu a škodlivých látok vo finálnom výrobku i jeho medziproduktach umožňuje prijatie adekvátnych nápravných opatrení vo výrobe. Schéma procesu analýzy, označovaná ako metóda „čiernej skrinky“, je znázornená na obr. č. 1.

Eco-labeling je v EÚ zavedený na dobrovoľnej báze, tzn., že závisí od výrobcu, v akom rozsahu požiada o udelenie eko-značky na vlastné výrobky. V rámci EÚ je nariadením č. 880/1992 v znení nariadenia č. 1980/2000 európskeho parlamentu a Rady zavedená povinne vo všetkých členských štátach dobrovoľná eko-značka tzv. európsky kvet. Kritériá pre textilné výrobky sú definované v rozhodnutí č. 2002/371/ES a sú vo všetkých členských štátoch EÚ rovnaké. Udeleanie eko-značky však musia schváliť všetky členské štáty prostredníctvom kompetentných národných orgánov (v SR je to Ministerstvo životného prostredia).

Okrem európskej značky sa v Európe vyprofilovalo viacero národných komerčných eko-značiek (nemecký Modrý anjel a pracovný kríž, škandinávska biela labuť, holandský Milieukeur). Mimo EÚ majú eko-značku v Kórei, Japonsku, Indii, Kanade a pod.

Dôležitosť nadobúdajú predovšetkým medzinárodné značky, z ktorých je komerčne najúspešnejšia ÖKO-TEX Standard. Ide o značku európskeho združenia pre výskum a skúšanie v oblasti textilnej ekológie, ktoré združuje skúšobné laboratóriá z Európy i z celého sveta (Čína, Kórea, Japonsko, USA a Juhoafrická republika).

Kritériá vypracované týmto združením boli inšpiráciou pre tvorbu kritérií európskej eko-značky (tzv. európskeho kvetu) a až na malé výnimky sú viaceré kritériá totožné.

### 3.2 Legislatívne vymedzený princíp hodnotenia obsahu škodlivých látok v textiliach

Je logické, že popri dobrovoľnom spôsobe hodnotenia obsahu škodlivých látok vo výrobkoch, textilné nevynímajúc, jestvujú v rámci EÚ legislatívne predpisy, týkajúce sa bezpečnosti výrobkov. Smernicami tzv. nového prístupu (New approach) sú pre viaceré vybrané komodity výrobkov stanovené bezpečnostné požiadavky, ktorých splnenie musí výrobca deklarovat pred ich uvedením na trh.

Výrobky dlhodobej spotreby, medzi ktoré patria aj textilné výrobky, sú osetrené smernicou EÚ č. 2001/95/EHS o všeobecnej bezpečnosti výrobkov. Smernica definuje pojem „bezpečnosť“ výrobku a možnosti zavedenia kritérií bezpečnosti pre jednotlivé typy výrobkov.

Okrem smernice o všeobecnej bezpečnosti sa sортimentu textilných a odevných výrobkov týkajú smernice:

- smernica EÚ 76/769/EHS, obsahujúca zoznam chemických látok a prípravkov, ktorých používanie vo výrobkoch je obmedzené alebo zakázané, v znení neskorších zmien a doplnkov [3];
- smernica 2004/21/ES, ktorá definuje maximálnu koncentráciu ( $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) niektorého z 22 arylamínov, ktoré môžu vzniknúť redukciou azofarbív, nachádzajúcich sa v textilných a odevných výrobkoch
- smernica č. 91/338/EHS, ktorá stanovuje maximálny obsah (0,01 % hmotn.) kadmia (Cd) v textilných farbivách a pigmentoch smernica 94/27/EHS, ktorá stanovuje maximálny obsah  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{týždeň}$  niklu

- (Ni) v kovových súčastiach textilných a odevných výrobkov (gombíky, spony nitovacie gombíky, ozdoby, sponky, šnúry, zipsy atď.).
- nariadenie č. 91/173/EK, ktoré zakazuje použitie pentachlófenolu (PCP) vo výrobkoch, uvádzaných na trh EÚ, v koncentráciách vyšších ako 0,1 % hmotn. V SR boli tieto smernice transponované vyhláškami MH SR č. 67/2002 Z. z. a č. 180/2003 Z. z., ktorími sa vydáva zoznam chemických látok a prípravkov so zákazom používania alebo obmedzeniami. Tieto vyhlášky sú vykonávacími predpismi k zákonu č. 163/2001 Z. z. o chemických látkach a chemických prípravkoch v znení neskorších predpisov.

