VLÁKNA & TEXTIL

1 2

Ročník 13.
2006

ISSN 1335-0617

Indexed in:

Chemical Abstracts,

World Textile Abstracts

EMBASE

Elsevier Biobase

Elsevier GeoAbstracts

VÚTCH CHEMITEX

TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC • FAKULTA TEXTILNÍ •

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

VÚCHV

Spoločnosť pre priemyselnú chémiu ZSVTS

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne

Výskumný ústav Gumárenský MATADOR

Vlákna a Textil (1–2) 2006
Fibres and Textiles (1–2) 2006

CONTENS

FIBRE-FORMING POLYMERS

3 *Marcinčin A., Hricová M., Hoferíková A.*
Rheological properties and spinning of polypropylene/organoclay nanocomposites

9 *Krivoš Š., Brejka O., Brejková A.*
The determination of the optimal composition of fibre-grade polyester concentrates

TEXTILE FINISHING

16 *Bolhová E., Ujhelyiová A., De Clerck K., Van Oostveldt P., Marcinčin A.*
Influence of the poly(trimethylene terephthalate) phase distribution on the dyeing of polypropylene/ poly(trimethylene terephthalate) bicomponent fibres

23 *Murárová A., Podobeková S., Jakubíková Z., Rusnák A.*
The wetting ability of polyester and polypropylene textile materials modified by pigments on their surfaces

TEXTILE MATERIALS

29 *Vlasenko, S. Kovtun, N. Bereznenko, N. Suprun, Murárová A.*
Water and heat transfer through multilayer textile composites

REVIEW ARTICELS

33 *Dulíková, M., Ujhelyiová, A.*
Structure and barrier properties of PP fibres modified with nanoaditives. I. Structure of PP nanocomposite materials

38 *Miníková S., Sroková I., Ebringerová A.*
Preparation of polymer tenzides from hydroxyethylcellulose

NEWS FROM DEPARTMENTS

44 Abstracts of students master thesis defended in 2006 year at the Department of textile and clothing, FIT TnU A. D. in Púchov after 5 year's graduate study

OBSAH

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

3 *Marcinčin A., Hricová M., Hoferíková A.*
Reologické vlastnosti a zvlákňovanie polypropylén/organoíl nanokompozitov

9 *Krivoš Š., Brejka O., Brejková A.*
Spôsob určenia optimálneho zloženia vláknarenských polyesterových koncentrátov

ZOŠLACHŤOVANIE

16 *Bolhová E., Ujhelyiová A., De Clerck K., Van Oostveldt P., Marcinčin A.*
Vplyv distribúcie polytrimetylénteftalátu na vyfarbiteľnosť polypropylén/polytrimetylénteftalátových bikomponentných vlákien

23 *Murárová A., Podobeková S., Jakubíková Z., Rusnák A.*
Zmáčateľnosť polyesterových a polypropylénových textilných materiálov povrchovo upravených pigmentami

TEXTILNÉ MATERIÁLY

29 *Vlasenko, S. Kovtun, N. Bereznenko, N. Suprun, Murárová A.*
Prestup vody a tepla cez viacvrstvové textilné kompozity

PREHĽADNÉ ČLÁNKY

33 *Dulíková, M., Ujhelyiová, A.*
Štruktúra a bariérové vlastnosti PP vlákien modifikovaných nanoaditívami. I. Štruktúra PP nanokompozitných materiálov

38 *Miníková S., Sroková I., Ebringerová A.*
Príprava polymérnych tenzidov z hydroxyetylcelulózy

Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

44 Súhrny diplomových prác inžinierskeho štúdia obhájených v roku 2006 na Katedre textilu a odievania, FPT TnU A. D. so sídlom v Púchove

Vážení čitatelia,

Dostáva sa Vám do rúk prvé číslo 13. ročníka časopisu Vlákna a textil. Na začiatku tohto roka došlo k výmene vo funkcii šéfredaktora časopisu. Prof. Ing. Anton Marcinčin, ktorý bol jedným z hlavných zakladateľov časopisu a zaslúžil sa o jeho niekoľko ročné vydávanie ako aj dnešnú podobu, presunul hlavnú zodpovednosť za vydávanie časopisu na novú generáciu. Pevne dúfam, že jeho nádeje o zachovanie a hlavne o ďalšie zveľadenie časopisu nesklameme.

Aj naďalej kľúčová úloha pri vydávaní časopisu „VLÁKNA A TEXTIL", ktorý uverejňuje originálne vedecké články v anglickom jazyku a je abstrahovaný v Chemical Abstracts, World Textile Abstracts, EMBASE, Elsevier Biobase a Elsevier GeoAbstracts, ostáva hlavne Ústavu polymérnych materiálov, Oddeleniu vlákien a textilu, FCHPT STU v Bratislave. Preto aj do funkcie šéfredaktora časopisu bola vymenovaná súčasná vedúca Oddelenia vlákien a textilu, Ústavu polymérnych materiálov.

Oddelenie vlákien a textilu si pripomenie v tomto roku 55. výročie od začiatku výučby vlákien a textilnej chémie na FCHPT STU v Bratislave. Počas tohto obdobia pracovisko prešlo viacerými organizačnými zmenami, ktoré vyústili v roku 1991/92 do vzniku Katedry vlákien a textilu. Neustále klesajúci záujem o štúdium technických smerov a chemických zvlášť ako aj integrácia vedných odborov podnietilo novú reštrukturalizáciu FCHPT STU. Na základe toho v januári 2006 došlo k spojeniu štyroch príbuzných katedier - plastov a kaučuku, vlákien a textilu, dreva, celulózy a papiera a polygrafie a aplikovanej fotochémie do Ústavu polymérnych materiálov so zachovaním identity pôvodných katedier ako oddelení ústavu.

Počas 55 ročnej výučby v odboroch chemické vlákna a textilná chémia bolo vychovaných takmer 1000 inžinierov, ktorí boli a ešte aj sú základnými piliermi manažmentov podnikov a inštitúcii na Slovensku i v Čechách.

Oddelenie vlákien a textilu v súčasnej dobe zabezpečuje výučbu v odbore „Technológia polymérnych materiálov" s orientáciou na technológiu vlákien a textilu (Bc., Ing., PhD.), je školiacim pracoviskom pre postgraduálne (doktorandské) štúdium, zúčastňuje sa na výskume nových technológií v oblasti vlákien a textilných materiálov, vytvára konzultačnú, poradenskú a výskumnú činnosť pre výrobné, výskumné a riadiace organizácie, reprezentuje STU v organizácii AUTEX (Association of Universities for Textile in Europe).

Po obdobiach zníženého záujmu výrobných a výskumných organizácií o absolventov špecializácie vlákien a textilu ako aj následnej transformácii resp. vytvorenia nových výrobných kapacít pre automobilový sektor sa začína prejavovať nedostatok odborníkov mladšej generácie aj z tejto oblasti. Preto v súčasnom období bude na všetkých zainteresovaných na STU, výskumných ústavoch i v priemysle, aby podnietili záujem o tento študijný a vedný odbor u mladej generácii a pomohli postupne splniť požiadavky praxe.

Časopis „Vlákna a textil" chce tiež v budúcnosti prispieť k väčšej propagácii odboru vlákien a textilu ako aj k jeho transformácii pre potreby súčasnosti. Redakčná rada sa bude preto naďalej usilovať o zvýšenie úrovne časopisu a o rozšírenie jeho vplyvu na Slovensku, v Českej republike i v zahraničí. Zároveň sa bude snažiť o zabezpečenie potrebnej kvality originálnych prác vyplývajúcich z riešenia medzinárodných i domácich vedeckovýskumných projektov ako aj prác propagujúcich nové výskumno-vývojové a výrobné možnosti na slovenskom i českom trhu.

Bratislava, apríl 2006

Doc. Ing. Anna Ujhelyiová, PhD.
šéfredaktor

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND SPINNING OF POLYPROPYLENE/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

Marcinčin A., Hricová M., Hoferíková A.

Slovak University of Technology in Bratislava, FCHFT, Institute of Polymer Materials, Department of Fibres and Textile Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK

Abstract. In this paper, the processing of polypropylene (PP)/organoclay (Cloisite) in the spinning and selected properties of PP/Cloisite nanocomposite fibres are presented. The processing in the spinning was estimated on the basis of the rheological properties of the PP and PP nanocomposites as well as the geometric (external) and structural (internal) non-uniformity of the nanocomposite fibres. The effects of the nanofiller and compatibilisers on the rheological parameters of the concentrated dispersions in the PP as well as on the non-uniformity and mechanical properties of the polypropylene nanocomposite fibres are discussed in the paper as well.

1. Introduction

Polypropylene (PP) based nano-composites which contain layered montmorillonites exhibit improved mechanical properties, [1, 2]. The modification of PP by inorganic nanoparticles also provides enhancement of its barrier properties, thermal stability and incombustibility, [3–5].

Oriented polymer nanocomposites such as nanocomposite fibres represent a special group of polymer materials from the point of view of the arrangement of the nanofiller particles in the polymer matrix, [6, 7]. The mechanical properties of the fibres depend on both the molecular and supermolecular structures of the polymers and on the orientation of the structural elements in the crystalline and amorphous regions. The results obtained for the micro and macrocomposite fibres (filled, pigmented fibres) reveal that improvement of the basic mechanical properties of oriented fibres by organic or inorganic fillers is very limited. A decrease in the tenacity and modulus of the elasticity of the fibres with an increase of filler content was found for the nanocomposite fibres as a rule, [7, 8]. However, some authors have determined the enhanced tenacity and modulus of polypropylene nanocomposite fibres containing layered silicates, [9] or carbon nanotubes, [10].

With regard to the properties of PP nanocomposites, the improvement of the properties of PP fibres by modification with inorganic and organic solid nanoparticles is very realistic. The enhancement of the tenacity and Young's modulus of PP fibres, the improvement of their barrier against UV radiation, thermal stability, incombustibility, dyeability, dimensional stability, stiffness, abrasiveness and electrical conductivity would be welcome for applications in clothing and technical textiles.

In this paper, the rheological properties and spinning of PP/Cloisite organoclay nanocomposites as well as the non-uniformity and mechanical properties of nanocomposite fibres are presented. The effect of non-reactive compatibilisers based on the ester of polypropylene glycole-stearic acid and polyalkylsiloxane on the rheological properties of PP/organoclay concentrated dispersions was investigated. The coefficient of the variation of the fibre diameter and mechanical properties of fibres expressing the external and internal non-uniformity of fibres were evaluated depending on the concentration of nanoparticles.

2. Experimental

Material used

Polymers: Polypropylene (PP) Tatren HPF (PP HPF), MFI = 9.5 g/10mim and fibre grade PP Tatren TG 920 (PP TG 920), MFI = 10.5g/10 min, produced by Slovnaft Co, Bratislava, Slovakia, were used in this work.

Nanofiller: The synthetic clay used in this work was Cloisite 15A (C15A), produced by Southern Clay Product Co, TX, USA.

Compatibilisers: Two different non-reactive compatibilisers-dispersants were added in a preparation of the concentrated dispersion of Cloisite nanofiller in PP HPF: a. Slovacid 44P (S44P) based on an ester of stearic acid and polypropylene glycol, (Sasol Co, Germany) and b. Tegopren 6875 (TEG) based on polyalkylsiloxane, (Degussa Co, Belgium).

Preparation of the polypropylene/organoclay nanocomposite fibres

The classic concentrate technology for the mass pigmentation of polypropylene fibres was used for the preparation of the PP/organoclay nanocomposite fibres. The method consists of two steps:

1. Preparation of the concentrated dispersion of organoclay in PP.

The powdered PP HPF, organoclay and compatibiliser were mixed in a high-frequency mixer for 6 min. The powder mixture was melted and kneaded using a twin screw corotating extruder ϕ = 28 mm. The tem-

peratures of the extruder zones were 80, 150, 220, 225 and 232 °C. The temperature of the extruded melt was 229°C. The extruded polymer was cooled, cut and chips of the concentrate were obtained. The concentration of the Cloisite in the PP HPF was 10 wt%. The content of the compatibiliser was 4 wt%.

2. Melt mixing of fibre grade polypropylene with the concentrate and spinning.

The mixture of the chips of PP TG 920 and PP/Cloisite concentrate was melted and spun using an extruder ϕ = 30 mm and spinneret with 40 orifices (diameter ϕ = 0,5 mm). The temperatures of the extruder zones were 285, 285, 280 and 285 °C. The spinning temperature was 280°C. The metering of the melt was 30 g/min, and the spinning speed was 360 m/min. The fineness of the spun fibres was 840 dtex.

The fibres were drawn using a laboratory drawing machine for draw ratio 1:3 at a drawing temperature of 120 °C. The total fineness of the drawn fibres was 280 dtex. The individual fineness of the fibres was 7 dtex.

Methods used

Rheological measurements: The rheological properties of the polymer components and polymer nanocomposites were obtained using a Göttfert N 6967 capillary extrusiometer with an extruder ϕ = 20 mm at 275 °C. The measurement conditions were similar to those during the spinning. The laws of the Newton and Oswald de Waele were used for an evaluation of the basic rheological parameters: the apparent viscosity $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ and power law exponent n ($\tau = k.\dot{\gamma}^{-n}$), which characterizes the Newtonian behaviour of the polymer melt, where τ – shear stress, $\dot{\gamma}$ – shear rate and k – coefficient.

External non-uniformity of fibres: An Olympus BH-2 light microscope with Quick Photo Micro 2.0 software was used for measurement of the external non-uniformity of the PP nanocomposite fibres, which was expressed by the coefficient of the variation of the individual fibre diameter (CV_d), which measured at randomly selected fibre length, within a total length of 300 cm.

Mechanical properties of the blend fibres: An Instron (Type 3343) was used for measurement of the mechanical properties of the fibres (according to ISO 2062:1993). The coefficient of the variation of the fibre tensile strength (CV_T) was evaluated using 30 measurements.

3. Results and discussion

Rheological properties of PP/Cloisite concentrated dispersions

The melt viscosity η and deviation from the Newtonian flow, as expressed by the power law exponent n, for the PP and PP/Cloisite concentrates reveal the mutual interactions of the silicate particles in the PP and PP/compatibiliser medium. The high deviation of the PP melt flow from the Newtonian one results from the ability to aggregate of the PP macromolecules in molten state. The power law exponent for PP was determined to be n = 0.42 (Figure 1, Table 1). This value is characteristic for flow of the concentrated suspension of solid particles in a liquid medium.

The contribution of the layered silicate C15A in the PP matrix (10 wt%) to the non-Newtonian behaviour of the dispersions is negligible. It results from the similar power law exponent for pure and filled PP. The results show on weak interactions between the solid particles and also at the PP/Cloisite interphase. The melt viscosity of the PP/Cloisite dispersion is higher about 10% in comparison with the polymer carrier PP HPF. The non-Newtonian behaviour of the PP/C15A dispersion is close to unmodified PP (n = 0.43). The effect of the compatibilisers on the rheological properties is individual.

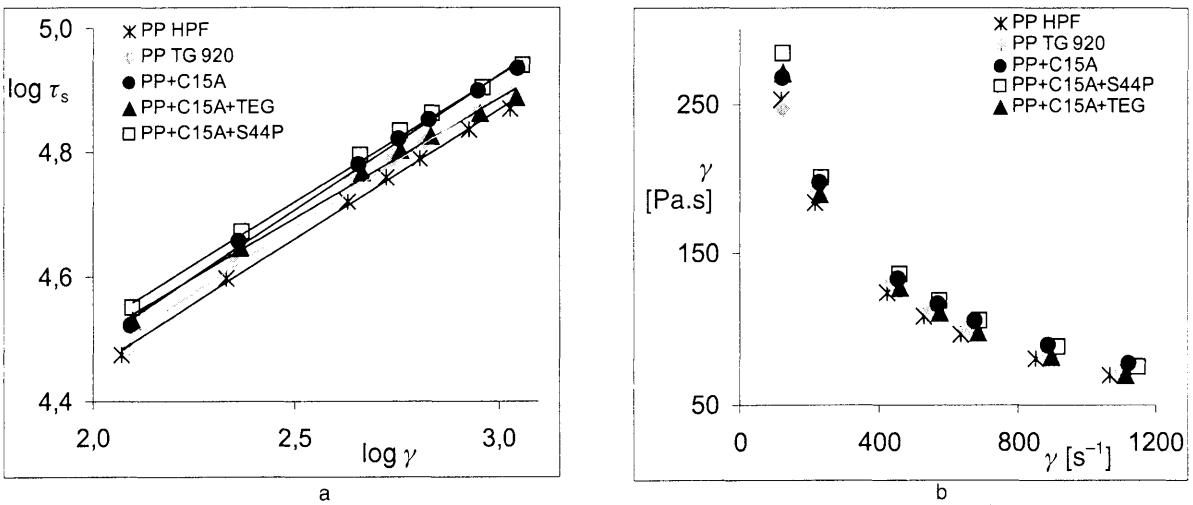


Fig. 1 Dependence of the shear stress τ on the shear rate $\dot{\gamma}$ on a logarithmic scale (a) and the dependence of the melt viscosity η on the shear rate γ (b) for PP HPF, PP TG 920 and PP HPF/Cloisite 15A nanocomposites

Table 1 Power law exponent (n) and viscosity (η) of PP and PP/Cloisite nanocomposites at a constant shear rate, at 270 °C. Content of nanofiller: 10 wt%, compatibilisers: 4 wt%.

PP and PP concentrates	n	viscosity η [Pa.s] γ [s^{-1}]			
		100	300	500	1000
PP HPF	0.42	284	149	111	74
PP TG 920	0.42	293	156	116	78
PP HPF+C15A	0.43	310	166	124	84
PP HPF+C15A+S44P	0.41	330	172	127	84
PP HPF+C15A+TEG	0.38	318	162	118	77

The TEG compatibiliser decreases the power law exponent of the PP/C15A dispersion (n = 0.38) more in comparison with the S44P dispersant (n = 0.41). Both compatibilisers increase the viscosity of nanocomposites. The S44P compatibiliser produces a higher melt viscosity for the nanoadditive in the PP relative to the TEG (Table1). The lower deviation from the Newtonian flow with a simultaneous increase in the melt viscosity reveals the positive effect of the compatibiliser S44P on the disintegration (exfoliation) of the silicate nanoparticles in the PP. The approximately similar dynamic viscosity of the PP TG 920 and PP/C15A dispersion provides an assumption of the favourable mixing conditions of the basic polymer and concentrate before spinning at a higher shear rate, [8].

External and internal non-uniformity of the PP/Cloisite nano-composite fibres

According to the microrheology of the immiscible polymer blends, the size and shape of the particles of the dispersed polymer are determined by the viscosity ratio K of the dispersed phase η_d to the matrix viscosity η_m, (K = (η_d/η_m)) and the adhesive interactions at the interphase, [11]. This model can also be used for the miscible pair polymer/concentrated dispersion of solid particles for the initial time of the mixing. The model can be extended by taking into account the diffusion of the macromolecules and creating a network of solid particles in the PP with locally higher and lower concentrations (Figure 2).

The non-uniform distribution of the micro-volumes of the concentrated dispersion in the polymer during the melt spinning leads to changes in the local viscosity of the nanocomposite, to an unsteady flow and the non-uniform deformation of the fibre in the spinning line. The higher non-uniformity in the diameter of fibres (external) is expected in this case. Besides, the concentrated dispersion and nano-particles affect the non-uniformity in the morphology and supermolecular structure of the fibres (crystallinity, amorphous regions), which represents the internal non-uniformity of the fibres. The internal (structure) non-uniformity affects, e.g., the unevenness in the dyeing and mechanical properties of the fibres. Both the external and internal non-uniformities can simultaneously affect selected properties of the fibres.

A simple statistical analysis of the diameter of the PP/Cloisite nanocomposite fibres in the regular and irregular cross-section shows the mixing efficiency ("miscibility") of the PP/Cloisite concentrates with the basic polymer PP TG 920 in the extruder before spinning. The results in Table 2 reveal the relatively high non-uniformity of the cross-section for unmodified PP fibres (CV_d = 8.9%). The most significant information in Table 2 is that certain small concentrations of solid nanoparticles decrease the external non-uniformity of the PP fibres.

The positive effect of the nano-particles on the flow of the nanocomposite melt consists in the suppression of the melt's elasticity and the alleviation of the axial deformation of the fibres in spinning and drawing. The minimum of the coefficient of the variation of the diameter of the individual fibres was observed for the lower concentration of Cloisite (0.1 wt%), (Table 2).

The nanocomposite fibres prepared using the nanofiller concentrate with the S44P and TEG compatibilisers exhibit a minimum of CV_d at a higher concentration of the nanoadditive (1.0 wt%). Especially, the alkylsiloxane-based compatibiliser TEG

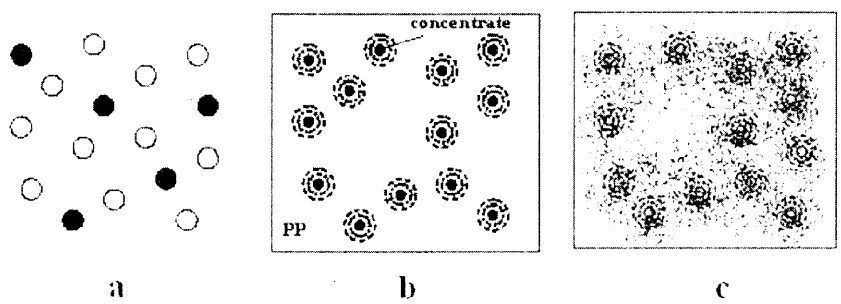


Fig. 2 A model of the melt mixing of polymer (○) with polymer/nanofiller concentrate (•) a) chips, b) initial stage of mixing and c) inhomogenity after mixing.

Table 2 Coefficient of the variation of diameter d of the PP/Cloisite nanocomposite fibres (the circular cross-section of the fibres is assumed).

Fibre composition	C15A [%]	Regular cross section, diameter, d [μm]	CV_d [%]	Randomly irregular cross section, diameter, d_i [μm]	CV_{di} [%]
PP TG 920	–	30.2	8.9	30.6	17.2
PP + C15A	0.02	33.5	10.1	33.8	11.4
	0.1	33.9	5.3	34.4	10.1
	1.0	32.4	8.5	32.4	8.5
PP + C15A + S-44P	0.02	31.0	7.8	30.2	21.1
	0.1	32.5	11.9	33.8	15.7
	1.0	30.2	7.7	30.8	9.7
	3.0	30.6	9.3	30.6	11.5
PP + C15A + TEG	0.02	32.6	7.8	32.9	8.6
	0.1	34.9	8.8	35.3	16.8
	1.0	33.5	7.4	34.2	8.9
	3.0	32.8	8.3	33.3	12.4

has a positive impact on the non-uniformity of the PP/C15A fibres at a higher content of the filler (1.0 wt%). The effect of S44P on the non-uniformity of the diameter of the PP/C15A fibres was observed mainly in the decreased occurrence of the irregular cross-sections of the fibres.

The microscopic pictures which demonstrate the external non-uniformity of the PP/Cloisite composite fibres are presented in Figure 3.

The internal (structural) non-uniformity of the PP/Cloisite fibres was estimated on the basis of the coefficient of the variation of the mechanical properties, the tenacity (CV_T), the elongation at break (CV_E) and Young's modulus (CV_{YM}). The results for the 0.02 – 3.0 wt% concentrations of the nanofiller are given in Table 3.

Contrary to the external non-uniformity (diameter of the fibres), the internal non-uniformity represented by CV_T is much higher for both the spun and particularly for the drawn modified fibres in comparison with the unmodified ones. The dependence of CV_T on the concentration of nanofiller and the effect of the compatibilisers on the non-uniformity of the PP/C15A fibres are not unambiguous. It is interesting that a significant decrease of CV_T (the lower non-uniformity of the tenacity) for the spun fibres was found for the higher concentration of nanofiller (3.0 wt%) without regard to the kind of compatibiliser. On the other hand, the compatibiliser S44P improves the non-uniformity of the elastic modulus, and the TEG has a positive effect on the non-uniformity of the elongation at break of the PP nanocomposite fibres (Table 3).

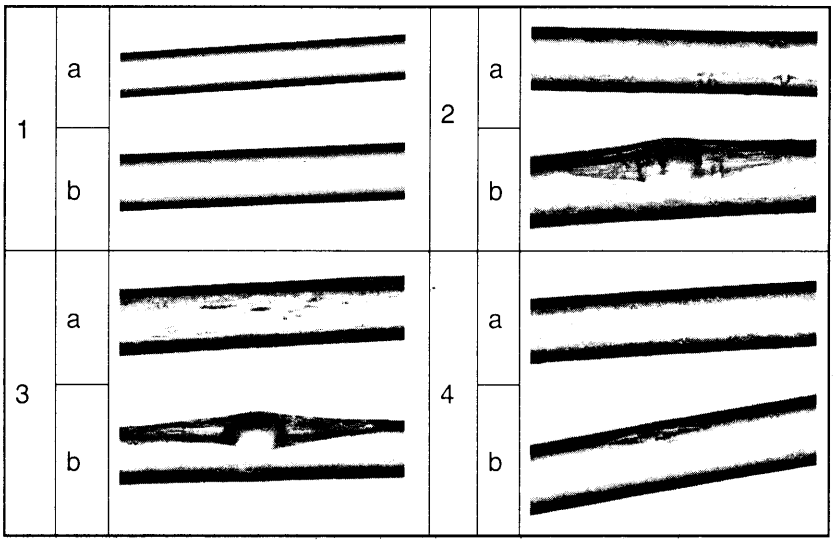


Fig. 3 Microscopic pictures of the PP/Cloisite 15A nanocomposite fibres. Demonstration of the regular (a) and irregular (b) cross-section of the fibres. Concentration of nanofiller in the fibre: 1.0 wt%. 1. PP TG 920; 2. PP+C15A; 3. PP+C15A+S44P; 4. PP+C15A+TEG

Table 3 Variation coefficients of the tenacity (CV_T), elongation at break (CV_E) and Young's modulus (CV_{YM}) for spun and drawn PP/Cloisite composite fibres

Concentrate composition	c Cloisite n fibre [%]	Spun fibres			Drawn fibres		
		CV_T [%]	CV_E [%]	CV_{YM} [%]	CV_T [%]	CV_E [%]	CV_{YM} [%]
–	–	2.6	5.9	2.2	1.4	7.1	7.5
90% PP HPF 10% C 15A 10% C 15A	0.02	3.1	5.2	14.2	3.0	8.9	4.7
	0.1	2.6	6.1	13.8	3.1	7.7	3.4
	1.0	3.8	6.6	2.5	3.9	5.8	3.3
	3.0	2.1	3.1	3.4	–	–	–
86% PP HPF 10% C 15A 4% S44P	0.02	3.4	6.4	5.6	3.1	7.0	2.6
	0.1	4.0	4.3	4.0	3.2	7.0	2.4
	1.0	3.6	3.8	5.3	2.5	4.4	2.2
	3.0	2.6	5.7	2.7	3.1	5.7	3.1
86% PP HPF 10% C 15A 4% TEG	0.02	2.9	7.5	5.9	2.3	3.9	1.2
	0.1	2.7	6.5	3.2	3.1	5.5	5.9
	1.0	4.0	7.5	3.2	3.4	5.9	4.6
	3.0	2.6	3.9	3.8	2.9	6.4	5.3

Mechanical properties of the PP/Cloisite fibres

The mechanical properties of the semicrystalline polymer fibres such as tenacity, the elongation at break and Young's modulus strongly depend on their molecular and and supermolecular structure as well as on the axial orientation of the structural elements. Solid particles with other additives can act as a reinforcing substance and improve the mechanical parameters of fibres. On the other hand, they can eliminate the cohesive interactions in PP and decrease the mechanical properties. Besides, the solid additives in the fibres can act as nucleation centres of crystallization and positively influence of the structural inhomogeneity of polymer. Finally, the elasticity of the polymer melt is suppressed by the dispersed solid particles, which leads to an improvement in the uniformity of the flow in a spinning line and also the mechanical properties of the fibres. The basic mechanical properties of the fibres prepared under constant processing conditions can be used as a measure of the compatibility of the components of nanocomposite fibres.

The results in Table 4 reveal that Cloisite 15A positively affects the mechanical properties of spun fibres. The tenacity of spun fibres is slightly enhanced at a low concentration of nanofiller, (up to 1.0 wt%). The elongation at break of spun fibres gradually decreases with an increase of nanofiller concentration excluding the fibres with the TEG compatibiliser. A more positive impact of the nanofiller on the Young's modulus of the spun fibres was found. To the contrary, the drawn fibres (oriented) do not exhibit the enhanced tenacity and

Table 4 The tenacity T, elongation at break E and Young's modulus YM of PP/Cloisite15A nanocomposite fibres.

Concentrate composition	C nanofiller in fibre [%]	Spun fibres			Drawn fibres		
		T [cN/dtex]	E [%]	YM [cN/dtex]	T [cN/dtex]	E [%]	**YM [cN/dtex]**
–	–	1.10	653	2.66	3.35	94	33.1
90% PP 10% C 15A	0.02	1.12	650	2.70	3.20	94	32.2
	0.1	1.11	656	2.73	3.16	95	31.5
	1.0	1.05	630	2.71	3.08	102	32.4
	3.0	0.95	581	2.76	–	–	–
86% PP 10% C 15A 4% S44P	0.02	1.11	666	2.66	3.11	96	32.0
	0.1	1.13	648	2.88	3.22	99	32.4
	1.0	1.06	630	2.78	3.19	100	32.4
	3.0	0.95	576	2.74	2.74	98	29.9
86% PP 10% C 15A 4% TEG	0.02	1.09	689	2.62	3.14	99	30.9
	0.1	1.09	643	2.60	3.31	94	31.2
	1.0	1.09	650	2.78	3.09	103	29.3
	3.0	1.01	663	2.84	2.62	105	26.8

Young's modulus compared to the unmodified fibres (Table 4). The elongation of the PP/Cloisite drawn fibres is higher in general than that for the PP fibres and increases with the concentration of nanofiller.

There are two factors which can negatively affect the mechanical properties of PP/Cloisite nanocomposite fibres: a) the dilution of PP TG 920 by PP HPF and compatibilisers (nanofiller concentrate) and b) The non-optimised drawing conditions of the PP nanocomposite fibres. The PP/Cloisite 15A nanocomposite fibres prepared under constant spinning and drawing conditions do not provide enhanced mechanical properties in comparison with PP unmodified fibres.

4. Conclusions

- Rheological behaviour of PP/Cloisite dispersion is close to unmodified PP. Both compatibilisers increased the viscosity of nanocomposites and decreased the power law exponent in comparison with PP.
- The positive effect of both compatibilisers S44P and TEG on the external non-uniformity of the PP/Cloisite nanocomposite fibres was found. The dependence of CV_T on the concentration of nanofiller and the effect of the compatibilisers on the non-uniformity of the PP/C15A fibres was not unambiguous.
- The organoclay Cloisite 15A positively affected the mechanical properties of spun PP/Cloisite fibres. Drawn PP/Cloisite fibres (at constant drawing ratio 1:3) did not exhibit the improvement of mechanical properties in comparison with unmodified PP fibres.

Acknowledgement: *The support of the APVV Grant Agency of Slovakia, Grant APVT 20-011404, is appreciated.*

5. References

[1] Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Tsukigase A., Usuki A.: Polyolefin-clay hybrids based on modified polyolefins and organophilic clay. Macromolecular Materials and Engineering, 76, 2000 pp. 280–281

[2] Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., Kotaka T., Hasegawa N., Usuki A.: The hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene clay nanocomposites. Polymer 42(23), 2001, pp. 9633–9640

[3] Alexandre M., Dubois P.: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Material Science and Engineering 28, 2000, pp. 1–63

[4] Tang Y., Hu Y., Song L., Zong R., Gui Z., Chen Z., Fau W.: Polymer Degradation and Stability 82, 2003, pp. 127–131

[5] Messersmith P. B., Giannelis E. P.: Synthetic and barrier properties of poly (caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci.; A) Polym. Chem. 33, 1995, p.1047

[6] Mlynarčíková Z., Borsig E., Legeň J., Marcinčin A., Alexy P.: Influence of the Composition of Polypropylene Organoclay Nanocomposite Fibres on Their Tensile Strength. J. Macromol Sci., Part A: Pure and Applied Chemistry 42, 2005, pp. 543–554

[7] Pavliková S., Thomann R., Reichert P., Mulhaupt R., Marcinčin A., Borsig E.: Fiber Spinning from Poly (propylene)- Organoclay Nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 89, 2003,pp. 604–611

[8] Marcincin A., Hricova M., Lucivjansky J.: Influence of the rheological properties of pigment concentrates on the unevenness of polypropylene spun dyed fibres, Fibres & Textiles in Eastern Europe 13, No 1, 2005, pp. 16–19

[9] Mlynarčíková Z., Kaempfer D., Thomann R., Mulhaupt R., Borsig E., Marcinčin A.: Syndiotactic Poly (propylene) Organoclay Nanocomposite Fibres: Influence of the nanofiller and the compatibiliser on the fiber properties. Polym. Adv. Technol 16, 2005, pp.362–369

[10] Gao Xushan, Tong Yan, Hou Shungyan, Guo Zhenfu: Application of multi-wall carbon nanotubes in polymer fibres, Chem. Fiber Int. 55, 2005, pp. 170–172

[11] Körmendyiova E., Marcincin A, Hricová M., Kovacic V.: Phase Morphology of Polypropylene-Polyethylene Terephthalate Blend Fibres, Fibres & Textiles in Eastern Europe 13, No. 1, 2005, pp. 21–23

Received: February 2006

Reologické vlastnosti a zvlákňovanie nanokompozitov na báze polypropylénu a organoílu

Translation of abstract:

Rheological Properties and Spinning of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites

V článku je prezentovaná príprava nanokompozitov na báze polypropylénu (PP) a komerčného organoílu Cloisite 15A a vybrané vlastnosti PP/Cloisite nanokompozitných vlákien. Spracovateľnosť pri zvlákňovaní sa hodnotila na základe reologických vlastností PP a PP/Cloisite nanokompozitov ako aj geometrickej (vonkajšej) a štruktúrnej (vnútornej) nerovnomernosti nanokompozitných vlákien. Hodnotil sa tiež vplyv kompatibilizátorov na reologické parametre PP koncentrovaných disperzií ako aj na nerovnomernosť a mechanické vlastnosti polypropylénových nanokompozitných vlákien.

V článku sa ďalej diskutuje príspevok nanoplniva a kompatibilizátor a k zvýšeniu pevnosti a Youngovho modulu nedlžených PP nanokompozitných vlákien a príčiny relatívne nižších mechanických vlastností dlžených kompozitných vlákien v porovnaní s nemodifikovanými PP vláknami.

THE DETERMINATION OF THE OPTIMAL COMPOSITION OF FIBRE-GRADE POLYESTER CONCENTRATES

Krivoš Š., Brejka O., Brejková A.

Research Institute of Man-Made Fibres JSC., Štúrova 2, 059 21 SVIT, SK

The paper deals with the selection of the most suitable composition of carbon black concentrates for dyeing polyester textile fibres. The composition of polyester-carbon black-dispersing agents and their effect on final performance properties is interesting not only from a theoretical but mainly from a practical point of view.

The final colouristic properties of PES fibres dyed using several carbon black concentrates with different concentrations of pigment, dispersing agents and polyester blends (PET, PBT) as polymer carriers of concentrates are described in the experimental part of the work. The selection of the best composition of concentrates is determined by the mathematical model of a polynomial equation with selected dependent and independent variable constants.

1. Introduction

The pigmentation of synthetic fibres en masse is a well-known dyeing method, which uses the dispergation of pigments in a polymer before the spinning process.

The high concentrated dispersion of pigments for the colouring of synthetic fibres en masse represents a unique polymeric material with a high content of organic or inorganic pigments with a high degree of dispergation and homogenity of individual particles distributed in a semicrystalline polymer matrix. The concentrates mainly consist of 3 components: the pigment, polymer carrier and dispersing agent.

Carbon black as a pigment is the most widely used colour agent for plastics and synthetic fibres. The physical-chemical properties of carbon black are variable according to their method of production, their final prime particle size or the chemical treatment of the surface layers, [1]. Prime particles have a diameter of a range of 10–500 nm and create particle agglomerates .The degree of agglomeration is realized in „the structure" of carbon black. In the case of intensive connections between the prime particles, we speak about their high structure, and in the case of weak mutual connections, about the "low structure" of carbon black.

The polymer carrier used in a concentrate generally has similar chemical characteristics as a basic polymer for dyeing, mainly from the point of view of mutual miscibility. The application of a polymer blend with similar chemical characteristics offers the possibility of the production of concentrates with targeted rheological properties. For the production of fibre grade concentrates, powder polymers with a higher relative surface area are mostly used. Concentrates with a better processing ability are made from powder polymers with a narrow distribution of the size of the prime particles, [2].

Dispersing agents make up the smallest part of concentrates, but have a very important effect on the process of pigment dispergation. These additives work as agents with surface activities for ensuring the wetting of the pigment surface and the higher adhesion to the polymer carrier, [3]. The choice of the type and quantity of a suitable dispersing agent is included in the know-how of individual concentrate producers, [4].

The high technological reliability of concentrates processing is connected mainly with the rheological properties and filter index of concentrates, [5,6]. The unsuitable miscibility of concentrates and coloured polymers could very strongly affect the uniformity of the dye, [7], which can be measured in a decrease in the physical-mechanical properties and coloristic properties.

The paper discusses how to prepare concentretes with an optimal composition from the point of view of the final colouristic properties of the PES fibres.

2. Experimental

Material used:

- basic polymer – PET MM (LVN = 81 ml/g)
- carbon black concentrates with a blend of polymer carriers (PBT/PET) (The identification of the concentrates is described in Table 1)

Equipment used:

- preparation of concentrates:
  - preparation of powder premixes on fluidal speed-mixer (Henschel)
  - processing of premixes using ZDSK-28 (Werner-Pfleiderer) 2-screw extruder
- preparation of PES fibres: – TS 32/16 laboratory spinning line with the following technological conditions:
  - temperature mode: 280, 280, 280, 280, 285, 290 °C
  - spinneret: 40 x 0.5/2D

Table 1 Identification of concentrates

Identification of concentrates	Composition of concentrates			
	PBT polymer [%]	PET polymer [%]	Dispersing agent [%]	Carbon black [%]
28/9634	71.7	2.0	1.0	25.0
28/9635	69.7	4.0	1.0	25.0
28/9636	70.7	3.0	1.0	25.0
28/9637	66.4	1.3	2.0	30.0
28/9638	65.7	20	2.0	30.0
28/9639	64.7	3.0	2.0	30.0
28/9640	63.7	4.0	2.0	30.0
28/9641	63.0	4.7	2.0	30.0
28/9642	59.7	2.0	3.0	35.0
28/9643	58.7	3.0	3.0	35.0
28/9644	57.7	4.0	3.0	35.0
28/9645	58.0	4.7	2.0	35.0
28/9646	58.1	1.3	1.8	38.5
28/9647	57.9	1.7	1.6	38.5

- preparation of LOY fibres with the next discontinuous drawing with a drawing of rate 1:3
- final PES flat fibres with an individual fineness of 3.0 dtex and the content of the carbon black in a range of 0.75 1.0 1.25 and 1.5 %

Evaluation of colouristic properties:

- Method No. PPS-6.7/96 (VÚCHV, JSC)
- apparatures used: REMISSION SPECTROPHOTOMETER ULTRASCAN XE (Hunterlab, U.K)
- measuring conditions:
  - illumination: D 65
  - observer: 10 °
  - colouristic space: CIELab, CIELCh

3. Results and discusion

The identification of the prepared flat PES fibres coloured by carbon black concentrates is described in Table 2.

The values of the colouristic properties of the PES flat fibres are described in Table 3.

Table 2 Identification of PES fibres

Fibre identification	Concentrate no.	Content of CB in fibre [%]	Fibre identification	Concen-trate no.	Content of CB in fibre [%]
787/05	28/9634	0.75	815/05	28/9641	0.75
788/05		1.00	816/05		1.00
789/05		1.25	817/05		1.25
790/05		1.50	818/05		1.50
791/05	28/9635	0.75	913/05	28/9642	0.75
792/05		1.00	914/05		1.00
793/05		1.25	915/05		1.25
794/05		1.50	916/05		1.5
795/05	28/9636	0.75	917/05	28/9643	0.75
796/05		1.00	918/05		1.00
797/05		1.25	919/05		1.25
798/05		1.50	920/05		1.5
799/05	28/9637	0.75	921/05	28/9644	0.75
800/05		1.00	922/05		1.00
801/05		1.25	923/05		1.25
802/05		1.50	924/05		1.50
803/05	28/9638	0.75	925/05	28/9645	0.75
804/05		1.00	926/05		1.00
805/05		1.25	927/05		1.25
806/05		1.50	928/05		1.50
807/05	28/9638	0.75	929/05	28/9646	0.75
808/05		1.00	930/05		1.00
809/05		1.25	931/05		1.25
810/05		1.50	932/05		1.50
811/05	28/9640	0.75	933/05	28/9647	0.75
812/05		1.00	934/05		1.00
813/05		1.25	935/05		1.25
814/05		1.50	936/05		1.50

Table 3 The colouristic properties of the PES fibres

Identif. of PES fibres	L*	a*	b*	C*	h*	Relative colour strength [%]	ΔE*	ΔE_{CMC}
787/05	22.64	0.04	-0.45	0.46	275.49	100.00	0.00	0.00
799/05	21.79	-0.05	-0.57	0.58	264.77	107.63	0.86	0.68
789/05	21.67	-0.07	-0.63	0.64	263.91	108.79	0.99	0.80
790/05	20.68	-0.12	-0.77	0.78	260.88	118.41	1.99	1.57
791/05	22.95	0.08	-0.28	0.29	286.29	97.55	0.36	0.36
792/05	22.06	-0.02	-0.51	0.51	268.07	105.26	0.58	0.45
793/05	20.83	-0.06	-0.60	0.61	264.51	116.88	1.82	1.39
794/05	20.98	-0.12	-0.59	0.60	258.74	115.72	1.67	1.29
795/05	22.20	-0.01	-0.63	0.64	268.69	103.66	0.48	0.44
796/05	21.45	-0.09	-0.72	0.72	262.84	110.77	1.22	1.00
797/05	21.48	-0.09	-0.72	0.73	262.75	110.51	1.19	0.98
798/05	21.24	-0.10	-0.68	0.69	261.44	112.96	1.42	1.13
799/05	21.70	0.00	-0.29	0.29	269.23	108.51	0.96	0.76
800/05	21.04	-0.02	-0.30	0.31	265.34	115.02	1.61	1.23
801/05	20.26	-0.08	-0.25	0.26	251.69	123.35	2.39	1.83
802/05	20.03	-0.13	-0.22	0.22	250.39	127.60	2.75	1.84
803/05	21.94	-0.04	-0.63	0.63	266.64	106.13	0.72	0.60
804/05	21.19	-0.07	-0.47	0.47	261.88	113.36	1.45	1.10
805/05	20.01	0.00	-0.10	0.10	269.77	125.80	2.66	2.06
806/05	20.58	-0.12	-0.76	0.77	260.72	119.61	2.09	1.64
807/05	22.80	0.10	-0.05	0.12	332.01	98.90	0.43	0.62
808/05	21.14	0.04	-0.10	0.11	293.87	113.92	1.54	1.25
809/05	21.05	-0.12	-0.80	0.81	261.48	114.70	1.63	1.33
810/05	21.50	-0.09	-0.67	0.67	262.58	110.50	1.16	0.94
811/05	22.47	0.01	-0.28	0.28	271.82	101.80	0.25	0.29
812/05	21.17	-0.03	-0.49	0.49	266.93	113.81	1.47	1.11
813/05	21.42	-0.05	-0.60	0.60	265.57	111.51	1.23	0.96
814/05	21.03	-0.02	-0.30	0.30	266.75	115.42	1.62	1.24
815/05	21.81	0.05	-0.22	0.22	282.38	107.84	0.86	0.72
816/05	21.41	0.04	-0.20	0.20	281.88	111.72	1.26	1.00
817/05	19.98	0.04	-0.10	0.11	291.74	126.37	2.68	2.07
818/05	19.60	-0.02	-0.22	0.22	264.57	130.91	3.04	2.32
913/05	23.42	0.06	-0.49	0.49	276.63	93.85	0.78	0.59
914/05	22.00	0.05	-0.43	0.43	276.48	105.63	0.67	0.48
915/05	21.19	0.01	-0.60	0.60	270.82	113.22	1.45	1.11
916/05	20.69	-0.05	-0.63	0.63	265.43	118.30	1.96	1.50
917/05	23.39	0.10	-0.41	0.42	283.51	94.00	0.75	0.58
918/05	22.64	0.04	-0.56	0.57	274.35	99.93	0.11	0.17
919/05	21.26	0.02	-0.54	0.54	271.82	112.47	1.38	1.05
920/05	20.99	-0.03	-0.64	0.64	267.76	115.13	1.66	1.28
921/05	23.13	0.10	-0.44	0.45	282.78	95.91	0.50	0.38
922/05	21.83	0.09	-0.33	0.35	285.60	107.04	0.81	0.64
923/05	20.90	0.01	-0.59	0.59	270.75	116.01	1.74	1.33
924/05	20.90	-0.01	-0.55	0.55	269.16	116.09	1.74	1.32
925/05	24.65	0.15	-0.21	0.26	306.40	84.77	2.03	1.57
926/05	22.14	0.04	-0.50	0.50	274.42	104.40	0.50	0.39
927/05	21.58	0.03	-0.45	0.45	273.32	109.56	1.06	0.80
928/05	21.40	0.00	-0.50	0.50	270.13	111.35	1.24	0.94
929/05	24.64	0.19	-0.07	0.21	339.59	84.83	2.05	1.63
930/05	22.32	0.13	-0.23	0.27	298.89	102.71	0.39	0.43
931/05	21.56	0.08	-0.27	0.28	286.79	109.58	1.09	0.86
932/05	21.77	0.00	-0.49	0.49	270.18	107.73	0.87	0.66
933/05	23.31	0.15	-0.07	0.17	335.36	94.69	0.78	0.78
934/05	22.49	0.11	-0.20	0.23	298.36	101.41	0.30	0.40
935/05	20.83	0.07	-0.24	0.25	285.81	116.78	1.82	1.40
936/05	20.65	0.05	-0.28	0.29	279.42	118.66	2.00	1.52

Method of calculating composition of optimal concentrate for a physical blend of the polymer matrix and pigment.

The dynamic mixing process of the bi-component blend of the pigment and polymer matrix in the process of preparing the concentrate and fibre can be briefly characterized as:

- the process of mixing consists of the replacement of the mutual position of the pigment particles the and polymer matrix
- the mutual replacement of the pigment particles and the polymer matrix is realized by a dispersing agent (wetting additives)
- the replacement process of the pigment particles and the polymer matrix is described with the following kinetic equation:

$$M + D \rightarrow B \qquad k_1 \qquad (1)$$

The equation describes the process of the interaction of the dispersing agents and the polymer matrix within the complex B as arising:

$$P + D \rightarrow C \qquad k_2 \qquad (2)$$

The equation describes the process of the interaction of the dispersing agents and the pigment within the complex C as arising:

$$B + C \rightarrow F + D \qquad k_3 \qquad (3)$$

The equation describes the creation of the colour concentrate versus the coloured polymer realized from the mutual interactions between the complexes B and C, within the partial regeneration and consumption of the dispersing agent D.