Ako je z uvedeného prehľadu zrejmé, legislatívne vymedzenie hodnotenia obsahu škodlivých látok v textilných a odevných výrobkoch je pomerne úzko koncipované. Vyplýva to zo skutočnosti, že nie sú spracované štúdie analýz rizikových faktorov, tzv. risk assessment chemických látok nachádzajúcich sa v textilných výrobkoch, na základe ktorých by bolo možné objektívne zdôvodniť nutnosť legislatívne ošetrovania túto oblasť. Dôvodom je nedostatok finančných prostriedkov, kritická situácia súvisiaca so znižovaním výrobných kapacít v textilnom odvetví v dôsledku enormného nárastu exportu čínskych textilných výrobkov do Európy, odrážajúca sa na nákupe lacných surovin a materiálov z Ázie, presun výrobných kapacít z Európy do ázijských krajín (India, Pakistan, Indonézia, Thajsko), ako aj účinné pôsobenie lobby zástupcov výrobcov, ktorí nemajú záujem o hodnotenie rizík (možné dôsledky vyplývajúce z nutnosti používania drahších, kvalitnejších surovin a technológií v textilnej výrobe).

### 3.3 Predtrhová kontrola textilných výrobkov v SR

V súvislosti so vzniknutou negatívnou situáciou na trhu s textilnými výrobkami v SR a v Európe prebiehala v SR v rokoch 1997–2004 povinná certifikácia textilných a odevných výrobkov. Podstatou certifikácie textilných výrobkov bolo hodnotenie nasledovných rizikových faktorov:

- hodnotenie obsahu voľného a hydrolyzovateľného formaldehydu
- hodnotenie obsahu chlórovaných pesticídov vo výrobkoch s obsahom bavlny a vlny
- hodnotenie obsahu fažkých kovov (As, Pb, Cd, Cr, Ni, Co, Cu, Hg)
- hodnotenie pH vodného výluhu
- hodnotenie stálofarebnosti vo vode, v alkalickom a kyslom pote a pri oteroch
- hodnotenie odolnosti vyfarbenia textilných a odevných výrobkov určených deťom voči slinám a potu.

Uvedené rizikové faktory vyplynuli z analýz a hodnotení jestvujúcich systémov hodnotenia bezpečnosti textilných výrobkov v zahraničí a konzultácií so zdravotníc-

kymi expertmi Ústavu preventívnej a klinickej medicíny (ÚPKM) v Bratislave. Výsledkom spolupráce bola slovenská technická norma STN 80 0055 Textílie. Limitné koncentrácie škodlivých látok. Technické požiadavky a skúšobné metódy, ktorá vstúpila do platnosti od 1. 1. 1998. Norma sa stala základným technickým predpisom pre posudzovanie zhody textilných a odevných výrobkov v SR v rokoch 1998 až 2005. V rokoch 2003 až 2004 prešla rozsiahlu revíziu. Jej najnovšia verzia z roku 2004 je STN 80 0055: 2004. Textílie. Textilné a odevné výrobky. Technické požiadavky a skúšobné metódy. Bola notifikovaná v rámci EÚ. Popri súhrne potenciálnych rizikových faktorov textilných a odevných výrobkov, rešpektujúcich najnovšie legislatívne opatrenia EÚ, obsahuje i najnovšie v Európe a vo svete zavedené skúšobné metodiky a postupy na ich stanovenie a maximálne prípustné koncentrácie. Je ojedinelou komplexne koncipovanou a používanou národnou technickou normou pre textilné výrobky v rámci EÚ i vo svete.

Výsledky certifikácie získané autorizovanou osobou SKTC-119 pri VÚTCH-CHEMTEX, spol. s r.o. Žilina v rokoch 1997–2004 (4) potvrdili, že sa na trh v SR dováža cca 8 % textilu a odevných výrobkov, ktoré nevyhovujú technickým požiadavkám. Ak vezmeme do úvahy skutočnosť, že v ročnom objeme ide o desiatky až stovky miliónov kusov výrobkov uvádzaných na trh v SR a tiež fakt, že v rámci certifikácie boli posudzované typy (skupiny) výrobkov na základe rovnakého materiálového zloženia a rovnakej technológie výroby, uvedených 8 % predstavuje stájisice až milióny kusov textilných a odevných výrobkov, ktoré môžu potenciálne ohrozíť zdravie a bezpečnosť širokej spotrebiteľskej verejnosti, deti nevynímajúc.

Analýzy výsledkov certifikácie textilných a odevných výrobkov, ktoré sú k dispozícii vo VÚTCH-CHEMTEX, spol. s r.o. Žilina [4] preukázali, že najviac výrobkov nevyhovovalo technickým požiadavkám, týkajúcich sa:

- obsahu formaldehydu (sortiment košelí, posteľnej bielizne a vrchných odevov pre deti)
- celkového obsahu chrómu (osobná bielizeň, pančuchový tovar, tričká, košeľe)
- stálofarebnosti v potoch, vo vode a pri oteroch (osobná bielizeň, košeľe, tričká, nočná bielizeň, pančuchový tovar, posteľná bielizeň, vrchné ošatenie pre deti, plavky, toaletná bielizeň).