In the process of dyeing en masse by solid dispersion the process of regenerating the dispersing agent is unimportant, because according to equation (1) the consumption of the dispersing pigment is running.The following criteria are simultaneously valid:

- the constant input of raw materials is ensured in the mixing process
- the thermodynamical balance is constant
- the enthropy of the system decreases

From the above assumptions the mutual interactions connected with the replacement of the pigment particles and polymer matrix per time unit can be described by Volter-Lotkov equations (4 and 5)

$$dM/dt = w_1 \cdot M - wP \cdot M + z_1 \qquad (4)$$

change in polymer matrix particles

$$dP/dt = w_2 \cdot P - wP \cdot M + z_2 \qquad (5)$$

change in pigment

The solution of the above equations is possible only after the application of the changed corresponding variables to the relative partial variables. The motion of the partial variables in the phase level is characterized by 6 potential states:

1 stable node
2 unstable node

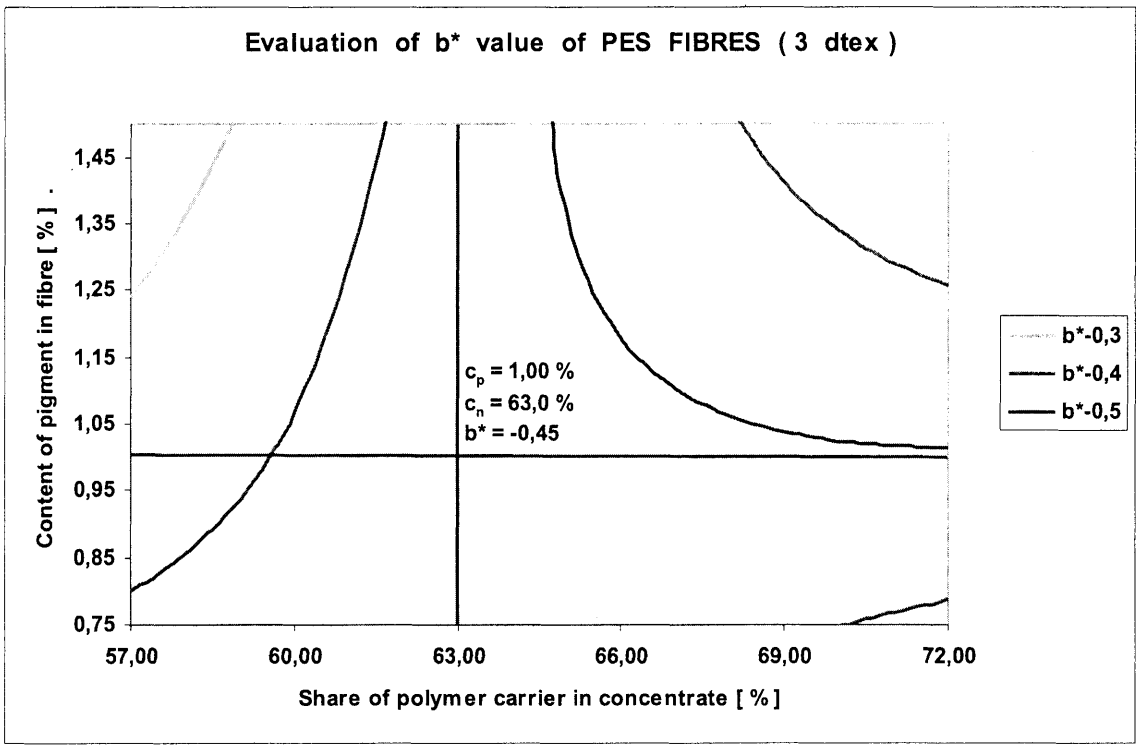


Fig. 1 The effect of the chemical composition of the concentrate on the colouristic properties of PES fibres (3 dtex) – b * value

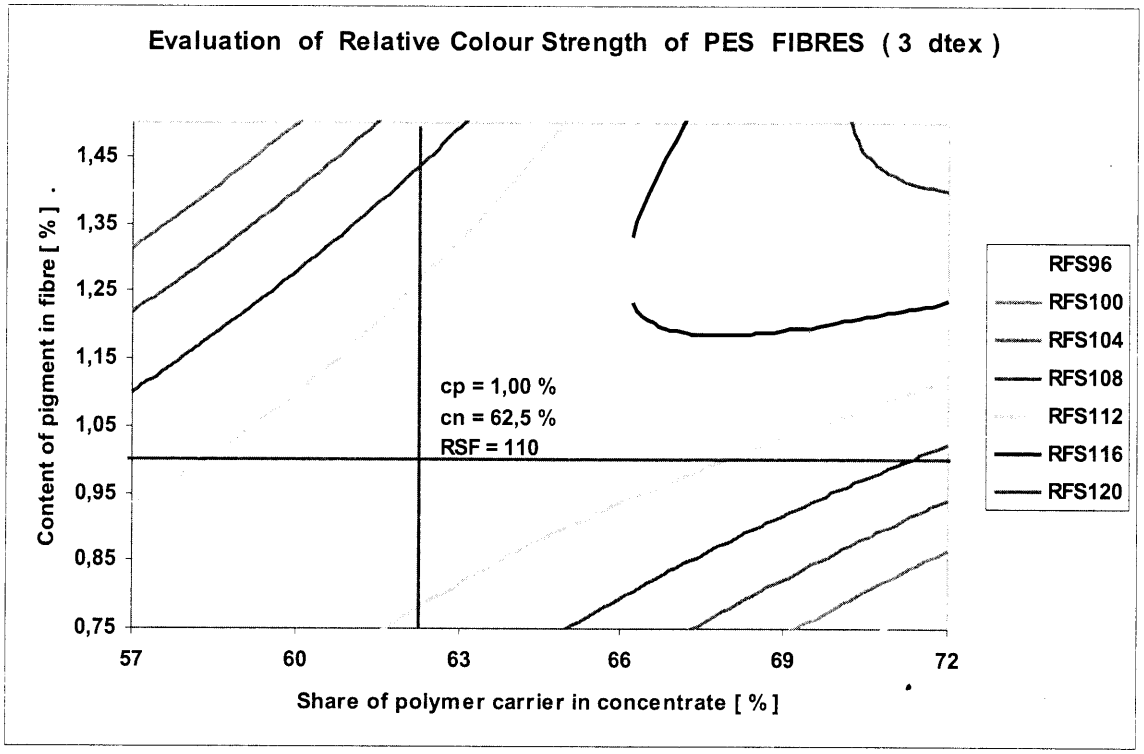


Fig. 2 The effect of the chemical composition of the concentrate on the colouristic properties of PES fibres (3 dtex) – relative colour strength

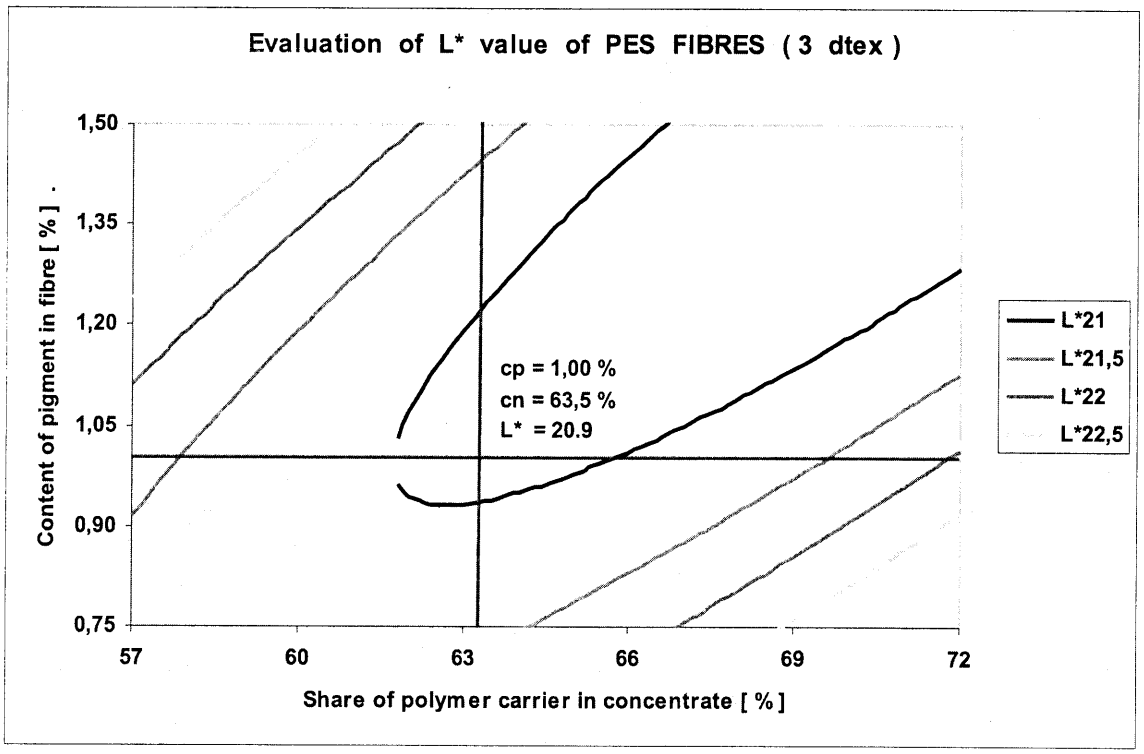


Fig. 3 The effect of the chemical composition of the concentrate on the colouristic properties of PES fibres (3 dtex) – L * value

3 stable focal point
4 unstable focal point
5 unstable bolster
6 stable bolster

The part of the phase level characterised by state No.6 (stable bolster) is advantagenous fo the planning experiments, because of the achievement of a stable solution.

The correct choice can be confirmed by the conventional methods of a planned experiment by using a polynomial re-

gression with the interactions of the independent variables:

Independent variables – X

- concentration of pigment in concentrate
- concentration of polymer carriers
- concentration of pigment in fibre

Dependent variables – Y

- filterindex of pigment in concentrate
- viscosity of concentrate melt under constant conditions
- value of colouristic coordinate L*
- value of colouristic coordinate b*
- relative colour strength
- physical-mechanical parameters of coloured fibres

The solutions in the form of processing maps for verification of the correctness of the calculation are described in Figs 1,2 and 3.

The calculated colouristic values of the optimal concentrations of polymer carriers are sufficient for the accurate calculation of the chemical composition of the concentrate for the requested concentration of a black pigment of 1.0% in weight in the fibre.

With the initial values for the calculation:

- content of pigment in the fibre: 1.0 %
- individual fineness of the PES fibres: 3.0 dtex
- filter index of the concentrates: 40 – 60 MPa/kg

we can determine the optimal composition of the most suitable carbon black concentrate for the colouring of PES fibres en masse:

- content of polymer carriers: 63–64 %
- rate of polymer carriers (PBT/PET): 4,9 %
- concentration of dispersing agent: 2,0 %
- pigment concentration: 33–34 %

3. Conclusion

For preparation of the most suitable composition of a concentrate for the colouring of PES fibres, it is necessary to make an accurate choice of the raw materials and to ensure their optimal processing into concentrates too. Simultaneously, while preparing the fibre the processing mistakes need to be eliminated to guarantee the optimal concentrate under optimal conditions in fibre production.

Acknowledgement: *The research was performed within the task of research of APTV No. 99-013704.*

4. Abbreviation list

M	Polymer matrix (carrier)
P	Pigment
D	Dispersing agent
B	Complex of polymer matrix and dispersing agent
C	Complex of pigment and dispersing agent
F	Complex of polymer matrix and pigment
k_1	Equilibrium constant for rise of B complex
k_2	Equilibrium constant for rise of C complex
k_3	Equilibrium constant for mutual interactions of polymer matrix and pigment
w	transition of probability
z	initial stabile state
wPM	interaction of polymer matrix and pigment, which describes the rising of coloured polymers versus concentrate

5. References

[1] Potter M.: Man-Made Fiber Year Book, August 1999, pp. 76–80

[2] Ondrejmiška K., Szentivániy N.: Chemické vlákna 42, 1992, p. 110

[3] Ondrejmiška K., In: Prísady do plastov (P. Čaučík Ed.), ALFA Bratislava, 1985, pp. 383–435

[4] Matušková L.: CHEMagazín č. 4 (XII) 2002, pp. 30-31

[5] Marcinčin A., Habilitačná práca: Modifikácia vláknotvorných polymérov a syntetických vlákien aditívami, Bratislava, 2001

[6] Marcinčin A., Brejka O., Zemanová E., Marcinčinová T.: Stanovenie miešateľnosti koncentrátov s polyetylénteftalátom; In 7TH Int. Conf. Of Organic Dyes and Pigments, COLORUCHEM 98, VUOS Pardubice, CZ, 1998, p. 23

[7] Marcinčin A. et al.: Development of Colour Masterbatches for PP and PET spun dyed fibres; In. 3RD Inter. Conf. On New Product and Production Technologies for a New Textile Industry, University of Gent., Belgium, 1999, pp. 169–177

Received: January 2006

Spôsob určenia optimálneho zloženia vláknarenských polyesterových koncentrátov

Translation of abstract

The optimal content determination of fibre-grade polyester concentrates

Článok sa zaoberá výberom najvhodnejšieho zloženia koncentrátov sadzí vhodných pre vyfarbenie polyesterových textilných vlákien. Zloženie polyester-sadze-dispergátor a ich vplyv na výsledné aplikačné vlastnosti sú zaujímavé nielen z teoretického, no hlavne z praktického hľadiska.

V experimentálnej časti práce sú uvedené výsledné koloristické vlastnosti PES vlákien ofarbených koncentrátmi sadzí o rôznej koncentrácii, pri rôznom obsahu dispergátora a zmesi polyesterov (PET, PBT) ako polymérnych nosičov koncentrátov. Výber najvhodnejšieho zloženia koncentrátov je určený za pomoci matematického modelu polynomiálnej rovnice a vybranými závislými a nezávislými premennými veličinami.

INFLUENCE OF THE POLY (TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE) PHASE DISTRIBUTION ON THE DYEING OF POLYPROPYLENE/ POLY (TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE) BICOMPONENT FIBRES

Bolhová E., Ujhelyiová A., De Clerck K.*, Van Oostveld P.**, Marcinčin A.

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic

**Department of Textiles, Ghent University (UGent), Technologiepark 907,*

***Department of Molecular Biotechnology, Ghent University (UGent), Coupure Links 653, 9000 Gent, Belgium*

The modification of polypropylene (PP) with poly(trimethylene terephthalate) (PTT) changes the supermolecular and morphological structure of the polypropylene in the polypropylene/poly(-trimethylene terephthalate) bicomponent fibres. Poly(trimethylene terephthalate) contains an ester group, which is able to increase the affinity of disperse dyes for the PP/PTT fibres as well as the diffusion within the fibre.

The aim of this work was the study of the penetration of a disperse dye into polypropylene fibres modified with PTT. The fibres were dyed at 110 °C using C. I Disperse Red 86. The distribution of the disperse dye into the polypropylene/polytrimethylene terephthalate (PP/PTT) fibres was evaluated by confocal laser scanning microscopy (CLSM). Adding PTT in the PP matrix resulted in an increase of the dye uptake in the exhaust process. The disperse dye is distributed mainly into the PTT phase and into the interface of the PP/PTT bicomponent fibres.

1. Introduction

Polypropylene fibres are very important synthetic fibres due to their good physical and chemical properties. They cannot, however, be dyed using traditional dyeing techniques from a dyebath and need to be coloured through melt colouration. The preparation of PP/PES bicomponent fibres is a possibility to improve the dyeability of PP fibres from a bath, [1–4]. The modification of polypropylene with polyesters by preparing PP/PES bicomponent fibres changes the supermolecular and morphological structure of PP. These changes include a decrease of the crystallinity and orientation of the PP fibres as well as the formation of a three-phased system – PP, PES and the interphase between PP and PES, [14, 19]. These changes result in an increase of the sorption properties as well as the dyeability of the PP/PES bicomponent fibres from the bath, [5–7]. The take-up of the disperse dyes is increased because PES additives include an ester group, which is able to increase the affinity of disperse dyes for PP/PES bicomponent fibres.

During the dyeing of PP/PES bicomponent fibres it is assumed that the disperse dyes diffuse primarily into the PES phase and the amorphous regions of the PP phase. Therefore the distribution of the PES particles in the PP matrix plays an important role in understanding the dyeing process of PP/PES fibres. The multifibrilar structure of the PES additives in the PP matrix is created during spinning and drawing due to the significantly lower viscosity of PES in comparison with the viscosity of PP matrix, [14, 19].

The dyeability of the PP/PES bicomponent fibres by the disperse dyes from the bath was comparable with the dyeability of PES, [8–10]. The transport of the disperse dyes in the PP/PES fibres from the bath can be described in four stages as follows:

a) dissolution of the dye molecules from the dispersed state into the monomolecular dissolved state;
b) transport through the bulk solution to near the surface;
c) diffusional transport through any boundary layer surrounding the fibre and partition to the immediate surface of the fibre;
d) diffusion within the fibre.

In a well-optimised dyebath, the last step is the rate-determining step. Most dye diffusion studies so far have usually determined the overall rate of the dyeing. In these studies the diffusion coefficient is determined from the time-dependant dye-uptake, [16–18]. In order to evaluate the rate-determining step the evaluation of the diffusion coefficient from the dye distribution within fibres at the various dyeing times is needed [11–12].

Recently, it has been shown that a cross-section of dyed fibres can be effectively studied using confocal laser-scanning microscopy (CLMS), [11–12]. Confocal-laser scanning microscopy can be used to monitor the dye penetration in PES fibres during a common commercial dyeing process. Confocal microscopy offers several advantages over conventional optical microscopy, including the controllable depth of the field, the elimination of image-degrading and out-of-focus information, and the ability to collect serial opti-

cal sections from thick specimens. Confocal Raman microscopy (CRM) is another technique for evaluation of dye distribution within polymers. CRM is particularly suited to investigating such distributions within polymers, as spectral information is recorded as a function of the depth within the sample; and hence, the diffusion mechanism of the dye may be evaluated, [13]. This paper presents the distribution of the PTT fibrils in the PP/PTT bicomponent fibres based on a CLMS evaluation of dyeing them.

2. Experimental

2.1. Materials

Synthetic fibres

The following polymers were used for the preparation of the PP/PTT bicomponent fibres:

- Polypropylene Tatren TG 920 (PP), Slovnaft, a.s., Bratislava, MFI = 11g/10 min;
- Poly (trimethylene terephthalate) (PTT) polymer with an intrinsic viscosity of 0.9 $dl.g^{-1}$

The PP/PTT bicomponent fibre was prepared in two steps – preparation of the PTT concentrates and preparation of the PP/PTT bicomponent fibres. The PP/PTT bicomponent fibres contain 8 wt. % of PTT additive.

Disperse Dyes

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

2.2. Dyeing

Dyeing conditions

In order to remove the lubricants, the fibres were washed in a bath of 1.5 g/l Slovapon and 1 g/l Na_3PO_4 at 75 °C during 20 min.

The fibres were dyed in a laboratory dyeing machine – Ahiba ↑↓ AG CH 4127 Birsfelden (Switzerland) at 110 °C. The following bath composition was used: dispersant 1 g/l Kortamol NNO, 2 g/l $(NH_4)_2SO_4$, 0.17 g/l Texavin and disperse dye 10 % o.w.f. The dyeing regime for PET fibres was used.

For the evaluation of the dye distribution within the fibres, the process of dyeing was finished at time intervals 5, 10, 15, 20 and 30 min.

Reduction clearing

The dyed fibres were washed in solution consisting 3 ml/l NaOH 38 °Be, 1.5 g/l Slovapon and 2 g/l $Na_2S_2O_4$, at 75 °C during 20 minutes

2.3. Methods of analysis

Differential scanning calorimetry measurement

The thermal properties of the PP/PTT bicomponent fibres were studied by DSC on a PERKIN ELMER DSC 7. The experiments were performed under a nitrogen atmosphere. A heating – cooling run was performed in the temperature range 70–280 °C, at a constant heating respective cooling rate of 10 °C/min.

The melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures were obtained from the maximum endotherm or minimum exotherm peaks. The melting (ΔH_m) and crystallization (ΔH_c) enthalpies were determined from the surface of the endotherm or exoterm between two selected temperatures. The crystallization degree $X_c = 100x(\Delta H/\Delta H^0)$, were ΔH is experimental enthalpy of this sample and ΔH^0 is the enthalpy of the 100 % crystallinity polypropylene (209 J/g), [15].

Confocal laser scanning microscopy

The confocal laser scanning microscopy measurements were performed on a BIORAD MRC 1024 system combined with a Nikon Diaphot 300 microscope. The 488 nm bands of an Argon ion laser were used to excite the fluorescing dye. The filters in the experimental set-up were chosen to allow the measurement of the fluorescence at 500 nm with a bandwidth of 32 nm.

The CLMS images of the fibre cross-sections were analyzed using the software Images J 1.34s analysis.

3. Results and discussion

Thermal properties

The thermal properties of the PP/PTT bicomponent fibres after their various treatments show a certain difference in the supermolecular structure of the fibres as well as the individual components – PP and PTT. The melting temperature of the PP component in the PP/PTT fibres obtained from the 1st heating reflects on the supermolecular structure formed during the preparation and treatment of the PP/PET bicomponent fibres. This can be seen (Fig. 1, Tab. 1) that the endotherm of the PP/PTT fibre after preparation and treatment contains two peaks – a first peak of PP (with a temperature around 160 °C) and a second peak of PTT (with a temperature around 225 °C). This confirms that the PP and PTT in the PP/PTT fibre behave as individual components, and the PP/PTT fibre forms an incompatible system.

The melting temperature (≈160 °C) of the PP obtained during the first heating shows that PP in the original PP/PTT bicomponent fibre crystallizes in a blended α-β-modification (Fig. 1, Table 1). The next treatment – stabilisation and dyeing without reduction clearing – of the PP/PTT fibre do not influence this created α-β-modification of the PP component but slightly influences affects the crystallisation of the PTT. The endotherms of the PP/PTT fibre after stabilisation and dyeing without the reduction cleaning obtained at the first heating are comparable with the endotherms of the original PP/PTT fibre. After the dyeing as well as the reduction clearing, the single-peak of the PP changes into a multi-peak of the PP in which the particular peaks

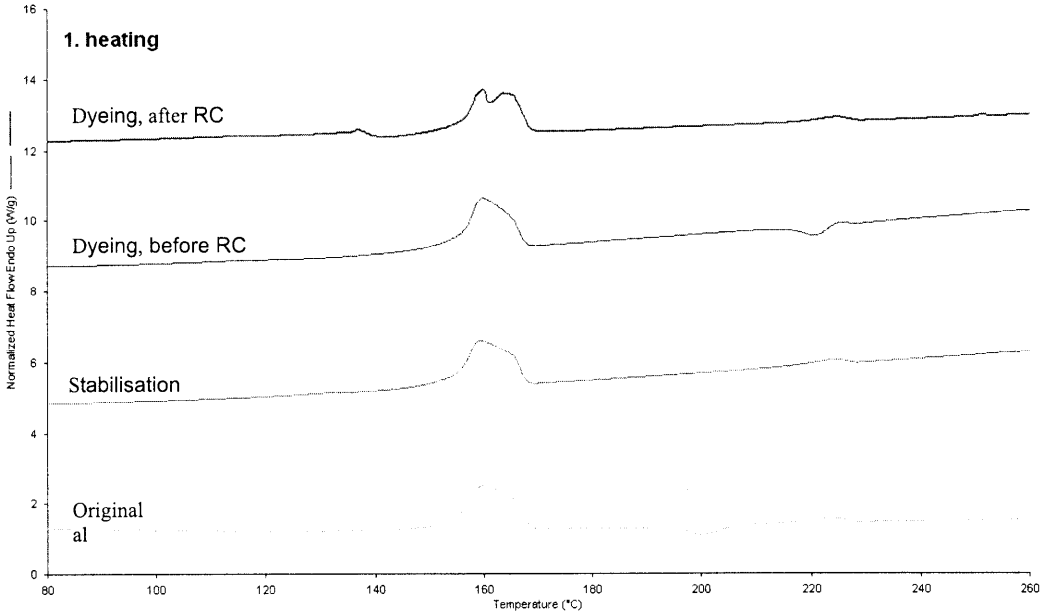


Fig. 1 DSC thermogram of the PP/PTT bicomponent fibres – melting peaks

Table 1 The melting and crystallization temperatures with the onset of PP/PTT bicomponent fibres

sample	1st heating				cooling	
	T_{mPP} (°C)	$T_{onsetPP}$ (°C)	T_{mPTT} (°C)	$T_{onsetPTT}$ (°C)	T_{cPP} (°C)	$T_{onsetPP}$ (°C)
original	160	154.9	224.2	218.7	111.1	115.8
stabilisation	159.5	154.83	224.5	217.1	110.3	114.2
Dyeing before RC	159.7	155.6	225.3	220.8	115	119.6
Dyeing after RC	159.7 164,2	155.8	224.5	218.3	114.5	118.5

correspond with the crystalline α,β-modification (T_m = 154–158 °C) and α-modification (T_m = 164–165 °C), [15]. The simultaneous effect of the dyeing and reduction clearing induces the re-crystallisation of the α,β-modification into the stable α-modification. The melting temperature of the PTT in the original and treated PP/PTT fibres is about 224.5 °C, which corresponds with the literature (in the range of 207–232 °C), [20] .

The stabilisation of the PP/PET bicomponent fibres does not significantly influence the crystallization temperature of the PP. On the other hand, the crystallization temperature of PP in the isotropic PP/PTT

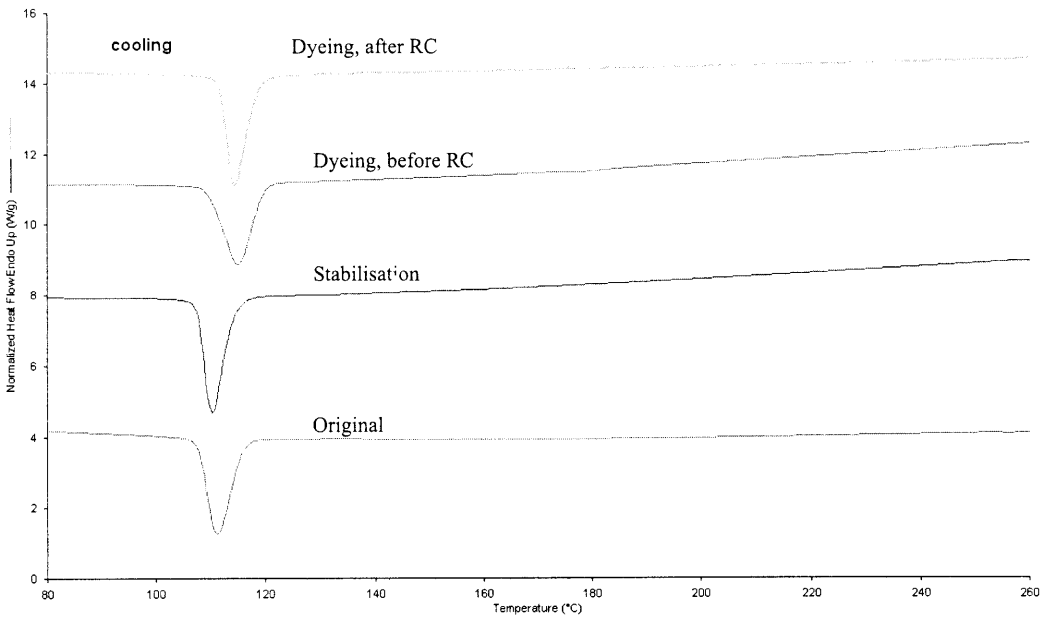


Fig. 2 DSC thermogram of the PP/PTT bicomponent fibres – crystalline peaks

Table 2 The melting and crystallization enthalpies and crystallinity of PP/PTT bicomponent fibres

sample	1st heating			cooling
	ΔH_{mPP} (J/g)	X_c (%)	ΔH_{mPTT} (J/g)	ΔH_c (J/g)
original	68.7	32.9	3.59	80.6
stabilisation	73.41	35.1	4.68	82.4
dyeing before RC	78.11	37.4	2.583	81.4
dyeing after RC	74.48	35.6	4.322	77.9

system increases by an influence of the dyeing with or without the reduction clearing (Fig. 2, Table 1). The molecules of the disperse dye which remained in the blend system influence the crystallisation process of the PP/PTT bicomponent system and act as a new nucleation centre.

The stabilisation and the dyeing with as well as without the reduction clearing increase the melting enthalpy of the PP in the blended PP/PTT fibre compared to the original PP/PTT fibre (Table 2). The melting enthalpy for the PTT component was also increased by the stabilisation process and the dyeing after the reduction clearing. On the other hand, the dyeing without reduction cleaning decreases the melting enthalpies of PTT compared to the original and other treated PP/PTT fibres.

Morphological structure of PP particles and observation of dye penetration into PP/PTT fibres

The measurements of the cross-sections of PP/PTT bicomponent fibres obtained by CLMS show that it is possible to monitor the penetration of the dye into the fibres as well as the dye distributions within the fibre (Fig. 3). The fibres were dyed with 10% o.w.f. C. I. Disperse Red 86 as a function of the dyeing time at a temperature of 110 °C. The molecules of the disperse dye penetrate mainly into the PTT phase, which is dispersed in the PP matrix like the PTT particles – microfibrils. The different dyeing time has the influence on the dyeing area as well as on the number of dyed nano

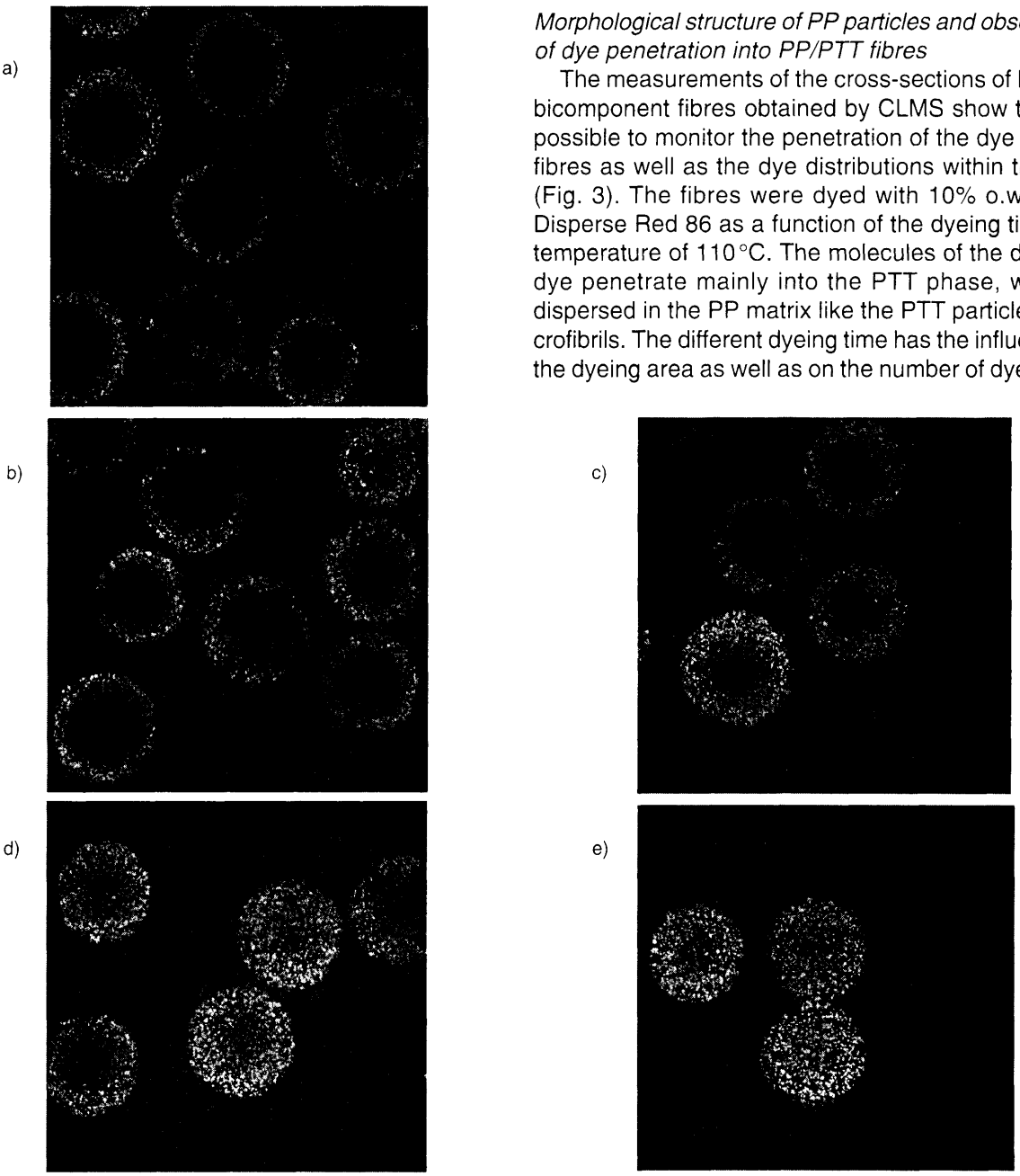


Fig. 3 CLMS cross-sections of PP/PTT bicomponent fibres dyed 10% o.w.f. C.I disperse red 86 as a function of dyeing time a) 5 min, b) 10 min, c) 15 min, d) 20 min and e) 30 min at temperature 110°C, a single image is 109.16 x 109.16 μm.

PTT particles (Figs. 3–4). The number of the dyeing PTT particles is increased by increasing of the dyeing time. About 41–45 % area of the PP/PTT bicomponent fibres was dyed after 30 min of dyeing. The dyeing temperature of 110 °C and dyeing time of 30 min are sufficient for the dyeing of PP/PTT bicomponent fibres. At this temperature and at this time, the molecules of disperse dye are able to penetrate into the full cross section of the PP/PTT fibres. However, it is necessary to extend the dyeing time of PP/PTT bicomponent fibre for an improvement of the dyeing stability.

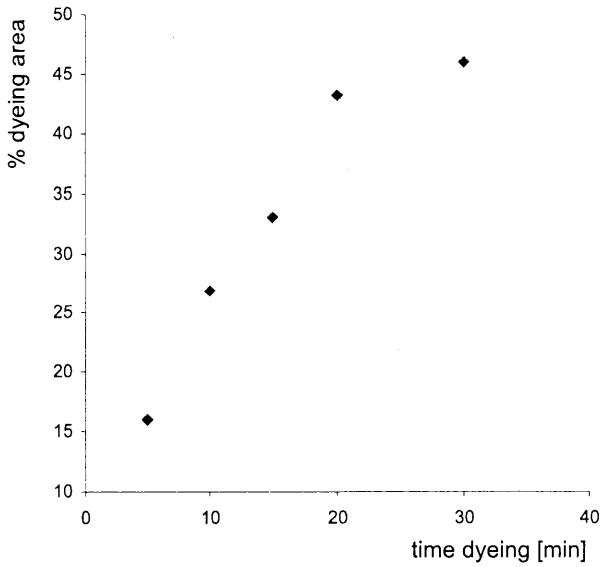


Fig. 4 The dependence of the dyeing area of PP/PTT bicomponent fibres at the time dyeing at 110 °C

Table 3 Average area of PTT particles, average area of PP/PTT bicomponent and their variation coefficients

Area of PTT particles (μm^2)	0.698
CV (%)	37
Area of PP/PTT fibre (μm^2)	694.43
CV (%)	12

CLSM has been presented as a method for the study of the penetration process of the disperse dyes into the PES, [11] as well as the PP/PES bicomponent fibres. It was used for an evaluation of the penetration depth and the diffusion coefficient, [12]. In the case of the blended PP/PTT fibres, it can be used for an evaluation of the morphology of the fibres, too. The total area, the dye area as well as the number of PTT particles in the PP matrix of the blended PP/PTT fibres were evaluated. On the basis of the measured results, it is possible to say that the % dyeing area of their fibres increases with an increase in the dyed area of the PTT particles (Fig. 5). The dependence of the dyeing area on the dye area of the PTT particles is the linear regression y = a + b.x, where a = 0.129 and b = 3.999. The area and number of PTT particles and their variation coefficients (CV) determined for the dyed and blended PP/PTT fibres show that the thickness and distribution of the PTT particles are very uneven (Tab. 3). The morphological structure – the thickness and distribution – of the PTT particles is formed during the spinning and drawing process and depend on the viscosity of the PTT and PP during the melting and on the prepared conditions, [2, 14, 19]. For the dyeing process, it is important to provide a uniform distribution of the PTT particles in the PP matrix because the molecules of the disperse dye penetrate through the full cross section of PP/PTT bicomponent fibres, but the molecules of the dye are mainly localized in the PTT particles. The uneven size and distribution of the PTT particles could be the cause of the barré dyeing of PP/PTT bicomponent fibres.

It is very important that the % dyeing area of bicomponent fibres decreases with the increase of the number of PTT particles at a constant temperature and constant time (Fig. 6). The obtained dependency has an exponential character, which is described by equation (1).

$$y = 98.58e^{(x/-249.42)} + 24.29 \qquad (1)$$

The large number of PTT particles in the PP matrix can cause higher barriers during the penetration of the dyed molecules into PP/PTT bicomponent fibres, which can reduce the rate of the dyeing process. The dyed molecules have to overcome the multiphase through more surfaces and inrephases of the heterogeneous structure of the PP/PTT bicomponent fibres. The PP/PTT bicomponent fibres with a higher number of PTT fibrils need more time to penetrate of the dyed molecules from one place to another one. It can be seen that the % dye area of PP/PTT bicomponent fibres with a higher

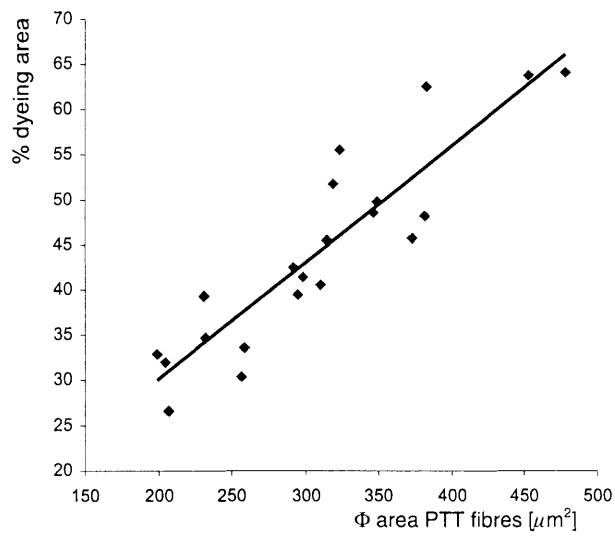


Fig. 5 The dependency of the dyeing area of the PP/PTT bicomponent fibre on the size of the PTT particles in this fibre

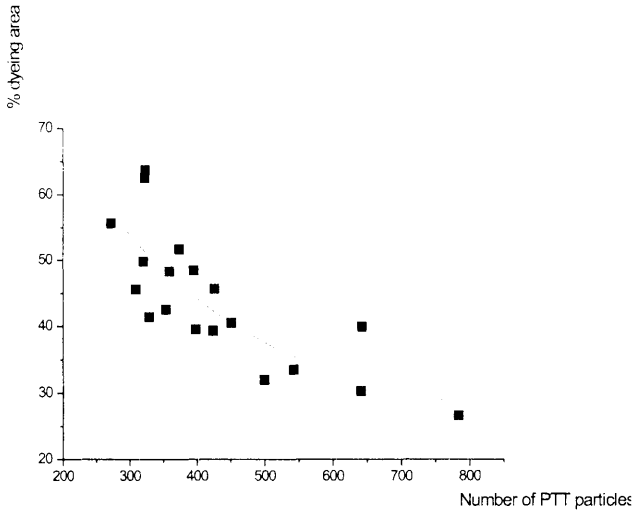


Fig. 6 The dependency of the dyeing area of the PP/PTT bicomponent fibre on the number of PTT particles in this fibre

number of PTT particles can be worse to dyeable.

4. Conclusion

Confocal laser scanning microscopy was used to monitor the penetration of dye into PP/PTT bicomponent fibres. This is a suitable technique for studying the diffusion of disperse dye as well as an evaluation of the morphology of PP/PTT bicomponent fibres. On the basis of the results obtained, it can be seen that:

- the crystallization temperature of PP/PTT bicomponent fibres increases through the dyeing process as well as reduction cleaning,
- the highest crystalline portion is achieved after the dyeing process by influence dyeing temperature (110 °C)
- the amount of dyed PTT particles is increased with an increase of the dyeing time,
- the dyeing area of the PP/PTT fibres is increased with the area of the PTT particles,
- the higher number of the PTT particles in PP/PTT bicomponent fibres is caused by the decreased dyeing area of these PP/PTT fibres.

Acknowledgements: *The support of the National Grant Agency of Slovakia APVT – Grant No 20-011404 and VEGA (Grant FCHFT 926) is appreciated.*

5. References

[1] Ujhelyiová A., Marcinčin A., Zemanová E., Ondrejmiška K., Marcinčinová T.: Vlákna a textil, 4, 1996, pp. 134–141
[2] Körmendyiová E., Marcinčin A., Hricová M., Kovačič V.: Fibres and textiles in Eastern Europe, 13, 2005, pp. 20–23
[3] Marcinčin A., Ujhelyiová A., Marcinčinová T.: Macromol. Symp. 176, 2001, pp. 65–72
[4] Marcinčin A., Brejka O., Murárová A., Hodul P., Brejková A.: Vlákna a textil 6, (3), 1999, pp. 119–124
[5] Ujhelyiová A., Bolhová E., Oravkinová J., Tiňo R., Marcinčin A.: Dyes and Pigments, 72, Issue 2, 2007, pp. 212–216
[6] Bolhová E., Ujhelyiová A., Wiener J.: Kinetics of dyeing of synthetic fibres by disperse dye, 10th International Conference on Dyes, Pigments and Functional Dyes, COLORCHEM ' 04, May 23 –27, 2004, poster P35, ISBN 80–85119-01-3,
[7] Bolhová E., Ujhelyiová A., Körmendyová E., Marcinčin A.: Vlákna a textil, 3, 2004, pp.75–82
[8] Crank J., Park G. S.: Diffusion in Polymers, Academic Press, London and New York, 1968
[9] McGregor R.: Diffusion and Sorption in Fibers and Films, Vol. 1, Academic Press, London and New York, 1974
[10] Peters R., H.: Textile Chemistry, Vol. 3, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, pp. 143–146
[11] De Clerck K., Van Oostveldt P., Rahier H., Van Mele B., Westbroek P., Kiekens P.: Polymer, 45, 2004, pp. 4105–4112
[12] De Clerck K., Van Oostveldt P., Rahier H., Van Mele B., Westbroek P., Kiekens P.: Polymer 46, 2005, pp. 101–108
[13] Fleming O. S., Kazarian S. G., Bach E., Schollmeyer E.: Polymer, 46, 2005, pp. 2973–2949
[14] Marcinčin A., Andrejková A., Hricová M.: Vlákna a textil (Fibres and Textiles), 12, 2005, pp. 57–62
[15] Arbelaiz A., Fernández B., Ramos, J.A., Mondragon I.: Thermochimica Acta, Volume 440, Issue 2, 2006, pp. 111–121
[16] Worth D. L., White J. L.: Textile Research Journal, 44, 1974, pp. 483–489
[17] Peters R. H.: Textile Chemistry, Vol. 3, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975, pp. 143–146
[18] Etters J. N.: Research Journal, 64, 1994, pp. 406–413
[19] Marcinčin A., Andrejková A., Aneja A. P., Hricová M.: Polypropylene-Poly(trimethylene terephthalate) polymer blend fibres : 4th Central European Conference 2005, 7–9 September, Liberec, Czech Republic
[20] Wang B., Li Ch.Y., Hanzlicek J., et al: Polymer, 42, 2001, pp. 7171–7180

Received : May 2006

Vplyv distribúcie polytrimetyléntereftalátu na vyfarbiteľnosť polypropylén/polytrimetyléntereftalátových bikomponentných vlákien

Translation of abstract:

Influence of the poly (trimethylene terephthalate) phase distribution on the dyeing of polypropylene/ poly (trimethylene terephthalate) bicomponent fibres

Modifikácia polypropylénu (PP) polytrimetyléntereftalátom (PTT) mení nadmolekulovú a morfologickú štruktúru PP v PP/PTT bikomponentnom vlákne. PTT obsahuje esterovú skupinu, ktorá zvyšuje afinitu disperzného farbiva k PP/PTT bikomponentným vláknam ako aj difúziu farbiva do vnútra vlákna.

Práca je zameraná na štúdium penetrácie disperzného farbiva do polypropylénových vlákien modifikovaných PTT. Vlákna boli farbené pri 110°C s disperzným farbivom C.I. Disperse Red 86. Distribúcia disperzného farbiva bola hodnotená konfokálnou laserovou mikroskopiou. Vplyvom PTT sa zvýšilo množstvo vytiahnutého farbiva PP/PTT bikomponentným vláknom. Disperzné farbivo pri farbení difunduje hlavne do PTT fázy a medzifázy PP/PTT bikomponentných vlákien.

THE WETTING ABILITY OF POLYESTER AND POLYPROPYLENE TEXTILE MATERIALS MODIFIED BY PIGMENTS ON THEIR SURFACES

The abstract of the paper is dedicated to the 55th anniversary of the founding of the specialization in chemical fibres at Slovak Technical University in Bratislava

Murárová A., Podobeková S., Jakubíková Z., Rusnák A.

Slovak Technical University in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 81237 Bratislava, SR, e-mail: anna.murarova@stuba.sk

The paper deals with the wetting of the surfaces of PES and PP fabrics which have been modified by pigments on their surfaces. Four pigments were used for the modifications: Hombitec S-100 based on TiO_2, Graphite and Printex L-6 based on carbon, and Al-powder. Furthermore, the paper deals with the effect of modifying the conditions of the surface of fabrics by the wetting of the surfaces. The See Systems with the CCD camera method together with evaluative software were used in order to measure the contact angle of the wetting. The Owens-Wendt-Rabel-Kaelbl method was used to calculate the surface tension. We determined that the physical-chemical and geometric modification of the fabrics's surfaces caused by the pigments accelerates the wetting.

Key words: PES and PP fabrics, surfaces, modification using pigments, wetting

1. Introduction

The wetting ability of the surfaces of solid materials generally depends on many factors. The most important is the surface energy of the solid material, the surface pressure of the liquid which is used for watering the solid material and the interfacial energy between the solid material and the liquid. The wetting ability is the tendency of the liquid to spread out on the surface of the solid phase. The wetting of the solid surface is the result of the power effect between the solid and liquid phases. The wetting ability of solid materials with flat, smooth, homogeneous and isotropic surface is expressed according to Young's equation:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta \qquad (1)$$

where γ_{sv} – interfacial pressure between the solid phase and air, γ_{sl} – interfacial pressure between the solid phase and liquid, γ_{lv} – interfacial pressure between a liquid and air, θ – contact angle of the wetting.

According to relation (1), we can say that the shape of a drop represented by a θ angle is defined by three interfacial energies. The contact angle of a drop placed on the surface of a solid material is defined as the angle between the tangent of the drop's profile in the place of contact with the solid phase. The contact angle of the clear liquid on the smooth, isotropic, homogeneous and solid surface is a specific property in a state of balance, which is defined by the time stability of the shape of the drop. The size of the contact angle is defined by the wetting of the solid material as follows:

- if $\theta < 90^\circ$, the surface becomes wet by the liquid
- $\theta >$ a 90° surface does not get wet by the liquid
- $\theta = 180^\circ$ surface does not get absolutely wet by the liquid

If the free surface energy of the solid material, the surface tension of the liquid and the interphase energy between the solid material and liquid are all given, then we can calculate the adhesion work W_{sl} according to Dupré's relation:

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \qquad (2)$$

where W_{sl} – adhesion work, γ_s – surface energy of the solid material, γ_l – surface tension of the liquid, γ_{sl} – interfacial energy between the solid material and the liquid.

By joining relation (1) and (2), we get the following equation:

$$W_{sl} = \gamma_l (1 + \cos\Theta) \qquad (3)$$

where W_{sl} – adhesion work, γ_l – free surface energy of the liquid, $\cos\Theta$ – cosine of the contact angle of the wetting.

According to this equation, the adhesion work between the solid material and the liquid is equivalent to the change in the free surface energy of the liquid due to its deformation.

According to the Owens-Wendt-Rabel-Käbl (OWRK) theory, the free surface energy is given by the sum of two components – dispersing γ^d and polar γ^p:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \qquad (4)$$

The authors of this theory used the geometric average method in order to calculate the interfacial tension γ_{sl}:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}) \qquad (5)$$

where γ_{sl} – interfacial energy between the solid material and liquid, γ_s – surface energy of the solid material, γ_l – surface tension of the liquid, γ_s^d – dispersion com-

ponent of the surface energy of the solid material, γ_l^d – dispersion component of the surface energy of the liquid, γ_s^p – polar component of the surface energy of the solid material, γ_l^p – polar component of the surface energy of the liquid.

By joining equations (3) and (5), we can calculate the free surface energy using the dispersion and polar components:

$$\gamma_{li}(1 + \cos\Theta_i) = 2(\sqrt{\gamma_s^d\gamma_{li}^d} + \sqrt{\gamma_s^p\gamma_{li}^p}) \quad (6)$$

where γ_{li} – surface tension of the i-liquid, Θ_i – contact angle of the wetting of the i-liquid, γ_s^d – dispersion component of the surface energy of the solid material, γ_{li}^d – dispersion component of the surface energy of the i-liquid, γ_s^p – polar component of the surface energy of the solid material, γ_{li}^p – polar component of the surface energy of the i-liquid.

Equation (6) illustrates the multi-liquid model for the calculating free surface energy. In order to calculate the free surface energy according to equation (6) a minimum of 2 liquids have to be used with the known values of their surface energy and their components. These liquids have to meet the criteria for the different values of the polar and dispersing components of the surface energy, [1–4].

From the point of view of wetting, the surfaces of the solid material can be hydrophilic or hydrophobic.

Due to their diversity textile materials can also be hydrophilic or hydrophobic. The wetting of textile materials is affected by many factors. These are mainly the chemical composition of the textile material and the liquid, the structure of the fibres, the structure of the threads, the macromorphological structure of the textile and the geometry of the surface of the textile material which is being wetted by the liquid. An actual textile material has a very complicated macromorphological structure. The surface of a textile material is abrasive and has a developed porous system. A drop of a liquid which is on the surface of a textile material is affected by the capillary powers in textile materials according to the following relation:

$$p = 2\gamma\cos\Theta/r \quad (7)$$

where p – capillary pressure, γ - surface tension of liquid, $\cos\Theta$ – cosine of contact angle of wetting, r – capillary diameter.

The eater the liquid surface's tension, the smaller the contact angle of the wetting as well as the larger the capillary diameter, the easier it is to get the material wet. To the contrary, the lower the surface tension, the larger the contact angle, and the smaller the diameter of the medium capillary the harder it is to get the material wet and the textile material will have hydrophobic or oil-phobic properties. The condition of the non-wetting ability of the hydrophobic surface of the textile material is the following inequality

$$\gamma_{textile} \ll \gamma_{liquid}$$

In the case of the wetting ability of hydrophobic textile materials and the majority of liquids, the following inequality is valid:

$$\gamma_{textile} \gg \gamma liquid$$

In the case of inequality

$$\gamma_{textile} > \gamma liquid$$

then the textile material is a little bit wet, and the wetting ability will be increased by the presence of a macro-capillary in the macromorphological structure of the textile material. In order to create a hydrophobic surface it is necessary to create a surface with a low surface energy and a very small capillary system, [5].

The geometry of the surface of a textile material expressed by abrasiveness significantly affects the wetting ability of the surface by a liquid. There is a certain similarity between the structure of a textile material's surface and plants. A textile's hydrophobic materials without a wetting ability reach a contact angle as large as 140 ° and it is close to the contact angle of the wetting on the surface of plants with a high level of a hydrophobic property. The surface of hydrophobic plants without a wetting ability is irregular on several levels and shows the anisotropic structure. A textile material shows inequalities on several levels – on the level of the textile, the threads and the area of the textile. The above stated can affect the actual wetting ability of the surfaces of the textile materials, [6].

For textile materials, the hydrophobic property adds to the value of the non-wetting ability by water, while at the same time, conserving the permeability of the air and water vapor. The surface modification of textile materials designed for the improvement of different

Table 1 Mutual effects between certain utility properties of textile materials.

Property	Hydrophobic, oil-phobic	Electrostatic properties	Resistance to chemicals	Ability to stay clean
Hydrophobic, oil-phobic		-	+	+/-
Electrostatic properties	-		-	-/+
Resistance to chemicals	+	-		-
Ability to stay clean	+/-	+/-	+/-	

+ increase in property, – decrease in property

utility properties significantly affects the wetting ability. Table 1 shows the mutual effects between the hydrophobic property and certain utility properties of textile materials.

The table shows the effect of the hydrophobic ability on electrostatic property, the resistance to chemicals and the ability to stay clean. There are many other properties that affect the hydrophilic and hydrophobic character of a textile material apart from the ones stated in Table 1. Here are some examples: thermal conductivity, electric conductivity and permeability of UV radiation, [7].

The surface modification of textile materials by different technologies offers a variety of possibilities for a change in the utility properties by focusing on the interaction with the wetting ability of the surfaces, [5, 8, 9].