### 4. Vedecko-technický projekt „Štúdium vplyvu chemických látok v textíliach na zdravie obyvateľov v SR“

Na základe získaných analýz pracovníci VÚTCH-CHEMTEX, spol. s r.o. Žilina oslovtli odborníkov z rezortu zdravotníctva (Slovenská zdravotnícka univerzita – VVZ – ÚPKM, Bratislava a Fakultná nemoc-

nica v Martine s požiadavkou o spoluprácu na preskúmaní vplyvu najčastejšie sa vyskytujúcich nedostatkov, zistených v rámci certifikácie textilných výrobkov v SR v rokoch 1997–2004, na ľudský organizmus.

Výsledkom bola príprava vedecko-technického projektu: Štúdium vplyvu chemických látok v textiliach na zdravie obyvateľov v SR (ďalej len ZDRAVIE). Návrh spoločného projektu bol predložený v roku 2004 na schválenie Agentúre na podporu vedy a techniky SR v Bratislave (ďalej APVT) v rámci aktuálnej výzvy, následne bol schválený a APVT poskytla na jeho riešenie finančné prostriedky. VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina sa na financovaní spolupodieľa. Doba riešenia projektu je 1. 1. 2005 až 31. 12. 2007.

Cieľom riešenia projektu je štúdium vplyvu vybraných škodlivých chemických látok (formaldehyd, ľažké kovy, farbívá), nachádzajúcich sa v textiliach na zdravie ľudu v SR. Jednou z kľúčových oblastí výskumu je štúdium vplyvu stálofarebnosti textilných výrobkov na ľudský organizmus, ktorá sa v odbornej literatúre vyskytuje len veľmi sporadicky a získané výsledky sú rozporné a nejednoznačné. Dôkazom sú aktuálne spracované rešerše odbornej literatúry, ktoré budú v priebehu riešenia VTP publikované.

Predmetom riešenia VTP ZDRAVIE v roku 2005 je [5]:

1. Detailne zmapovať a analyzovať dostupnú odbornú literatúru, k danej problematiky.
2. Zanalyzovať všetky získané výsledky uverejnené v odborných článkoch, súvisiacich s predmetom riešenia VTP „Zdravie“.
3. Analyzovať realizované legislatívne opatrenia v danej oblasti v rámci EÚ a SR, resp. v národnej legislatíve jednotlivých členských krajín EÚ.
4. Analyzovať situáciu na trhu s textilnými výrobkami v SR a metodiky hodnotenia obsahu škodlivých chemických látok v textilných a odevných výrobkoch.
5. Výber vzoriek textilných výrobkov, umiestnených na trh v SR, pre hodnotenie vplyvu škodlivých látok na zdravie obyvateľov v SR.
6. Realizovať testy akútnej kožnej a očnej dráždivosti podľa platnej normy STN a OECD Guidelineov č. 404 a 405.
7. Uskutočniť histo-patologické testy vzoriek tkanív zvierat, ktoré prešli testami kožnej dráždivosti aplikáciou textilií podľa bodu 5.

8. Realizovať testy kožnej senzibilizácie vzoriek škodlivých látok (HCHO, azofarbívá) na vytypovaných probandoch.
9. Vypracovať analyticke štúdie obsahu ľažkých kovov v tkanicích experimentálnych zvierat po aplikácii vzoriek textilií podľa bodu 5.

## 5. Záver

Riešenie projektu „Zdravie“ je prvým krokom ku komplexnému riešeniu problematiky hodnotenia obsahu vybraných škodlivých chemických látok v textilných a odevných výrobkoch v SR.

Konečný výsledok – štúdia – bude obsahovať analýzy rizík chemických látok a farbív, z textilných a odevných výrobkov, prichádzajúcich do bezprostredného kontaktu s ľudskou pokožkou. Nakoľko ide o výrobky dennej potreby, analýzy rizík a ich dôsledkov na ľudský organizmus sú jednou zo základných podmienok realizácie smernice EÚ 2001/95/EHS o všeobecnej bezpečnosti výrobkov a ďalších legislatívnych predpisov EU v danej oblasti. V SR bola preto aktuálne zriadená komisia pre všeobecnú bezpečnosť výrobkov na MH SR. Obdobne postupujú aj ostatné členské štáty EÚ.