Table 2 PES and PP fabrics with their surface modifications and the conditions of their modification

Number of sample	Fabrics	Type and concentration of pigment	Method and time of fixing	Picture
1	PES	1% Al-powder	thermal fixation 150°C 2 min.	Fig. 1
2	PP	1% Hombitec S-100	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 2
3	PP	5% Hombitec S-100	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 2
4	PP	1% Printex L-6	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 3
5	PP	1% Printex L-6	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 4
6	PP	1% Printex L-6	microwave fixation 960 W, 1 min	Fig. 4
7	PES	1% Al-powder	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 5
8	PES	1% Grafit	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 5
9	PES	1% Printex L-6	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 5
10	PES	1% Hombitec S-100	thermic fixation 150°C 2 min.	Fig. 5

Table 3 The surface energy and components of the test liquids γ_l – total surface energy of liquid, γ_l^p – polar component, γ_l^d – dispersion component

Test liquid	Surface energy		
	γ_l, [mJ.m^{-2}]	γ_l^p, [mJ.m^{-2}]	γ_l^d, [mJ.m^{-2}]
water	72.8	51	21.8
glycerin	63.4	26.4	37
ethylene glycol	48.3	19	29.3

2. Experimental

2.1. The surface modification of PES and PP fabrics by pigments

For the experimental we used fabrics made from polyester and polypropylene shearing, which were superimposed by immersing them into pigmented paste for 1 minute, consequently squeezed on their vertical foulards and finally dried. Four pigments were used for the modifications: Printex L-6, Grafit, Hombitec S-100 andaluminium powder. The content of the agents in the pigmented paste varied from 1 to 5% according to the weight of the textile material. Furthermore, we used for the wetting textile additional means such as Novanik 1010, Slovafol and an acrylic fixing reagent in order to prepare the pigmented paste.

Contents of 100g pigmented paste: Pigment 1-5g, Novanik 1010-2g, Slovafol-2g, fixing reagent 1 and 5 g, condense 20 g, water. Thermal and microwave energy were used for the fixing.

Table 2 lists the textile fabrics modified on their surfaces, together with the conditions of their modification.

2.2. The method of measuring the contact angle of the wetting and the evaluation of the surface energy

We applied the water, glycerin and ethylene glycol polar liquids with a drop volume of 5 μL to the surface of the sample, and we measured the contact angle of the wetting. In order to measure the contact angle of the wetting we used the See System method with a CCD camera and software for evaluating the time of the profile of the drop sitting on the solid surface of the fabric. The surface energy of the experimental fabric was evaluated by means of the water, glycerin and ethylene glycol test liquids with the known surface energy and its dispersing and polar components. We calculated the total surface energy and its components for the PES and PP fabrics by solving the system of the two equations of the two unknown quantities γ_s^d and γ_s^p according to equation (6) and the values in table 3 as well as the measured contact angles of the wetting of the surfaces by the liquids.

The Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) was used in order to evaluate the surface energy of the textile materials.

3. Results and discussion

In order to evaluate the total surface energy of the PES and PP fabrics according to the OWRK method, we used three different polar test liquids. We determined that the original fabrics without the surface modification demonstrate high contact angles during

wetting and significantly lower total surface energy during wetting by glycerin compared to the liquids which were used for the wetting, tables 4 and 5. At the same time, the following inequality for hydrophobic surfaces was fulfilled:

$$\gamma_{textile} \ll \gamma_{liquid}$$

It is necessary to point out that the inequality changes over time, although more time is needed for unmodified surfaces compared to surfaces modified by pigments. The dispersion component of the surface energy is supported by the van der Waals powers and the position of the unspecified interactions between the surface of the fabric and liquid. The polar component contains the effect of the polar powers, hydrogen bonding, dipole-dipole type interactions and other specific interactions between the fabric surface and the liquid.

The wetting of the surfaces of textile materials is affected by their physical-chemical properties and surface geometry on the level of the micro and nano-dimensions. The functional structuralisation of the textile surface by special physical and chemical modification offers a new quality of the surfaces and a new ratio of the surface powers compared to the original unmodified surface.

The measurement of the contact angle of the wetting of the textile surface by means of the See System method provides relatively fast and precise information about the wetting of the modified surfaces of the material studied. The visual analysis of the changing drop profile during penetration from the surface into the material helps the evaluation of the kinetics of the change of the contact angle of the wetting versus the time needed for fulfillment of the condition $\theta \langle 90^\circ$, indicating the hydrophilic character of the material's surface.

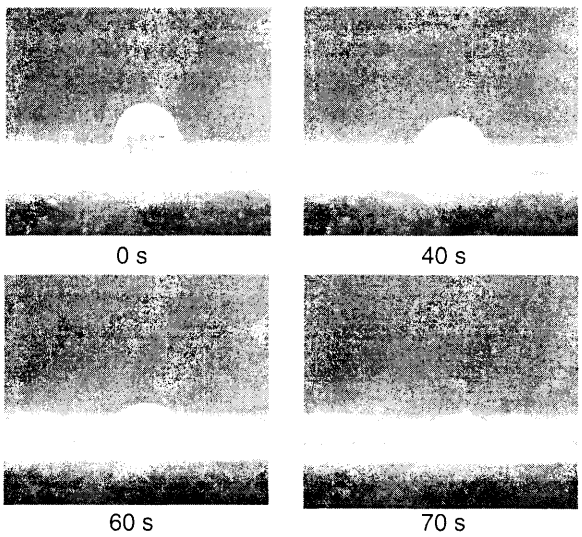


Fig. 1 The change in time of the drop profile on the surface of the PES fabric modified on its surface by pigmeting; the content of the Al-powder is 1% and the content of the fixation reagent is 7% (sample 1)

The kinetics of the wetting of the surfaces indicates the effect of the technical conditions needed for the modification of the surfaces. Figure 1 illustrates the time change of the glycerin drop's profile on the PP fabric modified by the pigments on its surface containing Al- powder (1%) and the fixation reagent (7%) in the pigment paste. The figure demonstrates that the drop does not spill on the fabric's surface but penetrates into the fabric. This is due to the capillary powers which are highly developed in the macromorphological structure of the fabric which affects the drop and the change in the composition of the surface powers during the surface modification by the Al- powder. The figure shows a time period of 70 sec needed for the drop to totally penetrate the fabric.

The Hombitec S-100 based on the TiO_2 is white. Its usage during the surface modification of a textile is multifunctional. The pigment supports the transport of the thermal and electric properties, the barrier properties against UV radiation and the coverage properties. The wetting of the textile's surface in both positive and negative directions corresponds with these functional properties. The knowledge gained about the wetting of the modified textile surfaces provides additional information. The kinetics of the wetting of the surface of the PP fabric modified on its surface by pigment containing 1 and 5% of Hombitec S – 100 is illustrated in figure 2. The effect of the change in the concentration of pigment on the level of 1 and 5% did not heavily affect the wetting. The surface of the PP fabric modified by the pigment is hydrophilic and quickly transmits the polar liquids. The transmission of the water drop was immediate, the transmission of the glycerin lasted for a maximum of 20 seconds.

The PP fabric modified by the pigment on its surface containing carbon black Printex L-6, (sample 4)

Table 4 The contact angle of the wetting of PES and PP fabrics without the surface modification

Sample Test liquids	PES Θ, [°]	PP Θ, [°]
water	116.7	113.2
glycerol	118.9	114.0
ethylene glycol	99.1	106.5

Table 5 The surface energy and its components of the PES and PP fabrics the surface modification, γ_s – total surface energy of fabric, γ_s^p – polar component, γ_s^d – dispersion component

Sample	Test liquids	Surface energy		
		γ_s [mJ.m^{-2}]	γ_s^p [mJ.m^{-2}]	γ_s^d [mJ.m^{-2}]
PES	water-ethylene glycol	10.53	0.55	9.98
	water-glycerin	5.98	5.46	0.52
PP	water-ethylene glycol	6.69	4.47	2.23
	water-glycerin	6.85	5.69	1.16

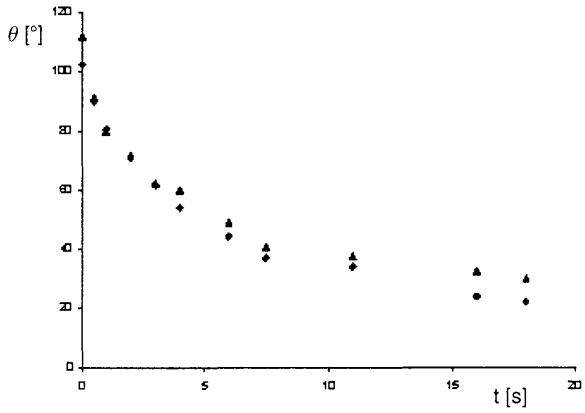


Fig. 2 The kinetics of the wetting of the PP fabric modified on its surface by Hombitec S-100. Pigment content of 1 % – ◆ and 5% – ▲ (samples 2, 3)

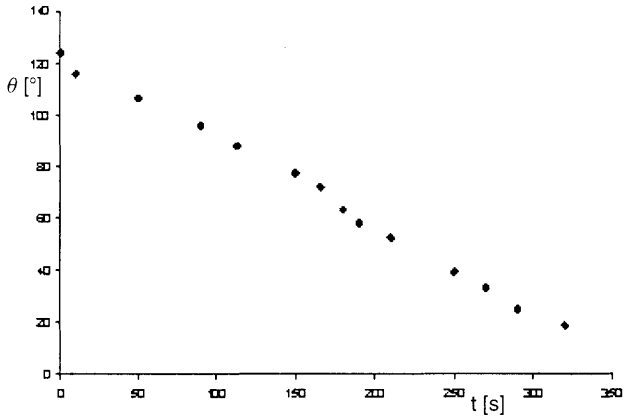


Fig. 3 The kinetics of the wetting of the PP fabric modified on its surface by Printex L-6, content of the fixation reagent: 7% (sample 4)

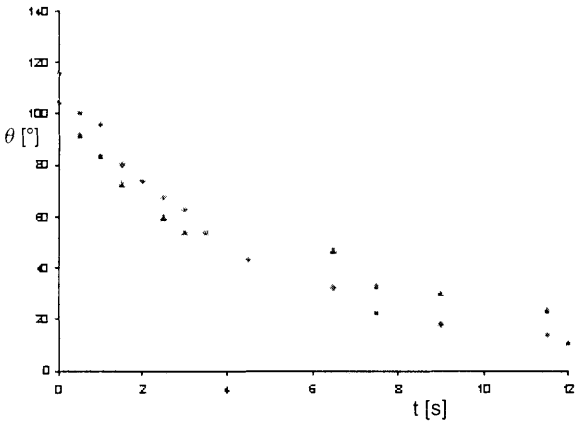


Fig. 4 The kinetics of the wetting of the PP fabric modified on its surface by Printex L-6, thermal– ◆ and microwave – ▲ fixation (samples 5, 6)

markedly pushed the kinetics of the wetting into higher amounts of time, figure 3. The glycerin drop was transmitted after only 330 seconds.

The method of the thermo-fixation and microwave

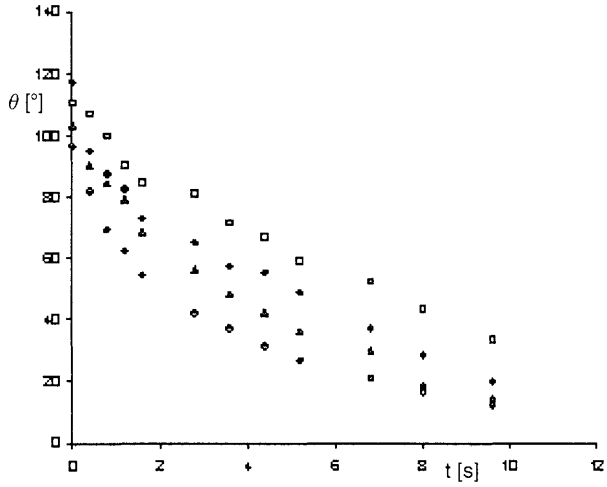


Fig.5 The kinetics of the wetting of the PES fabric modified on its surface by different types of pigments, (samples 7, 8, 9, 10); 0 s, 40 s,60 s a 70 s; ◆ – Al powder, ▲ – graphite, • – Printex L-6, □ – Hombitex S-100

fixation during the surface modification of the PES and PP fibres similarly affects the timing process depending on the size of the contact angle of the wetting, figure 4.

We used chemically different pigments during the surface modification of the PES fibres. The procedure for the kinetics of the wetting of the modified surfaces is illustrated in figure 5. The graphics are similar, although the graphics for Hombitec S-100 is situated at the highest position and at the lowest position for Al-powder. We can say that the Hombitec S-100 at a content of 1% in the pigment paste demonstrates the contact angle of the wetting by more than 10 to 30° in the given time compared to the other evaluated pigments.

4. Conclusion

The surface modification of textile materials by pigments causes physical – chemical and geometric changes on their surfaces. Consequently, the surface properties change their values.

The conditions of managing the surface modification of the textile materials affect the qualitative and quantitative character of the surface wetting.

The surface modification of the PES and PP fabrics by pigments changes their surface to a hydrophilic surface.

The type of pigment from the point of view of the chemical composition affects the kinetics of the wetting. The Hombitec S-100 pigment takes more time to get the surface wet compared to the Al-powder.

The higher content of the fixation reagent in the pigment paste markedly slows down the wetting of the surfaces.

***Acknowledgements**: Support of the National Grant Agency of Slovakia VEGA 1/2451/05*

5. References

[1] Kwok D. Y., Neumann A. W.: Adv. Colloid Interface Sci. 81, 167–249 (1999)
[2] Jakubíková Z., Mikula M., Prosnan B.: Surface free energy comparison by different contact angle interpretations, Chem. Listy 99, 454– (2001)457 (2005)
[3] www.seesystems.wz.cz: Surface Energy Evaluation Systems (See System)
[4] Buršíková V.,Sťahel P., Navrátil Z., Buršík J., Janča J.: Surface Energy Evaluation of Plasma-Treated Materials by Contact Angle Measurement, Masaryk University, Brno 2004
[5] Kričevskij G.E.: Chimičeskaja technologija tekstiľnych materialov, Tom 3, Moskva 2001
[6] Wiener J., Dembický J.: Wetting of anisotropic surfaces, Vlákna a textil 12, 167–173 (2005)
[7] Murárová A.: Physiology of clothing. Men's thermal regulation, Vlákna a textil 8, 48–50 (2001)
[8] Blažej A. a kol.: Tenzidy, ALFA, Bratislava 1977
[9] Chwala A.: Handbuch der Textilhilfsmittels, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1977.
[10] www.ft.vslib/databaza/skripta: Pastrnek R.: Finální úpravy 2006

Received: January 2006

Zmáčateľnosť polyesterových a polypropylénových textilných materiálov povrchovo upravených pigmentami

Translation of abstract:

The wetting ability of polyester and polypropylene textile materials changeg by pigments on their surfaces

V príspevku sa pojednáva o zmáčaní povrchov PES a PP tkanín, ktoré boli povrchovo upravené pigmentovaním. Na pigmentovanie sa použili štyri druhy pigmentov: Hombitec S-100 na báze TiO_2, Grafit a Printex L-6 na báze uhlíka, Al-prášok. Hodnotí sa vplyv podmienok povrchovej úpravy tkanín na zmáčanie ich povrchov. Na meranie kontaktného uhla zmáčania sa použila metóda See Systems s CCD kamerou a softwarovým vyhodnotením. Na výpočet povrchového napätia sa použila metóda podľa Owens-Wendt-Rabel-Kaelbl. Zistilo sa, že fyzikálno-chemickou a geometrickou zmenou na povrchoch tkanín, ktorá bola spôsobená pigmentovaním dochádza k rýchlejšiemu zmáčaniu.

WATER AND HEAT TRANSFER THROUGH MULTILAYER TEXTILE COMPOSITES

Vlasenko, V., Kovtun, S., Bereznenko, N., Suprun, N., Murarova, A.*

Kiev National University of Technologies and Design, Ukraine, Nemirovich-Danchenko Str.2, Kiev, Ukraine, e-mail: vlasenko@ekma.kiev.ua

** Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: anna.murarova@stuba.sk*

This paper focuses on an experimental investigation of water and heat transfer through multilayer textile composites. These properties are an important factor affecting physiological comfort. An analysis of the experimental results indicates that the water and heat transfer process depends on the multilayer textile composition, design and properties of individual textiles, which are included in their structure and can be controlled in a wide range.

Key words: multilayer textile composites, water and heat transfer, controlling properties

1. Introduction

We developed a method of designing multilayer textile composites for medical applications. This method consists in the bonding of individual textiles in one multilayer structure in an appropriative manner. Such composites may consist of textiles with various functional properties of different structures and different fibrous compositions. In our opinion, the creation of multilayer textile composites is one of the most effective ways of controlling the water and heat absorption properties in textile systems, [1, 2]. An analysis of these systems may be useful in designing comfortable clothing and accessories. Multilayer textile composites can combine contradictory properties (for example, water absorption and water resistance).

Multilayer composites can be used as a medical textile, for example, in blood filters, surgical dressings and healthcare products. One possible use for such materials may be hygienic products such as diapers, bedding sheets etc., [3].

In this case, on the one hand, textile materials can provide a quick absorption of moisture along with its transport distribution and a high degree of its accumulation in the textile's volume. At the same time these textiles must serve as a barrier against physiological liquid: moisture does not penetrate in an external environment, [4]. Additionally textiles should ensure the transport of heat from the human body. Thus, hygienic products should provide comfortable conditions for a bedridden patient during the whole time.

2. Experimental

The aim of the work is the investigation of the transport of heat and water through experimental, multilayer textile composites of various compositions and structures and the definition of the optimal construction of multilayer composites.

2.1. Textile materials

Advanced functional fabrics, which differ by their structure, composition and physical properties were the initial textiles used (table 1). The functional layers were bonded through the use of two-sided adhesive webs "Sharnet" (Bostik Findley, Ltd., England) and two-side glue-knitted fabrics (developed by KNUTD).

Multilayer textile composites were obtained using laboratory equipment (VTO-1) without the use of water vapor. During the preliminary investigations the optimal conditions for bonding were selected: the bond line temperature – 130 °C, the pressure applied – 0.05MPa and the exposure time under heat and pressure – 15 sec.

2.2. Research methods

The following characteristics were determined during the investigation:

- hygroscopicity (H, %),
- water absorption (Wa, g/m^2),
- capillarity (C, mm),
- area of drop run (S, mm^2),
- drying time (τ, min),
- time of water penetration (τ, s – passage of a fixed quantity of water through a sample of a composite from the upper layer to the lowest (barrier) one under the action of gravitation at force),
- water resistance (W_R, Pa),
- heat conduction coefficient (λ, $V \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), thermal diffusivity coefficient (a, $m^2 \cdot s^{-1}$), heat absorption coefficient (b, $V \cdot s^{1/2}/m^2 \cdot K$), heat resistance (r, $V^{-1} \cdot K \cdot m^2$) from the ALAMBETA installation (Cz).

3. Results and discussion

The differences in the absorption and transportation of water allowed for the division of the initial fabrics

Table 1 Structural, hygienic and heat transport performance of initial textiles

№	Properties	Sample code					
		S	Sp	E	A	L	BA
1	Type of textiles	knitted fabrics			two-layer knitted fabric	woven fabrics	
2	Raw composition [%]	PP-100	Cotton-33 PES-67	Viscose-100	PP-40/Cotton-60	PES-100 ultrathin	PES-100
3	Surface density, [g/m^2]	95	195	183	330	160	180
4	Thickness, [mm]	0.60	0.76	1.50	0.85	0.35	0.30
5	Hygroscopicity, H, [%]	1.1	4.7	15.5	8.9	1.5	1.4
6	Water absorption, Wa, [g/m^2]	270	470	650	1060	185	0
7	Capillarity, C, [mm]	158/136	171/185	143/139	23/148 22/131	197/177	0/0
8	Area of drop run, S, [mm^2]	774	3096	1146	24/2042	8279	0
9	Drying time, τ, [min]	10	20	47	40	23	–
10	Water resistance, W_R, [Pa]	–	–	–	–	–	4310
11	Heat conduction coefficient, $\lambda \cdot 10^{-3}$, [$V \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	45.5	59.9	76.0	53.7	39.8	42.6
12	Thermal diffusivity coefficient, $a \cdot 10^{-6}$, [$m^2 \cdot s^{-1}$]	0.138	0.149	0.091	0.290	0.063	0.045
13	Heat absorption coefficient, b, [$V \cdot s^{1/2}/m^2 \cdot K$]	123	155	253	100/130	159	201
14	Heat resistance, $r \cdot 10^{-3}$, [$V^{-1} \cdot K \cdot m^{-2}$]	15.1	12.7	11.1	29.0	8.6	7.6

investigated into several groups: absorption, accumulation and transportation.

For bedding sheets the order of the arrangement of the initial textiles in multilayered composites is dictated by the following: the first layer must provide quick absorption and the quick transportation of water; the next severallayers must have a good ability to distribute liquid on the layer's surface and accumulation of liquid (for example, in our experiment – the II, III and IV layers), and the last one must serve as a good barrier against the penetration of the liquid into the external environment (V layer).

Two types of multilayer textile composites were designed and investigated (table 2):

1. The composites of the first type included only the "Sharnet" adhesive web (sample code "+") as bonding layers (sample №s4, 6 and 8);
2. The composites of the second type included "Sharnet" adhesive web and one or a two layers of two-sided glue-knitted fabric (sample code "-Kl-") as bonding layers (sample №s24 and 31).

Sample №4 and 8 differ by the position of their functional layers "L" composed by ultrathin polyester yarn with characteristics of high capillarity in both directions. Sample №4 and 6 differ by the type of the first functional layer ("S" is high hydrophobic PP-fabric; "Sp" is a PES/Cotton blend fabric). Samples №24 and 31 differ by the amount of glue-knitted layers "-Kl-".

In table 2 the water and heat transport properties of multilayer textile composites arepresented.

The hygroscopic characteristics of multilayer composites depend on the hygroscopicity of the individual textiles which are included in the multilayered structures.

For both types of textile composites, the hygroscopiccity depends on the hygroscopicity of the individual textiles which are included in multilayered structures. These values can be described by the law of additivity within a range of 0÷5%, using the following equation:

$$H_{MTC} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_1 H_n}{100} \quad (1)$$

where H_{MTC} – hygroscopicity of a multilayer textile composite, %, H_i – hygroscopicity of an individual textile, %; p_i – mass part of an individual textile in structure of multilayer composites, %; n – number of layers in multilayer composites.

This allows for the prediction hygroscopic properties of multilayer textiles at the design stage.

The deflection between the calculations and the experimental data for the first type of multilayer composites is 2÷11%. The value of the water absorption for the first type of multilayer composites can also be described by the law of additivity. For the second type of composites, this deflection is approximately 22÷35%. In

Table 2 Water and heat transport performance of multilayer textile composites

№	Properties	Composition of multilayer textile composites				
		First type			Second type	
		№4 S+A+E+L+BA	№8 S+L+A+E+BA	№6 Sp+A+E+L+BA	№24 Sp+A+E-Kl-L+BA	№31 Sp+A-Kl-E-Kl-L+BA
1	Surface density, [g/m^2]	1038	1038	1128	1384	1605
2	Thickness, [mm]	3.00	3.00	3.02	3.80	4.50
3	Hygroscopicity, H, [%]	7.3	7.5	7.5	6.6	6.9
4	Water absorption, Wa, [g/m^2]	2330	2360	2440	3070	3580
5	Area of drop run, S, [mm^2]	452	117	3018	2550	3065
6	Time of water penetration, τ, [s]	380	*	145	280	more than 600
7	Water resistance, W_R, [Pa]	5090	5100	5080	5205	5250
8	Heat conduction coefficient, $\lambda \cdot 10^{-3}$, [$V \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]	81.2	79.8	86.5	80.8	–
9	Thermal diffusivity coefficient, $a \cdot 10^{-6}$, [$m^2 \cdot s^{-1}$]	0.157	0.148	0.140	0.107	–
10	Heat absorption coefficient, b, [$V \cdot s^{1/2}/m^2 \cdot K$]	205	224	232	247	–
11	Heat resistance, $r \cdot 10^{-3}$, [$V^{-1} \cdot K \cdot m^2$]	36.2	34.5	35.0	47.1	–

– water spread on the surface of the textile and flowing out on a side of the multilayer composite

this case the large difference between the calculation's and the experimental data of the water absorption can be explained by the formation of additional air space inside the composites.

For predicting the water absorption properties of the first type of multilayered textiles, the following equation can be used:

$$Wa_{MTC} = \sum_{i=1}^{n} Wa_i \qquad (2)$$

where Wa_i – water absorption of an individual textile, g/m^2; n – number of layers in a multilayer composite;

The position of the layer "L" made from the ultrathin polyester yarn does not affect the total value of the water absorption of the composites, but it depends on the value of the parameter "the area of the drop run, S, mm^2" and "the time of the water's penetration, τ, s".

The capillarity of the initial textiles used was defined by two methods ("capillarity, C, mm" and "area of the drop run, S, mm^2"). The capillarity of the multilayer textile composites was defined only on a parameter "the area of the drop run, S, mm^2". The parameter "capillarity" characterizes the ability of textile materials to absorb, water using longitudinal capillaries. Such experimental conditions differ from the actual conditions of the use of multilayer composites. The composite must absorb water in a horizontal position (the water penetrates from above). The size and form of the run area of the water drop characterizes the ability of water to distribute on the surface and thickness of multilayer textiles.

The results of the investigations show that in comparison with the individual materials "S" and "Sp" (table 1) all the composites are characterized by a decrease in the area of the water drop's run on the upper layer of the textiles observed (table 2). This is explained by the rather quick penetration of water into the multilayer structure. This characteristic depends not only on the properties of the textiles of the first layer, but also on the second one. Therefore, considering sample №8 (S+L+A+E+BA), the area of the water drop's run is less than that of a sample №4 (S+A+E+L+BA) by 4 times.