Tento príspevok bol spracovaný v rámci riešenia projektu „Zdravie“ APVT-99-010604

## 6. Literatúra

1. Silný, F.: Záväzky vyplývajúce z pridruženia SR k EÚ, Konferencia „Význam TN, metrológie a skúšobníctva pre hospodárstvo SR a pre ochranu spotrebiteľa“, ÚNMS SR, Bratislava, jún 1994, 5 s.
2. Euratex Brusel: Ecolabels, písomný materiál z novembra 1998, Brusel, Belgicko, 5 s.
3. MŽP SR: „Národný program environmentálneho hodnotenia a označovania výrobkov v SR“, Bratislava, október 1999
4. Výsledky analýz certifikácie textilných a odevných výrobkov v SR v rámci SKTC-119 pri VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina v rokoch 1997 – 2004, správa, VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina, 2005, 10 s.
5. Návrh projektu: Štúdium vplyvu vybraných chemických látok na zdravie obyvateľov v SR č. APVT-99-010604, VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina, 2004, 36 s.

**Súhrny diplomových prác  
na Katedre textilu a odievania, FPT TnU  
so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia  
v školskom roku 2004/2005**

*Autorka DP:* Bc. Katarína Milonová  
*Vedúci DP:* Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.  
*Konzultant DP:* Ing. Jozef Hudák, CSc.  
*Recenzent:* Ing. Milan Vojtko, CSc.

**HODNOTENIE ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTI EKO  
POLYPROPYLÉNOVÝCH VLÁKNITÝCH  
MATERIÁLOV**

Predložená diplomová práca skúma vplyv polypropylénových vláken pripravených o rozdielnej makromorfologickej štruktúre na fyzikálnu aktivitu – sorpciu ropných resp. olejových látok z vodného prostredia u netkaných materiálov.

Theoretická časť diplomovej práce obsahuje prehľad poznatkov o rozvoji, štruktúre, vlastnostiach a aplikácii EKO polypropylénových vláken. Uvádza, rozdeľuje a popisuje technologické postupy výroby polypropylénovej striže a netkaných materiálov.

V experimentálnej časti práce sa v prvej fáze hodnotia fyzikálno – mechanické vlastnosti, kryštalický podiel a mikroskopické snímky povrchu, ako aj priečne rezy pripravených vzoriek polypropylénovej striže. Druha fáza vyhodnocuje fyzikálno-mechanické vlastnosti netkaných materiálov, mikroskopické snímky povrchu a fyzikálnu aktivitu – sorpciu olejových látok z vodného prostredia.

**EVALUATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF EKO PP FIBRES MATERIALS**

The presented diploma work examines the effect of polypropylene fibers which are made for physical activity – sorption of oil materials from an aqua medium by nonwoven materials in different macromorphological structures.

The theoretical part of this diploma work contains a review of the development, structure, quality and application of EKO polypropylene fibers.

It also introduces, divides and describes technological manufacturing procedures for polypropylene staples and nonwoven materials.

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

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

*Autorka DP:* Bc. Slavomíra Gregušová  
*Vedúci DP:* Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.  
*Konzultant DP:* Ing. Slávka Miníková  
*Recenzent:* Ing. Ján Hirsch, DrSc.

**PRÍPRAVA NOVÝCH BIOPOLYMÉROV Z HYDROXY-  
ETYLCELULÓZY  
S VYUŽITÍM MIKROVLNNEJ ENERGIE**

Diplomová práca sa zaobera prípravou nových derivátorov hydroxyethylcelulózy konvenčnými a nekonvenčnými postupmi:

- transesterifikáciou metylesterom kyseliny laurovej a metylesterom repkového oleja, s cieľom pripraviť estery bezrozprúšťadlovým spôsobom esterifikácie
- transesterifikáciou vinylaurátom v prostredí  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$
- transesterifikáciou metylesterom kyseliny laurovej a metylesterom repkového oleja, vinylaurátom za účinku mikrovln.

Estery sa charakterizovali FTIR spektrami. Stanovili sa ich povrchovo-aktívne vlastnosti (povrchové napätie, emulgačná účinnosť, penivosť, pracia a antiredepozičná účinnosť).

Deriváty sa vyznačujú malým znižovaním povrchového napäcia, výbornou emulgačnou účinnosťou porovnatelnou s komerčným emulgátorm Twennom 20, veľmi dobrou penivosťou, vynikajúcimi pracími účinkami porovnatelnými s dodecylsíranom sodným ( $\text{LaSO}_3\text{Na}$ ), veľmi dobrou antiredepozičnou účinnosťou, prevyšujúcou účinnosť HEC resp. CMC, ktorá sa používa vo funkcií ochranného koloidu.

**THE PREPARATION OF NEW BIOPOLYMERS FROM  
HYDROXYETHYLCELLULOSE USING MICROWAVE  
ENERGY**

The diploma work deals with the preparation of new derivations of hydroxyethylcellulose using conventional and unconventional methods:

- transesterification with fatty acid methylester (FAME) and methylester of rape oil using a free solvent technique
- transesterification of HEC with vinylaurate, in a water/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  system
- transesterification with fatty acid methylester (FAME) and methylester, with vinylaurate under the effect of microwave energy

The esters hydroxyethylcellulose were characterized by FT-IR spectra. Their surface-active properties

were determined (surface tension of water, emulsifying efficiency, foamability, washing performance, antiredeposition efficiency).

The main features of the derivatives exhibited lowered surface tension of water, excellent emulsifying activity, which can be compared - to Twenn 20, very good foamability, excellent washing power, compared to sodium dodecylsulfate ( $\text{LaSO}_3\text{Na}$ ) and, very good antiredeposition activity.

**Autorka DP:** Bc. Erika Kupčová  
**Vedúci DP:** Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Ľubica Együdová  
**Recenzent:** Ing. Renáta Polláková

#### USTAĽOVANIE VYFARBENÍ BAVLNY REAKTÍVNYMI FARBIVAMI

Vyfarbenia reaktívnymi farbivami zaznamenávajú posledných desať rokov zmeny, hlavne v oblasti ustaľovania.

Ustaľovanie vyfarbenia bavlny fixačnými prostriedkami používajú aj v a.s. Levitex Levice. Vyznačuje sa jednoduchou aplikáciou, úsporou energií, času a úžitkovej vody, no ešte stále existujú nedostatky, ktorých vyriešenie môže priniesť zlepšenie úžitkových vlastností vyfarbení reaktívnymi farbivami a pritom tiež významné úspory chemikálií a nákladov.

Diplomová práca sa zaobera zlepšením stálofarebnosti vyfarbení reaktívnymi farbivami na bavlnenom materiály a ekonomikou ustaľovania.

Úlohou tejto práce je zhodnotiť z hľadiska kvality, ktoré z použitých typov fixačných prostriedkov sú najvhodnejšie na ustaľovanie a porovnať jednotlivé fixačné prostriedky z ekonomickeho hľadiska.

Na základe porovnania dosiahnutých výsledkov s nákladmi pre ustaľovanie možno konštatovať, že zlepšenie stálofarebnosti vyfarbenia je pre každý dezén rozdielne a závisí od použitého fixačného prostriedku.

#### FIXATION DYEING OF THE COTTON MATERIAL OF REACTIVE DYES

The dyeing of reactive dyes has changed in areas of fixing in the last ten years.

This method is also used at company Levitex Levice. It is characterized by a simple application, saving energy, time and utility water, but there are still some shortages where resolution can improve utility qualities, the dyeing of reactive dyes and saving chemicals and costs.

This diploma work deals with the improvement of colour fastness dyeing of reactive dyes on cotton material and the economics of fixing.

The main task of this work is to evaluate from the viewpoint of quality, which the type of fixing equipment has the most suitable effect and compared economically.

After comparing the results achieved, we can state that improving the stability for each design is different and depends on using the fixing equipment.

**Autorka DP:** Bc. Lenka Isteníková  
**Vedúci DP:** Ing. Gajane Urban, CSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Ľudmila Balogová  
**Recenzent:** Ing. Vladimíra Papajová

#### SLEDOVANIE VPLYVU KONŠTRUKCIE A MATERIÁLOVÉHO ZLOŽENIA PLETENINY SO ZNÍŽENOU HORĽAVOSTOU NA JEJ VÝSLEDNÉ PARAMETRE

Sledovanie vplyvu konštrukcie a materiálového zloženia pleteniny so zníženou horľavosťou na jej výsledné parametre.

Diplomová práca je zameraná na pleteniny so zníženou horľavosťou na báze špeciálnych vláken. Na týchto pleteninách sa sleduje vplyv konštrukcie a materiálového zloženia na výsledné kvalitatívne parametre ako sú stálosť vo vyfarbení, priepustnosť vzduchu, žmolkovitosť a rozmerová stabilita po praníach a sušení.

Tématicky je rozdelená na dve časti. V prvej, teoretickej časti sú spracované informácie o špeciálnych vláknach so zníženou horľavosťou, ktoré sú vhodné pre výrobu špeciálnych textilných materiálov a odevov pre profesie, vyžadujúce ochranu pred rizikom otvoreného ohňa a vysokých teplôt. Stručne sú zhrnuté aj poznatky o pleteninách, o ich konštrukcii a charakteristike. Druhá, experimentálna časť obsahuje skúšobné metódy, popis a výsledky experimentov.

#### OBSERVING THE EFFECT OF THE CONSTRUCTION AND MATERIAL COMPOSITION OF KNITTING WITH LOWER COMBUSTION ON ITS RESULTING PARAMETERS

The diploma work concerns knitting with lower combustion on the basis of special fibres. The effect of construction and material composition on the resulting qualitative parameters is observed. The qualitative parameters are: colour-fastness, transmission of air, forming crumbles on textiles and dimension stability after washing and drying.