The amount of time it takes for water to penetrate through multilayer structures (the penetration of a liquid through all the layers of a composite up to the barrier layer) also depends on their structure (the location of the layers). Therefore, the substitution of the upper hydrophobic textile "S" (sample №4 (S+A+E+L+BA)) on more h ydrophilic textile «Sp» (sample №6 (Sp+A+E+L+BA)) results in a decrease in the water's penetration time (380 and 145 sec). The use of textile "L" (made from ultrathin polyester yarn) as the second layer (sample №8 (S+L+A+E+BA)) – caused the water to spread on the second layer's surface and run out in a sideway direction from the composite. The high capillarity of textile "L" causes the water to flow out from the side of

the composite. The use of bonding layers from "-Kl-" in sample №s24 and 31 results in a decrease in the time of water penetration from 2–4 times accordingly in comparison with sample №6 with a similar set of functional layers.

The resistance to the penetration of water in static and dynamic conditions through multilayer structures was investigated. All the samples were not penetrated by water for 3 hours.

The results of the tests on the penetrometer showed that all the composites have a good degree of water resistance from 5000÷5100 Pa. It is evident that the type, fibrous structure and structure of the textile materials of the upper and internal layers do not exert a powerful influence on the waterproof properties of multilayer structures. This parameter depends on the type of barrier layer.

The heat-transfer properties of textile composites depend on their structure. The heat resistance ($r.10^{-3}$, $V^{-1}.K.m^2$) of the investigated composites changes about 34.10^{-3} to $47.10^{-3}.V^{-1}.K.m^2$ and is proportional to their thickness. In cases when the thicknesses of textile composites are increased the heat resistance increases too.

The thermal diffusivity coefficient, $a.10^{-6}$, $m^2.s^{-1}$ of the composites is changed about $0.107 \cdot 10^{-6}$ to $0.158.10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ and depends on their volumetric heat capacity. Sample №31 (Sp+A-Kl-E-Kl-L+BA) differs in the least value of this parameter that points out a decrease in the rate of cooling or the heating of a composite during exploitation.

The heat absorption coefficient, b, $V.s^{1/2}/m^2.K$, indicate the feeling of warming or cooling by a human in contact with a textile. The decreased heat absorption coefficient causes an increase in the unpleasant thermal feelings of a human (the surface becomes colder). Thus, for the comfort of a consumer the best fabrics are multilayer composites with an upper layer made from polypropylene fibres "S" (sample №s4 and 8).

4. Conclusion

The analysis of the experimental data observed has shown that the ability of textile composites to absorb, transport and keep water and heat in a structure depends on their composition, and the design and properties of the individual textiles which are included in the structure of multilayer textile composites and can be controlled within a wide range.

Acknowledgement: *This work was carried out due to the support of the Ukraine Ministry of Science and Education and within the framework of the EUREKA MULFUNC 3191 program and the Slovak Agency VEGA 1/2451/05*

5. References

[1] Vlasenko V., Kovtun S.: Up-to-Date Multifunctional Multilayer textiles: Infinite Possibilities of Their Application / International Scientific Symposium "A New Vision of the Textiles Industry and Economic Needs " Poland, Lodz, 13 September 2005. pp.21–22

[2] Ковтун С.І., Власенко В.І., Мурарова А. Конструювання багатошарових текстильних матеріалів з урахуванням теплових відчуттів споживачів // Вісник Хмельницького національного університету. 2006. №3. С.183–186.

[3] Handbook of Textiles. Technomik: Publish Co, 1995. 832 p.

[4] Власенко В.И., Ковтун С.И., Супрун Н.П., Березненко Н.П. Разработка и исследование свойств многослойных композиционных материалов медицинского назначения. /Сборник тезисов Международной конференции "Волокнистые материалы – XXI век", 23–28 мая 2005года. Санкт-Петербург, Россия – СПГУТД 2005. pp.200–201

Received: January 2006

Prestup vody a tepla cez viacvrstvové textilné kompozity

Translation of abstract:

Water and heat transfer through multilayer textile composites

Príspevok pojednáva o hodnotení prestupu vody a tepla cez viacvrstvové textilné kompozity. Tieto vlastnosti sú dôležitým faktorom, ktorý ovplyvňuje fyziologický comfort. Analýzou experimentálnych výsledkov sa zistilo, že prestup vody a tepla závisí od zloženia viacvrstvových textilných kompozitov, dizajnu a vlastností individuálnych textilných vrstiev, ktoré sú zahrnuté v ich štruktúre a môžu byť kontrólované v širokom rozsahu.

ŠTRUKTÚRA A BARIÉROVÉ VLASTNOSTI PP VLÁKIEN MODIFIKOVANÝCH NANOADITÍVAMI I. ŠTRUKTÚRA PP NANOKOMPOZITNÝCH MATERIÁLOV

Dulíková M., Ujhelyiová A.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: maria.dulikova@stuba.sk

1. Úvod

Pre širšie uplatnenie polypropylénových vlákien sa stále hľadajú nové modifikačné postupy na zlepšenie ich niektorých vlastností, ako napr. elastických, sorpčných, bariérových proti UV žiareniu a pod. Výber vhodného modifikačného postupu na zlepšenie vlastností závisí predovšetkým od požiadaviek, ktoré sú kladené na využitie vlákien. Pri posudzovaní výhod alebo nevýhod modifikačného postupu je dôležité poznať fyzikálne a chemické zmeny, ktoré pri modifikácii nastanú, ťažkosti pri príprave modifikovaných systémov, prístrojovú náročnosť a metodiku.

Medzi veľmi zaujímavé spôsoby modifikácie PP sa v súčasnosti zaraďuje modifikácia polypropylénu anorganickými i organickými aditívami s veľkosťou častíc pohybujúcou sa v nanorozmeroch. Polypropylén upravený takýmito plnivami-aditívami umožňuje získať materiály s novými aplikačnými vlastnosťami, ktoré sú závislé od typu a koncentrácie plniva, od spôsobu jeho dispergácie, od spôsobu prípravy a pod. Pripravené nanokompozity PP, resp. vlákna sa študujú z hľadiska ich nadmolekulovej a makromorfologickej štruktúry, tvorby exfoliovaných a interkalovaných systémov, ako aj z hľadiska zmien ich základných, spracovateľských a úžitkových vlastností, najmä mechanicko-fyzikálnych vlastností, bariérových vlastností voči UV žiareniu, vyfarbiteľnosti z kúpeľa, svetlostability, a pod.

2. Nanoaditíva – nanoplnivá

Použitie polymérov v mnohých oblastiach sa rozširuje, a preto výrobné spoločnosti neustále vynakladajú úsilie na zlepšenie ich spracovania a na ich nové vlastnosti. Možnosti modifikácie polymérov a vlákien sa rozširujú hlavne využitím nanoaditív a nanotechnológií. Problémom pre širšiu aplikáciu nanotechnológií na trhu je schopnosť vyrobiť dostatočne malé, neaglomerované nanočastice používané na prípravu nanokompozitov, ktoré by boli homogénne dispergované v polyméroch alebo na ich povrchoch. Ďalšou požiadavkou je, aby nanočastice poskytli značné zlepšenie vlastností a boli transparentné. Vyrábajú sa častice s rôznym zložením.

Všetky konvenčné materiály, ako sú kovy, polovodiče, sklo, keramika alebo polyméry môžu byť v princípe získané v nanorozmeroch. Spektrum nanomateriálov je tvorené anorganickými alebo organickými, kryštalickými alebo amorfnými časticami, ktoré sa môžu nachádzať ako jednoduché častice, agregáty, prášky alebo môžu byť dispergované v matrici, ďalej koloidy, suspenzie a emulzie, nanovrstvy a filmy, až po skupinu fulerénov a ich derivátov. Supramolekulárne štruktúry, ako sú dendriméry, micely alebo lipozómy tiež patria do oblasti nanomateriálov, [1].

Nanočastice

Nanočastice sú vytvorené z niekoľkých desiatok alebo stoviek atómov alebo molekúl a môžu mať rôzne veľkosti a morfológiu (amorfné, kryštalické, sférické, ihličkovité, atď.). Niektoré typy nanočastíc sú už ľahko dostupné v podobe práškov alebo kvapalných disperzií. Kvapalné disperzie boli získané kombináciou nanočastíc s roztokom za vzniku suspenzie alebo pasty. Na získanie rovnomernej a stabilnej disperzie je niekedy potrebné použiť dispergátory. Prášky a disperzie s časticami o nanorozmeroch, môžu byť použité na povrchovú úpravu rôznych komponentov alebo nástrojov, pričom si zachovávajú nanoštruktúru častíc základných materiálov. Vysoko-účinné nátery sú v súčasnosti používané v automobilovom priemysle, pri výrobe motorov do lietadiel, obrábacích strojov, náradia na výrobu keramických častí a pod. Nanotechnológia zlepšuje ďalej prípravu pigmentov, náterov, poskytuje vyššiu UV ochranu a priehľadnosť viditeľnému žiareniu. Môže zabezpečiť živé farby, ktoré odolávajú opotrebeniu a starnutiu.

Oxidy kovov, nanoprášky, zmesi polovodičov a zliatin

Inou komerčne dostupnou a dôležitou skupinou nanočastíc, ktoré nadobúdajú vzrastajúci význam pri výrobe a rôznych aplikáciách, sú prášky oxidov kovov. Patria sem napr. silikáty (SiO_4), oxid titaničitý (TiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3) alebo oxidy železa (Fe_3O_4, Fe_3O_3), ale aj iné substancie nanočastíc, ako sú zmes polovodičov (napr. telurid kadmia CdTe alebo arzenid gália GaAs), kovy (hlavne cenné drahé kovy, ako je Ag, Au) a zliatiny.

Fulerény, dendriméry

Tieto látky patria do oblasti makromolekulovej ché-

mie s veľkosťou molekúl až do niekoľkých desiatok nanometrov. Špeciálny záujem je o molekuly fulerénov (C_{60}, C_{50}) alebo dendrimérov (majú tvar stromov s definovanou kavitáciou).

Nanodrôty a uhlíkové nanotrubičky

Lineárnu štruktúru ako nanodrôty, nanotrubičky a nanotyčinky je možné získať z rôznych materiálov, napr. kovov, polovodičov alebo uhlíka rôznymi metódami prípravy. Nanotrubičky môžu byť v rôznych modifikáciách (napr. jedno- alebo viacvalcové, plnené alebo povrchovo modifikované). Uhlíkové nanotrubičky majú uplatnenie v nanoelektronike, ale aj ako plnivá do nanokompozitných materiálov so špeciálnymi vlastnosťami.

Nanotrubičky charakterizované ako „najdôležitejší materiál v nanotechnológii dnes" sú novým materiálom s pozoruhodnou pevnosťou v ťahu. Materiály založené na nanotrubičkách sa stávajú 50–100 krát pevnejšie ako oceľ pri 1/6 hmotnosti.

Nanovrstvy

Nanovrstvy sú jednou z najdôležitejších tém v oblasti nanotechnológií. Pomocou povrchov a vrstiev z nanoaditív možno dosiahnuť širokú funkcionalizáciu a nové fyzikálne vlastnosti, napr. magnetoelektronické alebo optické.

Nanopóry

Špeciálny záujem priemyslu je o materiály s definovanou veľkosťou pórov v nanorozmeroch vďaka ich vynikajúcim vlastnostiam, ako sú termická izolácia, kontrola delenia a uvoľnenia materiálov, a ich schopnosť aplikácie ako plnív pre chémiu a katalýzu. Príkladom nanopórov je aerogél.

3. Štruktúra a vlastnosti nanokompozitných materiálov

3.1. Príprava nanokompozitných materiálov

Štruktúra nanokompozitných polymérnych materiálov závisí od podmienok ich prípravy. Rozdielne podmienky prípravy umožňujú prípravu plnených nanokompozitov, ktoré je možné rozdeliť do dvoch skupín: interkalované a exfoliované.

Interkalované nanokompozity vznikajú, keď sa polymérne reťazce včleňujú do štruktúry plniva, výsledkom čoho je zväčšenie medzivrstvovej vzdialenosti nanoaditív. Vloženie polymérnych reťazcov medzi vrstvy silikátu predstavuje vznik pravidelne kryštalicky usporiadaných oblastí v nanorozmeroch bez ohľadu na pomer polymér – íl, [2].

Exfoliované nanokompozity vznikajú individuálnym rozdispergovaním nanoplniva v polymérnej matrici, v ktorej priemerná vzdialenosť medzi oddelenými vrstvami závisí od množstva plniva, [3]. K exfoliácii dochádza len nad kritickou vzdialenosťou galérií. Exfoliácia silikátov je daná hlavne organofilnosťou a štruktúrou galérií nanoplniva, ale napriek tomu vlastnosti kompozitov sú určené najmä medzifázovými interakciami medzi zložkami systému, [4].

V závislosti od rozdielnych podmienok prípravy nanokompozitných polymérnych materiálov môže vzniknúť aj tretí typ nanokompozitov, tzv. *flokulované – vločkované nanokompozity* (obr. 8). Tie sú charakteristické flokuláciou interkalovaných a poskladaných vrstiev do určitých rozmerov, vplyvom interakcií hydroxylových skupín silikátových vrstiev, [2].

Postupy prípravy takýchto materiálov zahŕňajú hlavne prípravu interkalovaných polymérov, ktoré je možné rozdeliť na tri hlavné časti podľa počiatočných materiálov a spracovania:

1. Interkalácia polyméru alebo pred-polyméru z roztoku
   Tento spôsob prípravy je založený na rozpustnosti polyméru alebo pred-polyméru v rozpúšťadle, v ktorom silikát napučiava. Vrstevnatý silikát najprv napučí v rozpúšťadle, ako je voda, chloroform alebo toluén a po odstránení rozpúšťadla vznikne interkalovaná štruktúra, ktorá vedie k vzniku nanokompozitu.
2. „In situ" interkalačná polymerizácia
   Pri tejto metóde vrstevnatý silikát napučiava v kvapalnom monoméri alebo v roztoku monoméru a následná syntéza polyméru sa uskutočňuje už medzi interkalovanými vrstvami nanoaditíva. Polymerizácia môže byť iniciovaná buď teplom (zahrievaním), radiáciou, difúziou vhodného iniciátora alebo organickým iniciátorom.
3. Interkalácia tavením
   Metóda zahŕňa zahrievania staticky alebo pod napätím zmesi polyméru a organicky modifikovaných vrstevnatých silikátov (OMLS) nad bodom mäknutia polyméru. Táto metóda má oproti predošlým dvom metódam veľké výhody. Nepoužívajú sa organické rozpúšťadlá, čím sa chráni životné prostredie a je kompatibilná so súčasným priemyselným procesom, tak ako extrúzia alebo vstrekovanie plastických hmôt. Interkalácia tavenín umožňuje používať polyméry, ktoré neboli vhodné na interkaláciu v roztoku alebo pri „in situ" polymerizácii.

3.2. Hodnotenie štruktúry

Štruktúru a vlastnosti vrstevnatých silikátových nanokompozitov je možné hodnotiť pomocou viacerých metód, ako sú röntgenografické merania (WAXS, SAXS), transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), dynamicko-mechanická analýza (DMTA) a pod., [4].

Transmisná elektrónová mikroskopia

TEM ako jedna z mála metód umožňuje získať informácie o štruktúre nanokompozitov, o delaminácii a distribúcii silikátových vrstiev v matrici, [5, 6].

Ďalej merania TEM umožňujú určiť dĺžku $L_č$ a hrúbku

$d_č$ dispergovaných častíc nanoplniva a korelačnú dĺžku $\xi_č$ medzi dispergovanými vrstvami. Koherentné usporiadanie naskladaných vrstiev silno závisí od obsahu plniva.

Difrakčné metódy

Štruktúra silikátov veľmi ovplyvňuje proces prípravy ako aj výsledné vlastnosti nanokompozitov. Hodnotenie štruktúry nanoaditív a morfológie nanokompozitných polymérnych materiálov (vlákien) je možné analyzovať pomocou širokouhlovej (WAXS) a malouhlovej (SAXS) difrakcie rtg. žiarenia.

Existencia a intenzita píkov charakterizuje vznik exfoliovanej alebo interkalovanej štruktúry nanokompozitu. Na základe zníženia intenzity WAXS píkov (alebo úplného zmiznutia píkov) sa usudzuje, že silikáty sú čiastočne alebo úplne exfoliované, [4, 5]. Rozptylový pík hovorí o interkalácii silikátu, [7–10]. Avšak, málokedy je pozorovaný viac ako jeden rozptylový pík v malouhlovej 2θ oblasti WAXS charakteristický pre silikáty. Niektorí autori ignorujú druhý alebo tretí pík, vyskytujúci sa pri vyšších uhloch 2θ, [9, 11, 12], niektorí ho len spomenú, [13], zatiaľ čo iní sa snažia vysvetliť existenciu ďalších píkov a priraďujú ich štruktúre silikátu a následne nanokompozitu, [14, 15]. Dva splývavé píky nachádzajúce sa pri sebe vysvetľujú čiastočnú interkaláciu, [15], kým rozdelené píky o malej intenzite sa vysvetľujú interferenciou vychádzajúcou z korelácie vrstva – vrstva. V prípade interferencie sa píky objavujú pri uhloch zodpovedajúcich pomeru d/n zjavných vzdialeností galérií, kde d je skutočná vzdialenosť galérií a n je počet píkov interferencie. Vzdialenosť galérií niekedy klesá, čo sa vysvetľuje zrútením vrstiev. Dôkazy však chýbajú. Veľa poznatkov z použitia difrakčných metód na hodnotenie ich štruktúry si odporuje v prípade tvrdenia, že štruktúra silikátových galérií má rozhodný vplyv na morfológiu kompozitov a ich vlastnosti, [4].

Pomocou metódy malouhlovej difrakcie (SAXS) sa dá zistiť dĺžka periódy L_{lam} a priemerná hrúbka d_{lam} lamely polymérneho reťazca ako aj invariant Q_{SAXS}. Objemový podiel kryštalickej fázy Φ_c určený z Q_{SAXS} sa zhoduje s hodnotou β získanou pomocou analýzy modulovaného DSC (TMDSC). Kryštalický podiel nanokompozitov je ovplyvňovaný teplotou. Po kryštalizácii sú lamely polyméru obklopené dispergovanými časticami, čo svedčí o tom, že častice nanoplniva sa nenachádzajú vo vnútorných priestoroch lamiel. Fragmenty lamiel môžu byť usporiadané paralelne k povrchom silikátových vrstiev.

S rastúcim obsahom nanoplniva reťazce PP-MA sú interkalované medzi vrstvy nanoplniva, čo je sprevádzané skladaním (tvorbou) individuálnych silikátových vrstiev. Po kryštalizácii, d_{lam} a L_{lam} polymérnych reťazcov majú podobné rozmery ako $d_č$ a $\xi_č$ nanoplniva. Naviac parametre lamely vykazujú skoro rovnaké hodnoty ako nanoplnivo a sú závislé od obsahu plniva. Kvôli úzkemu priestoru obklopeného dispergovanými časticami a interkaláciou reťazcov PP do vrstiev silikátu vzniká γ fáza s prídavkom nanoplniva.

Termické metódy – DSC

PP je semikryštalický polymér a môže kryštalizovať v rôznych modifikáciách – α ,β a γ. Monoklinická α-modifikácia je najstabilnejšia a iné typy modifikácií môžu za vhodných podmienok prekryštalizovať na stabilnú α-formu. β-modifikácia vzniká s menšou pravdepodobnosťou ako α-modifikácia. Vlastnosti rozdielnych modifikácií závisia od mnohých faktorov, ako je termické spracovanie, hustota, nečistoty atď.

$CaCO_3$ je dobré nukleačné činidlo, ktoré podporuje tvorbu β-modifikácie v nanokompozitoch na úkor tvorby α-modifikácie bez zmeny kryštalinity, [16, 17]. Predpokladá sa, že pri obsahu častíc okolo 4–6 % obj. $CaCO_3$ vzniká prevažne β-modifikácia. Preferovaním β-modifikácie pri príprave nanokompozitov pevnosť PP so zvýšením obsahu plniva stúpa. Zároveň rastie počet kryštálov β-modifikácie a zmenšuje sa ich veľkosť, čím vzniká homogénnejšia štruktúra nanokompozitu.

Bol skúmaný vplyv rôznych plnív (magnetit (Fe_3O_4), barit ($BaSO_4$), meď, íl, sklenné vlákna a železitan stronnatý ($SrFe_{12}O_{19}$)) o rôznych rozmeroch na termické vlastnosti PP kompozitov, [18]. Ich správanie pri chladení závisí od zoskupenia plniva počas vstrekovania taveniny a prepojenia častíc plniva. Premena termických transportných vlastností kompozitov vplyvom plniva umožňuje optimalizovať taviaci proces a prispôsobiť ich tepelne tokovým vlastnostiam. Okrem toho, vlastnosti silného anizotropného termického transportu polypropylénu plneného ílom dovoľujú navrhnúť kompozity s vopred definovaným maximom tepelnej kapacity pre transport tepla v preferovanom smere, [19].

Hydroxid hlinitý má vyšší nukleačný efekt ako hydroxid horečnatý, ktorý môže byť vysvetlený podobnosťou Bravaisovej mriežky $Al(OH)_3$ minerálov a kryštalitov α-modifikácie PP. Úprava povrchu častíc $Mg(OH)_2$ redukuje ich nukleačnú aktivitu, chráni povrch častíc od priameho styku s reťazcami PP a spôsobuje tzv. mazací efekt pre PP v roztavenom stave, [20]. Rong a spol. uvádza, že SiO_2 zlepšuje nukleačný efekt na kryštalizáciu PP matrice, avšak neovplyvňuje celkovú kryštalinitu PP. Modifikované silikátové častice zvyšujú a nemodifikované znižujú kryštalizačnú rýchlosť PA6 matrice.

Ďalej bol sledovaný vplyv obsahu silikátov (1–10% hm.) na kinetiku kryštalizácie PP nanokompozitov pri izotermických a neizotermických podmienkach. Hodnotenie rýchlosti rastu sferolytov bolo použité na získanie údajov o voľných energiách tvorby špecifického merného povrchu sferolytov PP v čistom PP a vo všetkých nanokompozitoch. Boli získané parametre Avramiho a Ozawa rovníc spolu s kombinovanými Avrami-Ozawa metódami a bola sledovaná nukleačná aktivita nanočastíc na kryštalizáciu polymérnej matrice. Nakoniec bola vypočítaná efektívna energetická bariéra

neizotermickej kryštalizácie ako funkcia relatívneho stupňa kryštalizácie.

Rýchlosť izotermickej kryštalizácie PP nanokompozitov so silikátmi pri izotermických podmienkach stúpa so stúpajúcim obsahom plniva až do obsahu 7,5%hm a mení sa so stupňom konverzie. Prítomnosť plniva mení efektívnu energetickú bariéru. Nukleačná účinnosť silikátových nanočastíc rastie s rastúcim obsahom plniva až do 7,5% hm.

3.3. Mechanické vlastnosti

Použitie anorganických plnív je bežným spôsobom zlepšovania mechanických vlastností termoplastov ako je tvrdosť, húževnatosť, tuhosť a modul pružnosti. Vplyv plniva na mechanické a iné vlastnosti kompozitov závisí najmä od ich tvaru, veľkosti častíc, veľkosti agregátov, povrchových charakteristík a stupňa disperzie. Mechanické vlastnosti kompozitov plnených bežnými plnivami (veľkosť v mikrometroch) sú vo všeobecnosti nižšie ako vlastnosti kompozitov plnených nanočasticami toho istého plniva. Použitím konvenčných častíc (v mikro oblasti) sa nedosahujú fyzikálne vlastnosti ako je povrchová hladkosť a bariérové vlastnosti.

Ďalšou dôležitou príčinou štúdia nanokompozitných plnených materiálov sú deformačné mechanizmy, ktoré sú rozdielne pre nanokompozity v porovnaní s deformačnými mechanizmami kompozitov s plnivami o mikrorozmeroch. Pevné častice odolávajú tvorbe trhlín, primárne trhliny sa ohýbajú medzi časticami. Avšak, ak je veľkosť častíc menšia ako 50 nm, aplikácia ohybového mechanizmu je otázna, pretože tak malé častice nie sú schopné odolávať šíreniu trhlín. Preto je potrebný iný mechanizmus na vysvetlenie vplyvu spevnenia pozorovaného u nanokompozitov, [16].

Deformačné mechanizmy sú opísané pomocou dominantného ťahového mechanizmu. Anorganické častice spôsobujú napätie v polymérnej matrici. Pri relatívne nízkom obsahu plniva sa v polymérnej matrici vytvárajú trhliny okolo pevných častíc a v medzifáze polymér – plnivo nastáva trhanie väzieb a kavitácia. Po roztrhnutí väzieb sa uvoľňuje priestorové napätie a väzby v polymérnej matrici medzi susednými pevnými časticami sa správajú ako by boli pod rovinným napätím. Šmykový mechanizmus sa vyskytuje skôr pod napätím ako pri náraze. Plastická deformácia môže rozptýliť veľké množstvo energie a následne zlepšiť lomovú húževnatosť. Pozoruhodné je, že polymérne matrice úspešne spevneného systému sú často kryštalické polyméry. Preto je potrebné poznamenať, že kryštalická štruktúra polymérnej matrice má kritickú úlohu v spevňovaní nanokompozitov. Včlenenie plniva a medzivrstva polymér–plnivo do istej miery mení kryštalickú štruktúru polymérnej matrice. V polymérnej matrici sa zníži hranica prieťažnosti a zabráni sa vytváraniu veľkých trhlín. To spôsobuje zvýšenie pevnosti, [21].