As far as the theme is concerned, the diploma work can be divided into 2 parts. In the first part, theoretical information on special fibres with a lower combustion is developed. They are suitable for the production of special textile materials and clothes for professions requiring protection against the risk of open fire and high temperatures. The knowledge on knitting and their construction and characteristics are also briefly summed up. The second experimental part includes examining methods, descriptions and the results of experiments.

**Autorka DP:** Bc. Jana Pechočiaková  
**Vedúci DP:** Ing. Milan Králik, CSc.  
**Konzultant DP:** RNDr. Ľubomíra Hollánová  
**Recenzent:** Doc. Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.

#### NANOŠTRUKTURÁLNE POVRSTVENIE TEXTILNÝCH MATERIÁLOV SÓL-GÉL TECHNIKOU.

Diplomová práca sa zaoberá problematikou textilného zošľachťovania za mokra technológiou sól-gél postupu k funkčnému nanopovrstveniu povrchu textilného materiálu.

V diplomovej práci sú zhrnuté teoretické poznatky súčasne používaných technologických postupov a novej sól-gél techniky pre špeciálne fyzikálno – chemické, konečné úpravy.

V experimentálnej časti diplomovej práce sú uvedené výsledky z prípravy nanosolov a organonanosolov ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>, podmienky ich nanesenia na PES, VIS a bavlnu a vytvorenia nanovrstvy a hodnotenie vybraných funkčných vlastností takto povrstvených tkanín.

#### NANOSTRUCTURAL COATING OF TEXTILE MATERIALS USING SOL – GEL TECHNOLOGY.

The thesis deals with problems of wet finishing of textiles using sol - gel technology aimed at the functional nanocoating of a textile's surface. Theoretical knowledge of technological procedures applied at present and new sol - gel technology for special physicochemical finishes were summarized in the thesis.

The experimental part of the thesis includes results concerning the preparation of nanosol and organonanosols ( $\text{SiO}_2$ )<sub>n</sub>, conditions PES for coating, viscose and cotton woven fabrics with compounds and deposition of the nanolayer as well as an evaluation of the selected functional properties of the coated woven fabrics.

**Autorka DP:** Bc. Martina Gundzová  
**Vedúci DP:** Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Jarmila Balogová  
**Recenzent:** Ing. Jaroslav Lučivjanský

#### PRÍPRAVA INTEGROVANÝCH TEXTÍLIÍ ZO ZMESI VLÁKIEN NA BÁZE POLYPROPYLENOVÝCH MIKROVLÁKIEN

Diplomová práca je zameraná na aplikáciu zmesi vlákiens na báze polypropylénových mikrovlákiens pre prípravu integrovaných textílií so zlepšenými fyziologickými vlastnosťami. Integrované pleteniny boli vyrobené zo zmesi vlákiens na základe polypropylénových mikrovlákiens v kombinácii s bavlnou, elastanom a polyesterovým vláknom. V laboratórnych podmienkach podľa stanovených noriem sa hodnotili fyzikálno – mechanické vlastnosti jednotlivých vlákiens a pletení. Tiež sa hodnotila makromorfológická štruktúra a fyziologické vlastnosti pletení. Piatimi probantmi boli vyhodnotené úžitkové vlastnosti termoprádla.

Cieľom tejto práce bolo určenie interakcie : vlastnosti vlákiens, materiálové zloženie integrovaných textílií a ich vlastnosti.

#### PREPARATION OF INTEGRATED FABRICS FROM A FIBRE BLEND BASED ON POLYPROPYLENE MICROFIBRES

The diploma work were concentrates on application of a fibre blend based on polypropylene microfibres for preparation of integrated fabrics with improved physiological properties. Integrated knits were made from blended yarns based on polypropylene microfibres with cotton, elastan and polyester combinations. The physical and mechanical properties of individual yarns and samples of integrated knits from these yarns were evaluated, under laboratory conditions according to determined norms. The macromorphological structure and physiological properties of fabrics were also evaluated. Five probants were evaluated commercial properties of thermal underwear.

The main aim of this work was evaluating the interaction between fibre properties, the material composition of integrated fabrics and their properties.

**Autorka DP:** Bc. Štefánia Volfová  
**Vedúci DP:** Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Vladimír Vavro  
**Recenzent:** Mgr. Jarmila Cingelová, PhD

#### VPLYV KVALITY KÚPEĽA NA MAGNETICKÉ VLASTNOSTI SÚČIASTOK V TECHNOLOGICKOM PROCESSE VÝROBY VO FY HYDAC

V diplomovej práci sa riešila problematika fy HYDAC a to kvalita umývacieho a oplachovacieho kúpeľa na konečnú kvalitu výrobkov. V tomto procese umývania a odmasťovania súčiastok sa používa prostriedok SurTec 101 obsahujúci popri ostatných zložkách aniónové a neiónové tenzidy.