Veľká pozornosť sa venuje vplyvu morfologických parametrov na mechanické vlastnosti polymérov, zvlášť u PP. Hlavným problémom pri zisťovaní vplyvu rôznych štruktúrnych parametrov na morfológiu je zachovanie ostatných konštantných parametrov. Morfologické vlastnosti semikryštalických polymérov, ako sú stupeň kryštalinity, veľkosť sferolytov a hrúbka kryštálov, sú ovplyvňované ich chemickou štruktúrou (flexibilita reťazcov, takticita, krátke bočné vetvenie, dlhé bočné vetvenie a distribúcia dĺžky reťazcov). Morfológia kryštálov je tiež závislá na termomechanickom spracovaní a príprave.

Izotaktický PP kryštalizuje, ako už bolo spomenuté vyššie, vo viacerých kryštalických modifikáciách α, β a γ, [22]. Ich množstvo určuje teplota kryštalizácie a rýchlosť chladenia, čím sa mení nukleácia a rýchlosť rastu kryštalitov rôznych modifikácií, [22–25]. Pre β-modifikáciu je charakteristická vyššia húževnatosť a ťažnosť a pre α-modifikáciu menšia tuhosť. Avšak, ak sa nepoužijú špeciálne nukleačné činidlá na tvorbu β-modifikácie, tvorba β-modifikácie je nízka a sprevádzaná vznikom α-modifikácie. Mechanické vlastnosti PP sa prezentujú ako funkcia koncentrácie β-modifikácie pri konštantných parametroch ako kryštalinita a veľkosť sférolytov. Príprava takýchto systémov je možná pri izotermickej kryštalizácii v oblasti teplôt pre rýchlejšiu kryštalizáciu β-modifikácie. Bol sledovaný kombinovaný vplyv tuhých nanočastíc $CaCO_3$ modifikovaných nukleačným činidlom podporujúcim kryštalizáciu β-modifikácie PP a vzniknutých kryštalitov β-modifikácie na celkovú kryštalizáciu PP, [17]. $CaCO_3$ v PP pôsobí ako typické nukleačné činidlo a spôsobuje zvýšenie rýchlosti kryštalizácie a znižuje veľkosť tvoriacich sa kryštalitov. Ďalej boli sledované typy spojovacích činidiel, ich hmotnostné percento, tvar, veľkosť a povrchové vlastnosti, [22].

Hlavným úspechom súčasných výskumov nanokompozitov plnených $CaCO_3$ je prezentácia fyzikálnych modelov na objasnenie úlohy $CaCO_3$ na deformáciu a mechanizmy pretrhnutia cez ťahové 3- a 4-bodové ohybové mechanizmy, [22]. Porovnáva sa lomová húževnatosť PP/$CaCO_3$ polymérnych kompozitov s opracovaným a neopracovaným plnivom, [23]. Zistilo sa, že lomová húževnatosť mierne stúpa pri povrchovo – upravenom plnive ($CaCO_3$). V porovnaní s čistým PP stúpla lomová húževnatosť o 20% pri obsahu plniva 10%. Obsah plniva vyšší ako 10% už znižuje lomovú húževnatosť, [16, 24–26].

Boli sledované vplyvy vonkajšieho prostredia a prirodzenej degradácie na mechanické a morfologické vlastnosti nanokompozitov modifikovaných sľudou, $CaCO_3$ a plnivom (kyselina stearová, titanové činidlo Lica-12). Všetky nanokompozity obsahovali 30% plniva a boli podrobené degradácii (vonkajšiemu prostrediu) po dobu 2–6 mesiacov. Kompozity plnené hybridnými plnivami degradovali veľmi pomaly a zachovali si výborné mechanické vlastnosti, ako je pevnosť v ťahu a v ohybe, ťažnosť a tuhosť degradovaných hybridných kompozitov a pod., [27].

Ďalej bol študovaný aj vplyv medzifázových interakcií na mechanické správanie sa kompozitov PP plnených síranom bárnatým. PP je možné spevniť aj špeciálne upraveným $BaSO_4$. Nukleačný efekt plniva $BaSO_4$ v polypropyléne sa zvýši pridaním polypropylénu očkovaného maleín anhydridom (PP-g-MA), [21]. V ďalšej práci bol ako plnivo do PP použitý veľmi jemný SiO_2 s veľkosťou častíc 7 nm, [28, 29]. Pevnosť v ťahu nanokompozitu s obsahom 0,65 obj. % plniva bola vyššia o 18 % v porovnaní s čistým PP.

Publikovaný príspevok vznikol za finančnej podpory projektov APVV-20-011404 a VEGA 12475/05

4. Literatúra

[1] http://azonano.com/details.asp?ArticleID=1073.

[2] Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.* Progress in Polymer Science, 2003, 28(11), p. 1539-1641

[3] Ujhelyiová, A., Bolhová, E., *Morfologická štruktúra a mechanickofyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov.* Vlákna a textil, 2003, 10(3), p. 138–143

[4] Pozsgay, A., et al., *Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties.* European Polymer Journal, 2004, 40(1), p. 27–36

[5] Nam, P.H., et al., *A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites.* Polymer, 2001, 42(23), p. 9633–9640

[6] Reichert P., N.H., Klinke S., Brandsch R., Thomann R., Mülhaupt R., Macromol Mater Eng 275 (1), 8–17 (2000), Macromol Mater Eng, 2000, 275(1), p. 8–17

[7] Liu, X. and Q. Wu, *PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation.* Polymer, 2001, 42(25), p. 10013–10019

[8] Kawasumi M., H.N., Kato M, Usuki A,Okada A, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids.* Macromolecules, 1997, 30(20), p. 6333–8

[9] Wang H., Z.C., Elkovich M., Lee LJ. , Koelling KW., *Processing and properties of polymeric nano-composites.* Polym Engng Sci, 2001, 41(11), p. 2036–46

[10] Tseng C.R., W.J., Lee HY., Chang FC., *Preparation and crystallization behavior of syndiaotactic polystyrene-clay nanocomposites.* Polymer, 2001, 42(25), p. 10063–70

[11] Kato M., U.A., Okada A., *Synthesis of polypropylene oligomer –clay intercalation compounds.* J. Appl. Polym. Sci., 1997, 66(9), p. 1781–5

[12] Usuki A., K.M., Kojima Y., Okada A., Karauchi T., Kamigoto O., *Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega-amino acids by epsilon-caprolactam.* J Mater Res, 1993, 8(5), p. 1174–8

[13] Hambir S. Bulakh N., R.P., Kalgaonkar R., Jog JP., *PP/clay nanocomposite: a study of crystallization and dynamic mechanical behavior.* J Polym Sci, 2001, 39(4), p. 446–50

[14] Alexandre Michael and D. Philippe, *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

[15] Vaia RA., J.K., Kramer EJ., Giannelis EP., *Kinetics of polymer melt intercalation.* Macromolecules, 1995, 25(24), p. 8080–5

[16] Chan, C.-M., et al., *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites.* Polymer, 2002, 43(10), p. 2981–2992

[17] Labour, T., et al., *Influence of the [beta] crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and $CaCO_3$-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation.* Polymer, 2001, 42(16), p. 7127–7135

[18] Weidenfeller, B., M. Hofer, and F.R. Schilling, *Cooling behaviour of particle filled polypropylene during injection moulding process.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(3) p. 345–351

[19] Perez J., E.S., Tatibouet J.,, Phys. Stat. Sol.(a), 1990, 121, p. 129

[20] Velasco, J.I., et al., *The effect of filler type, morphology and coating on the anisotropy and microstructure heterogeneity of injection-moulded discs of polypropylene filled with aluminium and magnesium hydroxides. Part 2. Thermal and dynamic mechanical properties.* Polymer, 2002, 43(25) p. 6813–6819

[21] Wang, K., et al., *Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(12) p. 1199–1205

[22] Zebarjad, S.M., M. Tahani, and S. A. Sajjadi, *Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene.* Journal of Materials Processing Technology, 2004, 155–156, p. 1459–1464

[23] Levita G., M.A., Lazzeri A., Polym Engng Sci, 1989, 19:39

[24] Pukánszky B., *Polypropylene : Structure, blends and composites.* 1995.

[25] Baker RA, K.L., Kummer PE, *Handbook of fillers for plastics.* 2nd ed. 1987, New York: Van Nostrand Reinhold.

[26] Thio YS, A. A., Cohen RE,Weinberg M., Polymer, 2002, 43:3661

[27] Leong, Y. W., et al., *Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment.* Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(3) p. 411–422

[28] Rong, M. Z., et al., *Improvement of tensile properties of nano-SiO2/PP composites in relation to percolation mechanism.* Polymer, 2001, 42(7) p. 3301–3304

[29] Rong, M. Z., et al., *Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites.* Polymer, 2001, 42(1) p. 167–183

Received: April 2006

PRÍPRAVA POLYMÉRNYCH TENZIDOV Z HYDROXYETYLCELULÓZY

Miníková S., Sroková I., Ebringerová A.*

Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka, Fakulta priemyselných technológií, Katedra textilu a odevníctva, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika, e-mail: minikova@fpt.tnuni.sk, srokova@fpt.tnuni.sk

**Chemický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: chemebri@savba.sk*

1. Úvod

Polysacharidy rastlinného pôvodu patria medzi obnoviteľné suroviny, ktoré sa v súčasnosti považujú za strategické zdroje pre rozvoj *„zeleného priemyslu"*. Pozornosť sa sústreďuje najmä na priemyselne najviac produkované polysacharidy – celulózu, škrob a ich deriváty, ktoré môžu vážne súperiť so syntetickými polymérmi na báze ropných produktov a tak prispieť k riešeniu enviromentálnych problémov. V ostatnom období narastá záujem o tzv. *„funkčné biopolyméry"* z polysacharidov v súvislosti s pokrokmi dosiahnutými v oblasti ich cielenej modifikácie na deriváty s unikátnymi chemickými, fyzikálnymi a biologicky aktívnymi vlastnosťami. Nové funkčné biopolyméry je možné získať z obnoviteľných surovín, z rôznych odpadov pri spracovaní poľnohospodárskych rastlín, ako i z biotechnológií využívajúc klasické alebo nekonvenčné postupy ich modifikácie. Na prípravu funkčných biopolymérov z polysacharidov sa využíva najmä celulóza a jej deriváty (HEC, CMC, HPC, nitrocelulóza, metylcelulóza) a iné komerčné typy polysacharidov, škrob a rôzne druhy xylánov (nekomerčné polysacharidy). Príprava nových funkčných polymérov si vyžaduje systematický výskum, neustále získavanie nových poznatkov o vzťahoch medzi štruktúrou derivátov a ich funkčnými vlastnosťami.

V literatúre sa mnoho autorov zaoberá práve problematikou chemických modifikácií prírodných biopolymérov (celulózy a jej derivátov, hemicelulózy a rôznych druhov škrobu a xylánov), ktoré chemickou modifikáciou nadobúdajú vlastnosti predurčujúce ich k tomu, aby sa stali tzv. *„chemickými špecialitami"*. Autori v súčasnosti svoju pozornosť zameriavajú najmä na využitie nových metód, modifikátorov, rozpúšťacích systémov resp. na bezrozpúšťadlové tzv. *„solvent-free"* metódy. Snahou je tiež nahradiť metódu esterifikácie označovanú ako konvenčnú (klasickú) nekonvenčnými a tak odstrániť problém vznikajúceho halogénovodíka. Medzi nekonvenčné metódy esterifikácie patria reakcie so zmiešanými anhydridmi z vyšších mastných kyselín a acetanhydridu pripravenými *„in situ"*, transesterifikácia s metyl- alebo vinylestermi vyšších mastných kyselín (metyllaurátom a metylesterom repkového oleja, vinyllaurátom), bezrozpúšťadlové tzv. *„solvent-free"* metódy a modifikácie za účinku mikrovlnného žiarenia resp. ultrazvuku.

Hydroxyetylcelulóza (HEC) je vodorozpustný, modifikovaný semisyntetický polymér, neiónový éter, ktorý podobne ako celulóza a iné polysacharidy môže zavedením vhodných substituentov viesť k príprave nových funkčných derivátov, ktoré môžu byť využité ako povrchovo-aktívne látky (biosurfaktanty), kvapalnokryštalické polyméry (L-C polyméry), nosiče pre imobilizáciu enzýmov, biomembrány v medicíne, sorbenty pre kvapalinovú chromatografiu (HPLC), aditíva do syntetických polymérov (kompozitov) a iné.

2. Hydroxyetylcelulóza (HEC)

O-(2-hydroxyetyl) celulóza (HEC) je oxyetylovaný derivát celulózy a pripravuje sa reakciou etylénoxidu s celulózou v prítomnosti kyslých alebo alkalických katalyzátorov.

HEC obsahuje tri hydroxyskupiny na glukopyranózovej jednotke s rozdielnou reaktivitou, ktorá vplýva na kinetiku priebehu reakcie. Oxyetylácia prebieha prednostne na uhlíku C_6, v menšej miere aj na C_2 a C_3 ($C_6 : C_2 : C_3 \Rightarrow 10 : 3 : 1$).

HEC, ktorá má molárnu substitúciu väčšiu ako 1,6 je dobre rozpustná v studenej aj v horúcej vode, [1]. Doba potrebná na úplné rozpustenie závisí od stupňa agregácie. Nízkoviskózne typy sú rozpustnejšie ako viskózne. Viskozita roztokov HEC sa mení s teplotou. Pri zvyšovaní teploty viskozita klesá a pri znižovaní stúpa. Tento proces je vratný. Viskozita vodných roztokov HEC rastie s koncentráciou. Rýchlosť rastu nie je lineárna závislosť, ale diferencuje sa podľa relatívnej molekulovej hmotnosti. K zmene viskozity HEC dochádza v rozsahu pH 2–12. Roztoky HEC vykazujú najväčšiu stabilitu viskozity v rozsahu pH 6,5–8. Výsledkom kyslo katalyzovanej hydrolýzy pod pH 3 je strata viskozity roztokov. Pri veľmi vysokom pH sa vyskytuje alkalická oxidácia, ktorá je urýchlená teplom a svetlom. HEC sa vyznačuje dobrou znášanlivosťou s elektrolytmi a výbornou s organickými rozpúšťadlami. Z organických rozpúšťadiel sa pre HEC doporučujú dimetylformamid, dietylacetamid a N-acetyletanolamín, [2].

Anhydroglukózová jednotka polysacharidov, teda aj hydroxyetylcelulózy má tri voľné hydroxylové skupiny. Na uhlíku v polohe 6 je to primárna oxyetylovaná a na uhlíkoch v polohe 2, 3 sú to sekundárne hydroxy-

lové skupiny. Primárne alkoholy sú vo všeobecnosti reaktívnejšie, avšak reaktivita vždy závisí od konkrétnej štruktúry polysacharidu. HEC podobne ako celulózová makromolekula poskytuje mnohé reakcie ako napr. substitúcia vodíkov v hydroxylových skupinách (esterifikácia a éterifikácia), selektívna oxidácia hydroxylových skupín anhydroglukopyranózového kruhu, prípadne odbúravanie celulózového reťazca, nukleofilná substitúcia hydroxylových skupín, reakcia radikálovej adície a iné. Veľmi závažné sú aj reakcie uskutočňujúce sa na hydroxyetylcelulózovej makromolekule účinkom kyslého a zásaditého prostredia a vzdušného kyslíka, pri ktorých sa makromolekula degraduje.

Hydroxyetylcelulóza v dôsledku dobrej rozpustnosti v studenej a teplej vode, hydroxylovým skupinám a viskozite plní funkciu ochranného koloidu tým, že na povrchu hydrofóbnych častíc špiny vytvára kombinovanú adsorpčnú vrstvu, ktorá bráni aglomerácii a splývaniu dispergovaných častíc, [3].

HEC si vďaka svojim vlastnostiam našla široké uplatnenie v lekárstve, vo farmácii, vo vláknarskom a textilnom priemysle, v papierenskom priemysle, v chémii polymérov, v potravinárskom priemysle, v kozmetike, ale i v iných oblastiach. Celulózové étery sa veľa rokov používajú ako zahusťovadlá pre textilné a papierenské tlačiarenské pasty. Rozpustnosť HEC vo vode uľahčuje jej odstránenie po tlači, pri úprave viskozity zošľachťovacích kompozícií (napr. na úpravu rubovej strany kobercov). HEC, ktorá je dobre rozpustná v alkáliách sa používa v textilnom priemysle ako šlichta, zlepšuje ohmat u netkaných výrobkov, lepšie viaže pigment a zlepšuje príjem farbiva.

Vlákna vyrobené z HEC vykazovali vysokú zrážavosť, hydrofilnosť, nízku špecifickú pevnosť, malú odolnosť v alkalickom prostredí. Ich uplatnenie sa predpokladalo pri výrobe chemických usní na báze netkaných textílií. HEC vlákna pre textilné účely je potrebné modifikovať, povrchovo sieťovať dimetylmočovinou alebo formaldehydom počas tvorby samotného vlákna. Zvýši sa odolnosť voči alkalickým roztokom, pevnosť a zlepší sa nekrčivosť. V súčasnosti sa vlákna z HEC nevyrábajú, [4].

3. Nové postupy prípravy derivátov z polysacharidov

V súčasnosti sa venuje veľká pozornosť hlavne esterifikáciám polysacharidov s využitím bezrozpúšťadlového *„solvent-free"* postupu a mikrovlnného ohrevu resp. s využitím ultrazvuku. Znalosti z oblasti modifikácií celulózy a škrobu je možné využiť pri modifikáciách ďalších polysacharidov, nakoľko základná stavebná jednotka týchto látok je veľmi podobná.

3. 1 Systém *„solvent-free"*

Autori Girardeau a kol., [5], pokračujúc v trende nahradzovania drahých, organických a pomerne toxických rozpúšťadiel, uvádzajú nové postupy a prípravu esterov – laurátov celulózy a amylózy - transesterifikáciou metyllaurátom alebo metylestermi rastlinných olejov bez použitia organických rozpúšťadiel tzv. *„solvent-free"* metódu. Transesterifikácia celulózy a amylózy s mastnými kyselinami prebiehala v uvedenom systéme v nadbytku esteru mastnej kyseliny. Emulgácia mastného reaktantu vo vode zabezpečuje úzky kontakt medzi mastným reaktantom a polysacharidom. Zmes pozostávajúca z polysacharidu (celulózy alebo amylózy), vody, mydla alebo octanu sodného vo funkcii emulgátora a metyllaurátu sa pripravila v homogenizátore. Samotná transesterifikácia prebiehala pri teplote 190–195 °C v priebehu 2–6 hodín po odparení vody pri 130 °C.

Pri reakcii amylózy s metyllaurátom alebo s metylestermi rastlinných olejov (palmový, slnečnicový, ľanový, repkový) sa ako emulgátor použil laurát alebo acetát draselný a stearát sodný. Pripravil sa laurát amylózy s DS – 0,61 v 52 % výťažku.

Pred samotnou transesterifikáciou sa celulóza – vysokokryštalický polymér – podrobila namáčaniu vo vode, premývaniu etanolom a nakoniec mastným reagentom a takto spracovaná celulóza reagovala s metyllaurátom a acetátom sodným ako emulgátorom pri 195 °C v pribehu 6 hodín. Vzniknutý laurát celulózy mal DS – 0,18 a výťažok 82 %. Obidva pripravené estery vykazovali hydrofóbny charakter, [5].

3. 2 Modifikácie polysacharidov vplyvom mikrovlnného žiarenia a ultrazvuku

V poslednom desaťročí sa v oblasti organických syntéz, ale i v polymérnej chémii preferujú stereoselektívne metódy a hľadajú sa efektívne postupy poskytujúce vysoké výťažky, minimálne odpady a krátky reakčný čas. Tzv. *„horúcou témou"* súčasnosti je využitie mikrovlnného žiarenia a ultrazvuku pri uvedených reakciách polysacharidov (biopolymérov).

Dva nezávislé kolektívy autorov Gedeye [6] a Giguere, [7] využili v r. 1986 pri syntéze mikrovlny a skoro súčasne publikovali prvé práce, ktoré opisujú cielené využitie mikrovlnného žiarenia v organickej syntéze. Experimenty realizovali v obyčajných mikrovlnných rúrach využívaných v domácnostiach, pracujúcich pri 2 450 MHz.

Predpokladá sa, že v dôsledku interakcie látky s mikrovlnným žiarením dochádza k veľmi rýchlemu zohriatiu reakčného prostredia, ale i k jeho prehriatiu, čoho dôsledkom je zvýšenie rýchlosti reakcie. Abramovitch a kol., [8] dokazujú, že ak je mikrovlnné žiarenie absorbované rozpúšťadlom (nie substrátom), tak spôsobuje iba malé zrýchlenie reakcie. Ak toto žiarenie absorbuje substrát alebo katalyzátor, pozorujeme veľmi výrazné zrýchlenie reakcie.

V Krakowe, na Katedre chémie a technológie polymérov, Krakowskej technologickej univerzity, pracuje pod vedením K. Pielichowského skupina výskumníkov

práve na využití mikrovlnného žiarenia v polymérnej chémii, [9].

Homogénnou esterifikáciou celulózy vplyvom mikrovlnného žiarenia sa zaoberali autori Satgé a kol., [10]. Skúmali vplyv mikrovlnného žiarenia na priebeh esterifikácie celulózy s dlhým acylovým reťazcom v homogénnom prostredí (DMAc/LiCl) za katalytického účinku 4-DMAP. Autori sledovali tiež vplyv reakčného času na priebeh esterifikácie za účinku mikrovlnného žiarenia. Zistili, že pri výkone žiarenia 300 W sa v priebehu 1 min. dosiahlo maximálne zvýšenie hmotnosti, pričom DS sa nemenil. Vystavením celulózy dlhšiemu pôsobeniu mikrovlnného žiarenia (nad 1 min) dochádza k jej degradácii, [10].

V r. 2004 sa autori Antova a kol., [11] zaoberali štúdiom prípravy stearátu celulózy transesterifikáciou mikrokryštalickej celulózy metylstearátom za katalýzy 4-toluénsulfónovej kyseliny a účinku mikrovlnného žiarenia. Sledovali vplyv rôznych parametrov na stupeň esterifikácie (mólový pomer reaktantov, čas reakcie a sila účinku mikrovlnného žiarenia). Transesterifikácia sa uskutočnila v krátkom čase (v priebehu 3–10 min) pri relatívne nízkej teplote (~90 °C). Stupeň esterifikácie celulózy za použitia mikrovlnného žiarenia bol za rovnakých časových podmienok 3–krát vyšší než stupeň esterifikácie celulózy dosiahnutý obvyklým spôsobom modifikácie a okrem toho sa dosiahlo zníženie stupňa deštrukcie pod 50 %, [11].

Novú metódu esterifikácie mikrokryštalickej celulózy v systéme *„solvent-free"* popisujú autori Gourson a kol., [12] s cieľom získať biodegradabilný plast vplyvom mikrovlnnej energie a prítomnosti bázických katalyzátorov. Mikrokryštalická celulóza môže po chemickej modifikácii poskytnúť nové biodegradabilné materiály, ktoré možno použiť na balenie potravinových produktov. Samotná esterifikácia sa uskutočnila *klasickým ohrevom* i s využitím *mikrovlnnej energie,* sledoval sa vplyv žiarenia na priemernú rýchlosť esterifikácie v prítomnosti rozpúšťadiel alebo bez nich, hľadali sa výhody a porovnával sa konvenčný a nekonvenčný spôsob ohrevu. Autori touto metódou pripravili biodegradabilné plasty za miernych reakčných podmienok. Mikrovlnný ohrev je sľubná metóda pre syntézu esterov celulózy v miernych podmienkach, ktorá často nevyžaduje prítomnosť rozpúšťadla a poskytuje skrátenie reakčného času z hodín na minúty, [12].

Ultrazvuk, ktorého použitie sa v oblasti chémie nazýva tiež *sonochémia*, má svoje využitie v rôznych oblastiach. Môže sa využívať, či už pri organickej syntéze alebo v poslednom období v polymérnej chémii, v oblasti životného prostredia i v ďalších oblastiach. Ultrazvuk našiel svoje uplatnenie v procese spracovania rastlinných materiálov a výhodne sa využíva pri izolácii rôznych druhov polysacharidov. Jeho vplyvom často dochádza k zníženiu molekulovej hmotnosti, teda k degradácii polysacharidu.

Štúdiou urýchlenia esterifikácie žlčových kyselín ultrazvukom sa zaoberali autori Grönroos a kol., [13]. V tejto štúdii ultrazvuk urýchlil esterifikačné reakcie modelových zlúčenín a žlčových kyselín. Pri modelovej reakcii kyseliny octovej s cyklohexanolom došlo vplyvom nadzvukovej radiácie k zvýšeniu reakčného pomeru, faktor od 1,5 do 2 pri frekvencii nadzvukovej radiácie 20–40 kHz, 200 W a za chladenia reakčnej zmesi. Najlepší výsledok, 19-násobné zvýšenie reakčného pomeru, sa získal použitím chloroformu ako rozpúšťadla pri frekvencii ultrazvuku 40 kHz, nominálnej sile 200 W za súčasného chladenia reakčnej zmesi. Počas reakcie za pôsobenia ultrazvuku stúpala teplota reakčnej zmesi a na jej konci dosiahla hodnotu 65 °C. Pri reakcii kyseliny izopentánovej a metanolu sa dosiahlo nižšie zvýšenie reakčného pomeru než pri vyššie uvedenej reakcii, [13].