Technologický postup vo výrobe predpisuje dodržať určité koncentračné rozmedzie prostriedku SurTec pre oba kúpele.

Na sledovanie kvality kúpeľov sa použili metódy z oblasti hodnotenia povrchovoaktívnych látok. Sledované veličiny sú funkciou času používania kúpeľov a koncentrácie. Optimálna funkcia kúpeľa je cca 5 dní.

#### THE EFFECT OF THE QUALITY OF A BATH ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF A PRODUCT IN A TECHNOLOGICAL PROCESS IN THE HYDAC FIRM

The thesis deals with an issue of HYDAC firm namely, the effect on quality of a washing and rinsing bath on the final quality of a product. In this process SurTec 101 is used as cleaning and washing agents.

The description of the technological methods dictates to abiding some concentration ranges of this medium for both baths.

For monitoring the quality of baths, were used methods for the ambit of the value analysis of a surface-active substance. Were found, that testing parameters are a function of time and concentration. The optimal function of a bath is about 5 days.

**Autorka DP:** Bc. Lenka Strhárska  
**Vedúci DP:** Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Jarmila Sýkorová,  
 Ing. Michal Šiarník  
**Recenzent:** Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.

#### ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI AGREGOVANÝCH VLÁKENNÝCH ÚTVAROV

Diplomová práca je zameraná na prípravu agregovaných vlákenných útvarov zo zmesi polyesterových a Lyocellových vlákien a na hodnotenie ich fyzikálno-mechanických vlastností. Agregované vlákenné útvary sa používajú ako výplň

do vankúšov. Cieľom diplomovej práce je agregovať vlákna hydrofóbne s hydrofilnými, za účelom zvýšenia príjmu vlhkosti.

#### THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AGGREGATED FIBRE SYSTEMS MADE FROM POLYETHYLENE FIBERS

The thesis is focused on the preparation of aggregated fibre systems based on polyester and Lyocell fibres. Simultaneously, it deals with an evaluation of its physico-mechanical properties. Aggregated fibre systems are used to fill the pillows. The goal of the thesis is to aggregate hydrophobic fibers with hydrophilic ones for the purpose of increasing moisture intake.

**Autorka DP:** Bc. Silvia Tóthová  
**Vedúci DP:** Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Vladimír Rusnák  
**Recenzent:** Ing. Milan Olšovský

#### PRÍPRAVA A VLASTNOSTI KOMPOZITOV NA BÁZE ČADIČOVÝCH VLÁKIEN

Diplomová práca je zameraná na prípravu a hodnotenie kompozitov na báze nekonečných čadičových vlákien a živíc. Hodnotila sa makromorfologická štruktúra čadičových vláknitých materiálov obrazovou analýzou. Pripravili sa viacvrstvové kompozity vystužené čadičovými a sklenenými vláknami technológiou ručného laminovania a vákuovým lisovaním pod fóliou. Stanovili sa fyzikálno-mechanické vlastnosti a kyslíkové číslo. Vlastnosti a štruktúra kompozitov na báze čadičových vlákien sa porovnávali s kompozitmi vystuženými sklenenými vláknami, ktoré tvoria v tomto období základný typ konštrukčných materiálov.

#### PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON BASALT FIBERS

The purpose of this work is the preparation and

evaluation of composites based on continuous basalt fibers.

The structures of the basalt reinforcements were evaluated. The basalt and glass fiber-reinforced polyester resin and epoxy composites were prepared by hand using a lay-up and vacuum foil infusion process to determine their mechanical properties and the oxygen index. The properties and structure of the composites based on basalt and glass fiber were compared.

**Autorka DP:** Bc. Božena Mandúchová  
**Vedúci DP:** Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Alžbeta Čížová  
**Recenzent:** RNDr. Anna Malovíková, PhD.

#### NOVÉ POSTUPY MODIFIKÁCIE CMŠ VEDÚCE K BIOSURFAKTANTOM

Diplomová práca sa zaobráva štúdiom fyzikálno-chemických vlastností derivátov pripravených chemickou modifikáciou O-(karboxylmetyl) škrobu.

Deriváty sa pripravili transesterifikáciou s metylesterom repkového oleja, s vinylaurátom a s metyllaurátom v rôznych prostrediaciach (v DMF, H<sub>2</sub>O, solventfree) bez i za prítomnosti katalyzátora (4-TSK, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH) varirovaním reakčných podmienok (teploty, času, hmotnostného a molového pomeru) pri klasickom spôsobe ohrevu alebo za účinku mikrovlnného žiarenia.

Pripravené deriváty sa charakterizovali FT-IR spektrami a u vodorozpustných sa stanovila emulgačná účinnosť, povrchové napätie, kritická micelová koncentrácia, pracia a antiredepozičná účinnosť.

Pripravené hydrofobizované estery CMŠ sa vyznačovali relatívne dobrou emulgačnou účinnosťou, prácou a antiredepozičnou účinnosťou.

#### NOVEL METHODS FOR THE MODIFICATION OF O-(CARBOXYMETHYL) STARCH LEADING TO BIOSURFACTANTS

The thesis deals with a study of the physico-chemical properties of derivatives prepared by the chemical modification of O-(carboxymethyl) starch.

The derivatives were prepared by transesterification with methyl ester of vegetable oil, vinyl laurate and methyl laurate in different solvent systems (DMF, H<sub>2</sub>O) or under solvent-free conditions, with and without 4-TSA, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or NaOH as a catalyst. The reactions were carried out under various reaction conditions (mass or mole ratio, time, temperature) with conventional heating or by microwave irradiation.

The prepared derivatives were characterized by FT-IR spectroscopy and surface active properties such as emulsifying efficiency, washing power, antiredeposition efficiency and the surface tension of water-soluble derivatives were determined.

The partially hydrophobised esters of CMS exhibited relatively good emulsifying activity as well as washing power and antiredeposition efficiency.

**Autorka DP:** Bc. Jana Mastišová  
**Vedúci DP:** Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Michal Šiarnik,  
 Ing. Jarmila Sýkorová  
**Recenzent:** Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.

### ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI RÚN ZO ZMESI VLÁKEN

Diplomová práca bola zameraná na prípravu rúna s rôznym zložením PES a Lyocellových vlákien, na hodnotenie štruktúry a fyzikálno-mechanických vlastností týchto rún, ktoré slúžia ako výplň do prikrývok. Cieľom práce bolo spojiť hydrofóbne vlákno s hydrofilným za účelom zvýšenia príjmu vlhkosti rúna. U rún sa sledovala rozmerová stabilita bezprostredne po vyrobení a v časovej závislosti. Tiež sa hodnotili deformačné a tepelnouizolačné vlastnosti rún. Pomocou obrazovej analýzy sa hodnotila makromorfologická štruktúra a stanovil sa podiel vlákna a vzduchu v rúne. V závere sa posudzovali vzťahy medzi štruktúrou a vlastnosťami pripravených rún.

### THE STRUCTURE AND CHARACTERS OF FLEECES OF MIXED FIBRES

The diploma work focused on the preparation of fleece with different compounds of PES and Lyocell fibres and on evaluation of the physical and mechanical characters of these fleeces. These fleeces are used as filler for quilts. The goal of the diploma work is to combine hydrophobic fibre with hydrophilic ones for the purpose of increasing the moisture intake of fleece. We observed dimensional stability immediately after preparation and dependence on time. We also evaluated the deformation and thermal-isolation characters of fleece.

Through image analysis the structure was evaluated, where the ratio of the fibres and air was determined. In conclusion, we judged the relations between the structure and characters of the prepared fleeces.

**Autorka DP:** Bc. Dana Adamíková  
**Vedúci DP:** Ing. Gajane Urban, CSc.  
**Konzultant DP:** Ing. Martin Pilko  
**Recenzent:** Ing. Ľudmila Klusová

### ANALÝZA PROCESU SPRACOVANIA AIRBAGOVÉHO ŠVA

Diplomová práca sa zaobráva analýzou skúšok nastreľovania vzduchových vankúšov (airbagov) a technológiou SAB švov a autopofahov, v podmienkach výroby EYBL, s r.o. Tématicky je rozdelená na dve časti.

V teoretickej časti sa nachádza prehľad poznatkov v procesoch nakladania, oddelovania, spojovania, dokončovania a organizačného procesu riadenia.

Experimentálna časť obsahuje skúšobné metódy, popis a výsledky experimentov roztrhnutia SAB švov, pri zapracovaní airbagu so zameraním na dobu a veľkosť tohto SAB šva a analýzu nití používaných pri šití autopofahov a SAB švov.

### ANALYSIS OF AIRBAG STITCH PROCESSING

The thesis centers on an analysis of testing the activation of airbags and on the SAB technology of stitches and car seat covers under the EYBL company's manufacturing conditions. Its subject matter consists of two parts.

The theoretical part contains an overview of insights into the loading, separating, connecting and finishing processes and the process of organisational management.

The experimental part features the testing methods, the description and results of experiments of the rupture of SAB stitches upon airbag activity taking into consideration the time aspects and the size of the stitches and an analysis of the threads used for car seat covers and SAB stitches.