4. Chemické modifikácie hydroxyetylcelulózy (HEC)

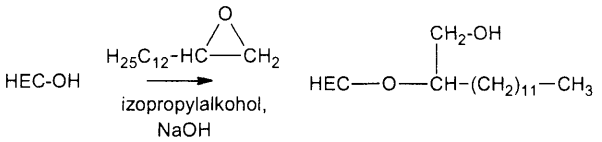
Modifikáciou hydroxyetylcelulózy (HEC) do nízkych DS je možné pripraviť deriváty s vlastnosťami povrchovo – aktívnych látok, tzv. *„polymérne tenzidy".*

4. 1 Éterifikácie HEC

Éterifikáciou HEC sa ako prvé zaoberali Klenkova a Kulakova v r. 1959, [14]. Pripravili butyl- a amylderiváty HEC, ktoré sa nevyznačovali povrchovo-aktívnymi vlastnosťami.

V r. 1962 pripravil Landoll, [15] oxypropyláciou hydroxyetylcelulózy jej alkylétery. Tieto deriváty s nízkym DS vykazovali výborné emulgačné účinky.

Hydroxyalkylétery HEC pripravili i Košík [16], Blažej [17] a Kaszonyi [18] reakciou s vyššími alkylénoxidmi podľa schémy:

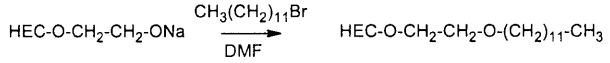


Pripravené deriváty sa vyznačovali emulgačným účinkom, ale stabilita emulzie bola nižšia ako u alkylovaných derivátov. Princíp prípravy alkylderivátov HEC spočíva v jej éterifikácii vhodnými alkylačnými činidlami, napr. alkylhalogenidmi. Ich reaktivita sa znižuje od jodidov cez bromidy k chloridom. Alkylačnými reakciami možno pripraviť deriváty s rôznymi vlastnosťami, vzhľadom na ich rozpustnosť vo vode. Značný vplyv na vlastnosti pripravených éterov má DS, distribúcia substituentov a dĺžka alkylového reťazca, [38].

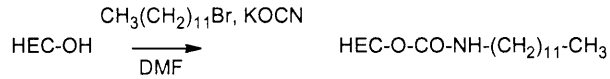
Alkylderiváty HEC s nízkym DS, pripravené modifikáciou s vyšším alkylbromidom s cieľom pripraviť polymérne tenzidy popisuje Blažej [17], Hodul [19] a Antoš [20]. Alkyláciu uskutočnili alkylbromidom (R = C_{12}):

1.) v DMF za katalýzy NaOH

2.) cez sodnú soľ HEC (pripravenú účinkom metylátu sodného) v bezvodom DMF



Dominujúcou vlastnosťou pripravených alkylderivátov HEC je ich výborný emulgačný účinok pre emulzie typu O / V (olej / voda). Do tejto skupiny *„polymérnych tenzidov"* patria aj alkyluretánové deriváty HEC, ktoré pripravil Antoš a kol., [21] reakciou s 1-dodecyl-izokyanátom, založenej na tvorbe 1-dodecylizokyanátu reakciou 1-bróm-dodekánu s KOCN v DMF pri 90 °C:



Pripravené deriváty sa vyznačujú vyššou penivosťou, charakteristickou pre tento typ uretánových polysacharidických tenzidov. Stabilita peny je vyššia ako stabilita hydroxyalkylderivátov. V porovnaní s 1-dodecylderivátmi HEC uvedenými v práci [19], sa nevyznačujú dominantným emulgačným účinkom.

4. 2. Esterifikácie HEC

Esterifikáciu hydroxyetylcelulózy možno uskutočniť viacerými postupmi:

1.) Klasickou metódou – acylchloridmi v zmesi organického rozpúšťadla a pyridínu.
2.) Reakciou so zmiešanými anhydridmi pripravenými *„in situ"* z vyšších mastných kyselín a acetanhydridu.
3.) Transesterifikáciou vinyllaurátom (VILA) v rôznych prostrediach, ako i za účinku mikrovlnného žiarenia.
4.) Transesterifikáciou vinyllaurátom (VILA) a metylestermi vyšších mastných kyselín (MELA, MERO) metódou *„solvent-free"* a za účinku mikrovlnného žiarenia.

4. 2. 1 Modifikácia klasickou metódou

Esterifikáciu HEC s vyššími mastnými kyselinami uvádza v práci [22] Sroková a kol. Hydrofobizáciu HEC autori uskutočnili - *klasickou metódou* - s acylhalogenidmi vyšších mastných kyselín (C_{12}–C_{18}) v prostredí bezvodého DMF za katalytického účinku pyridínu. Pripravili estery HEC s nízkym DS (~0,02) a študovali ich povrchovo – aktívne vlastnosti. Deriváty sa vyznačovali výbornou emulgačnou účinnosťou pre emulzie typu O/V porovnateľnou s komerčným emulgátorom – *Tweenom 20*. Pripravené deriváty HEC možno zaradiť do skupiny tzv. *„bioemulgátorov"*, pretože je predpoklad ich ľahkej biologickej odbúrateľnosti v odpadových vodách v porovnaní s používanými alkylbenzénsulfónanmi. Povrchovo – aktívne látky (PAL) na báze ropných produktov (alkylbenzénsulfónany) sú postupne nahradzované alkylpolyglukozidmi, prípadne hydrofobizovanými oligosacharidmi, ktoré sú lepšie biologicky odbúrateľné a nezaťažujú odpadové vody, [19].

*4. 2. 2 Reakcia so zmiešanými anhydridmi pripravenými **„in situ"***

Prípravou nových nízkosubstituovaných zmiešaných esterov HEC – reakciou zmiešaného anhydridu vyšších mastných kyselín a HEC – sa zaoberali autorky Sroková, Ebringerová [23, 24] a Miníková [25]. Využili metódu známu z modifikácie celulózy so zmiešanými anhydridmi, ako ju uvádza v literatúre [30] Vaca-Garcia a kol. Modifikácia HEC zmiešanými anhydridmi vyšších mastných kyselín pripravených *„in situ"* sa uskutočnila v homogénnom prostredí DMSO (DMF).

Zmiešaný anhydrid sa pripravil zo zmesi kyseliny laurovej, palmitovej, stearovej alebo capryl-eth-6-karboxylovej, anhydridu kyseliny octovej a kyseliny sírovej ako katalyzátora podľa reakčnej schémy:

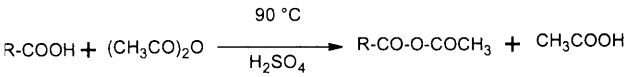
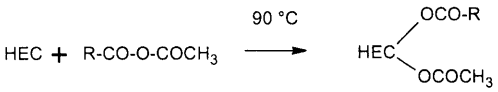


Schéma prípravy zmiešaných esterov HEC:



kde R – alkyl s počtom uhlíkov C_8–C_{17}

Pripravené polymérne tenzidy sa vyznačovali vynikajúcimi emulgačnými a pracími účinkami porovnateľnými s komerčnými štandardmi a efektívnou antiredepozičnou účinnosťou [24].

4. 2. 3. Transesterifikácia HEC vinyllaurátom (VILA) v rôznych prostrediach ako i za účinku mikrovlnného žiarenia

Problematikou hydrofobizácie HEC vinyllaurátom sa vo svojej DP zaoberala Miníková [25]. Autorka uskutočnila transesterifikáciu HEC vinyllaurátom v homogénnom prostredí DMSO (DMF) analogicky ako ju uvádzajú autori Heinze a kol. [26] pri modifikácii celulózy s estermi kyselín v homogénnom prostredí tetrabutylamónium fluoridu (TBAF). Varírovali sa hmotnostné pomery, reakčný čas a teplota.

Pripravené lauráty hydroxyetylcelulózy sa vyznačovali výbornými emulgačnými účinkami ako aj stabilitou emulzií typu O/V, veľmi dobrou penivosťou a výbornou pracou účinnosťou [25]. Výsledky transesterifikácie HEC vinyllaurátom sa prezentovali na konferenciách a publikovali v práci [27].

Na transesterifikáciu HEC vinyllaurátom (VILA) v prostredí H_2O/K_2CO_3, sa zvolil postup ako uvádzajú autori Mormann a kol. [28] pri transesterifikácii škrobu vinylacetátom vo vode za katalýzy bázy (K_2CO_3). Transesterifikácia HEC vinyllaurátom sa uskutočnila v homogénnom prostredí H_2O / K_2CO_3. Za účelom získania najoptimálnejších podmienok prípravy z hľadiska energetickej náročnosti sa varírovali hmotnostné pomery, reakčný čas a teplota. Pripravené deriváty znižujú povrchové napätie a vykazujú výbornú emulgačnú účinnosť a výbornú penivosť [29].

Transesterifikácia HEC s VILA za účinku mikrovĺn sa uskutočnila nekonvenčnou metódou, analogicky ako je uvedené v literatúre [11], kde sa autori Antova a kol. zaoberajú štúdiom prípravy stearátu celulózy za účinku mikrovlnného žiarenia použitím mikrovlnnej rúry využívanej v domácnostiach s generátorom pracujúcim obvykle pri frekvencii 2 450 MHz a výkone ~600 W. Varírovali sa hmotnostné pomery a sledoval sa ich vplyv na rozpustnosť derivátu vo vode. Transesterifikáciou HEC za účinku mikrovlnného žiarenia sa výrazne skrátil reakčný čas z hodín na minúty. Pripravené deriváty sa charakterizovali FT-IR spektroskopiou a študovali sa vybrané povrchovo-aktívne vlastnosti, [29].

4. 2. 4 *Transesterifikácia HEC s MELA, MERO metódou „**solvent-free**" a za účinku mikrovlnného žiarenia*

Na *„Katedre textilu a odevníctva"* sa venuje veľká pozornosť príprave nových biopolymérov z hydroxyetylcelulózy s využitím *„solvent-free"* metódy, mikrovlnnej energie a následne i štúdiu ich povrchovo-aktívnych vlastností, [29]. Cieľom je transesterifikáciou hydroxyetylcelulózy pripraviť a charakterizovať estery HEC:

- transesterifikáciou metylesterom kyseliny laurovej (MELA) a metylesterom repkového oleja (MERO) v „solvent-free" podmienkach ako aj za účinku mikrovlnného žiarenia
- sledovať vplyv mikrovlnnej energie na priebeh transesterifikácie HEC, hľadať optimálne reakčné podmienky pre prípravu hydrofobizovaných esterov HEC

Na parciálnu hydrofobizáciu HEC metyllaurátom (MELA) alebo metylesterom repkového oleja (MERO) sa zvolila metóda transesterifikácie bez použitia drahého organického rozpúšťadla za prítomnosti octanu sodného vystupujúceho vo funkcii emulgátora analogickým postupom, ako ho uvádzajú autori Girardeau a kol. pri modifikácii celulózy a amylózy, [5]. Najprv sa pripravila homogénna reakčná zmes (HEC + H_2O + CH_3COONa + reaktant), z ktorej sa pri teplote 130 °C odparila voda. Transesterifikácia HEC metylesterom kyseliny laurovej (MELA) resp. s MERO sa uskutočnila metódou *„solvent-free"* pri *konštantnej teplote 177 °C* a varírovali sa reakčné podmienky (hmotnostný pomer, reakčná teplota, reakčný čas, spôsoby izolácie). Uvedenou *„solvent-free"* metódou sa pripravili relatívne vysokosubstituované, vo vode nerozpustné estery HEC. Ani postupné znižovanie reakčného času (z 1 hod. na 5 min.) a hmotnostných pomerov HEC : MERO (z 1 : 4 na 1 : 1) neviedlo k príprave vodorozpustných hydrofobizovaných derivátov HEC, [29].

Transesterifikácia HEC s MELA a s MERO za účinku mikrovĺn sa uskutočnila rovnakým postupom ako transesterifikácia HEC s VILA za účinku mikrovĺn [29]. Pripravené vodorozpustné deriváty sa charakterizovali FT–IR spektroskopiou, ktorá potvrdila nízky stupeň esterifikácie.

Deriváty znižujú povrchové napätie, majú výborné emulgačné vlastnosti a veľmi dobrú stabilitu emulzií typu O/V, porovnateľnú s komerčným emulgátorom *Tweenom 20.* Vykazujú veľmi dobrú až výbornú penivosť s relatívne dobrou stabilitou peny, vynikajúce pracie účinky porovnateľné s dodecylsíranom sodným ($LaSO_3Na$) a tiež výbornú antiredepozičnú účinnosť, prevyšujúcu účinnosť HEC resp. CMC, ktorá sa používa vo funkcii ochranného koloidu.

Nízkosubstituované vodorozpustné estery HEC môžu byť využité ako biodegradabilné emulgátory v textilnom, potravinárskom ale i strojárskom priemysle, ako súčasť pracích prostriedkov a detergentov, [29].

Publikácia vznikla za finančnej podpory agentúry VEGA 2/6131/6 a APVT-20-017304.

5. Literatúra

[1] Watson, J. D.: Molekulární biologie génu. 1 vyd. Praha: SNTL (1982)

[2] Atalla, R. H., Isogai, A.: Recent Developments in Spectroscopic and Chemical Characterization of Cellulose. *In: Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility.* Second edition, New York: Marcel Dekker (2005), s. 123–157

[3] Timell, T. E.: *Wood Sci. Technol.* 1 (1967), s. 45

[4] Blažej, A., Pokludová, E.: *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérskom priemysle.* Bratislava: Alfa (1980), s.184

[5] Girardeau, S., Aburto, J., Vaca-Garcia, C., Alric, I., Borredon, E.: A performing metod of transesterification of cellulose and amylose. *In: Zborník IV European Symp. In Industrial Crops and Products, Bonn,* P 129 (1999)

[6] Gedey, R. N., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rouselt, J.: *Tetrahedronn Lett.,* 27 (1986), s. 279

[7] Giguere, R. J. – Bray, T. L. – Duncay, S. M.: *Tetrahedron Lett.,* 27 (1986) s. 4945

[8] Abramovitch, A., Abramovitch, D. A., Iyanar, K., Tamareselny, K.: *Tetrahedronn Lett.,* 32 (1991), s. 5251.

[9] Pielichowski, K.: Modern polymeric materials for environmental applications. *Zborník z 1st International Seminar,* vol. 1, Krakow (2004)

[10] Satgé, C., Verneuil, B., Branland, P., Granet, R., Krausz, P., Rozier, J., Petit, C.: Rapid homogeneus esterification of cellulose induced by microwave irradiation. *Carbohydr. Polym.,* 49 (2002), s. 373–376

[11] Antova, G., Vasvasova, P., Zlatonov, M.: Studies upon the synthesis of cellulose stearate under microwave heating. *Carbohydr. Polym.,* 57 (2004), s. 131–134

[12] Gourson, C., Benhaddou, R., Granet, R., Krausz, P., Saulnier, L., Thiebault, J. F.: Preparation of biodegradable plastic in microwave oven and solvent – free conditions. *C. R. Acad. Sci., Paris* (1999), s. 75–78

[13] Grönroos, A., Aittokallio, N., Kolehmainen, E.: Ultrasound accelerated esterification of bile acids. *Ultrason. Sonochem.,* 11 (3–4) (2004), s. 161–165

[14] Klenkova, N. J., Kulakova, O. M.: *Žurnal Prikl. Chimii,* 32 (1959), s. 680

[15] Landoll, L. M.: *J. polym. Sci.,* 20 (1982), s. 443

[16] Košík, M. a kol.: Tenzidy na báze zložiek dreva. *(Priebežná správa výskumnej úlohy IV-8-1/05 „Zložky dreva, ich štruktúra, transformácia a rozklad"),* Bratislava: CHTF-SVŠT (1984)

[17] Blažej, A. a kol.: *Záverečná správa výskumnej úlohy V-I-4-8*

„Reakcie sacharidov s hydrofóbnymi zložkami a ich biodegradabilita“, Bratislava: CHTF – SVŠT (1980)
[18] Kaszonyi, A., Hrušovský, M., Cvengrošová, Z., Fančovič, K., Antoš, K., Hodul, P., Blažej, A.: *ČSSR AO 208 623* (1981)
[19] Hodul, P., Antoš, K., Markušovská, E.: *Tenside Det.,* 22 (1985), s. 114–116.
[20] Antoš, K., Hodul, P., Markušovská, E., Blažej, A., Borovský, R.: *ČSSR AO 214 392* (1984)
[21] Antoš, K., Hodul, P., Markušovská, E., Blažej, A.: Polymérne tenzidy na báze hydroxyetylcelulózy. *In: Zborník XV. Medzinárodnej konferencie textilných chemikov, Žilina* (1984), s. 14–27
[22] Sroková, I., Hodul, P., Talába, P.: *Textil a chémia,* 23 (1993), s. 28–35
[23] Sroková, I., Ebringerová, A.: Polysacharide – Based Biosurfactants. *In: Wlókna chemiczne dla technicznych wyrobów wlókienniczych,* tom II. (1999), s. 82
[24] Sroková, I., Miníková, S., Ebringerová, A., Sasinková, V., Heinze, Th.: Novel o-(2-hydroxyetyl) cellulose – based Biosurfactants. *Tenside Surf. Det.,* 40 (2003), s. 73–76
[25] Miníková, S.: Nové metódy hydrofobizácie polysacharidov, vedúce k biosurfaktantom. *(Dipl. práca),* Púchov: FPT – TnU AD (2001)
[26] Heinze, Th., Dicke, R., Koschella, A., Kull, A. H., Klohr, E. A., Koch, W.: *Macrom. Chem. Phys.,* 201 (2000), s. 627–632
[27] Sroková, I., Miníková, S., Ebringerová, A., Sasinková, V., Heinze, Th.: *Tenside Surf. Det.,* 40 (2003), s. 73–76
[28] Mormann, W., Al-Higari, M.: Acylation of Starch with Vinyl Acetate in Water. *Starch / Stärke,* 56 (2004), s. 118–121
[29] Gregušová, S.: Príprava nových biopolymérov z hydroxyetylcelulózy s využitím mikrovlnnej energie. *(Dipl. práca),* Púchov: FPT – TnU AD (2005)
[30] Vaca-Garcia, C. a kol.: *Journal of the Amer. Oil Chemist Society,* 75 (1998), s. 315–319

Received: April 2006

Súhrny diplomových prác na Katedre textilu a odievania, FPT TnU A. D. so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2005/2006

Abstracts of students master thesis defended at Department of textile and clothing, FIT TnU A. D. in Púchov after 5 year's graduate study in 2005/2006

Autor: Júlia Holotová
Vedúci: Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.
Konzultant: RNDr. Viera Mazíková
Recenzent: Ing. Tibor Tóth, PhD.

IZOLÁCIA, CHARAKTERIZÁCIA A FARBENIE TEXTÍLIÍ PRÍRODNÝMI FARBIVAMI Z RASTLÍN

V práci sa riešili spôsoby izolácie prírodných farbív z rastlinných zdrojov Carthamus tinctorius L. a Capsicum annuum L.s využitím na farbenie prírod-ných textilných resp. vláknitých materiálov. Farbivo z Požltu farbiarskeho sa izolovalo extrakciou vodou a jej odparením sa získalo vo forme prášku žlto-oranžovej farby. Na stanovenie koncentrácie žltého farbiva vo vodných extraktoch sa vypracovala spektrofotometrická metóda. Stanovil sa obsah farbív v štyroch rôznych vzorkách získaných z rastlín pestovaných za rôznych pod-mienok. Farbivom získaným extrakciou sa vyfarbovali vlnené česance, bavlnená tkanina a vlákna z polylaktidov. Stanovila sa koncentrácia kapsaicínu v štyroch rôznych vzorkách.

ISOLATION, CHARACTERIZATION AND DYEING OF TEXTILES WITH NATURAL DYES FROM PLANTS AND RAW MATERIALS

The diploma work deals with the methods of isolating natural dyes from the raw materials of plants, especially *Carthamus tinctorius L.* and *Capsicum annuum L.* The dyes obtained were used for the dyeing of textiles and fibre materials. The dyes from the *Carthamus tinctorius L.* were isolated by extraction with water. It was obtained as a yellow- brown dye, after the removal of the water. The spectrophotometric method was developed *for determining the concentration of the dyes from the* plants of *Carthamus tinctorius L.* The concentration of capsaitine was estimated for the different samples of the *Capsicum annuum L plants.*

Autor : Jana Trulíková
Vedúci: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultan: Ing. Jarmila Sýkorová,
Ing. Michal Šiarnik
Recenzent: Doc. Ing. Anna Murárová, PhD.

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI AGREGOVANÝCH VLÁKENNÝCH ÚTVAROV Z PET A POLYLAKTIDOVÝCH VLÁKIEN

Diplomová práca je zameraná na prípravu agregovaných vlákenných útvarov (AVU) z polyesterových (PES), polylaktidových (PLA) vlákien a ich zmesí. AVU sa používajú ako výplň do vankúšov. Vzorky AVU boli pripravené z dvoch typov vlákien (100 % PES, 100 % PLA) a ich zmesi (50 % PES a 50 % PLA), pri rozdielnom čase agregácie. Pripravené vzorky AVU boli hodnotené z hľadiska ich fyzikálno-mechanických vlastností, makromorfologickej štruktúry, ich parametrov (počet vlákien, priemer, hmotnosť, merná hmotnosť), deformačných vlastností. Úžitkové vlastnosti vankúšov s náplňou z AVU subjektívne hodnotili vybraní probanti.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF AN AGGREGATED FIBRE FORMATION MADE FROM POLYETHYLENETEREFTALATE AND POLYLACTIDE FIBRES

The thesis is focused on the preparation of an aggregated fibre formation based on PES and PLA fibres and their compounds. The aggregated fibre formation is used as a filling for pillows. The samples of the aggregated fibre formation (100 % PES, 100 % PLA) and their compounds (50 % PES and 50 % PLA) at a different time of aggregation were prepared. The prepared samples have been evaluated due to their physical – mechanical properties, their macromorphological structure, the parameters (the number of fibres, diameter, weight, specific weight) and the deformation properties. The examiners subjectively evaluated the utilitarian properties of the pillows.

Autor: Katarína Zelníková
Vedúci: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant: Ing. Jarmila Sýkorová,
Ing. Michal Šiarnik
Recenzent: Ing. Zuzana Jakubíková

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI RÚN ZO ZMESI POLYESTEROVÝCH A POLYLAKTIDOVÝCH VLÁKIEN

Diplomová práca bola zameraná na prípravu rúna s rôznym zložením PES a polylaktidových vlákien a na hodnotenie štruktúry a fyzikálno-mechanických vlastností týchto rún, ktoré slúžia ako výplň do prikrývok.

Cieľom práce bolo pripraviť rúna z vlákien, ktoré sú rozložiteľné v prírode a nemajú negatívny vplyv na životné prostredie.

U rún sa sledovala rozmerová stabilita bezprostredne po vyrobení a v časovej závislosti. Tiež sa hodnotili deformačné a tepelnoizolačné 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 CHARACTER OF FLEECE MADE OF A MIXTURE OF POLYESTERS AND POLYLACTIDE FIBRES

The diploma work was focused on the preparation of fleeces with different PES compounds and polylactide fibres and on a valuation of the physical-mechanical properties of these fleeces. These fleeces are used as filling for quilts.

The aim of the diploma work was the preparation fleece made from fibres which are decomposable in nature and don't have a negative affect on the environment.

We observed the dimensional stability of fleeces immediately after preparation and in time dependencies. We evaluated the deformation and thermal-isolation characters of fleece, too. The structure was evaluated with image analysis, where the ratio of fibres and air was determined.

In conclusion we judged the relations between the structure and character of the prepared fleeces.

Autor: Martina Butalová
Vedúci: Doc. Ing. Iva Sroková,CSc.
Konzultant: Ing. Petra Skalková
Recenzent: Ing. Petra Nováková, PhD.

HYDROFOBIZÁCIA XYLÁNU (XL) ZA ÚČINKU MIKROVLNNEJ ENERGIE A ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ PRIPRAVENÝCH ESTEROV

Diplomová práca sa zaoberá prípravou eaterov xylánu LENZING transesterifikáciou metylesterom repkového oleja a kyseliny laurovej za účinku mikrovlnného žiarenia, v rôznych reakčných prostrediach, s cieľom využiť odpadový xylán LENZING na prípravu povrchovo-aktívnych látok. Pripravené deriváty sa charakterizovali FT-IR spektroskopiou a stanovili sa vybrané povrchovo-aktívne vlastnosti. Deriváty mierne znižujú povrchové napätie vody a netvoria stabilné emulzie. Výnimkou je derivát pripravený transesterifikáciou v homogénnom prostredí DMSO, ktorý vykazoval výbornú emulgačnú účinnosť porovnateľnú s komerčným emulgátorom Tweenom 20.

HYDROPHOBISED XYLAN (XL) UNDER THE EFFECT OF MICROWAVE IRRADIATION AND STUDY PROPERTIES PREPARED ESTERS

The thesis deals with the preparation of xylan LENZING esters by the transesterification of the methylester of vegetable oil and acid laurate under the effect of microwave irradiation, in different reactive mediums, with the result of using LENZING scrap xylan for preparing surface-active materials. The prepared derivates were characterized by FT–IR spectroscopy, and certain surface-activity properties were estimated. The exception to this rule is a derivate prepared by transesterification in a homogeneous medium of DMSO, which showed and excellent emulsifying efficiency, which is comparable with Tween 20 commercial emulsion.

Autor: Renáta Čopjaková
Vedúci: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant: Ing. Peter Michlík, CSc.
Recenzent: Ing. Jozef Hudák, PhD.

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKIEN Z METALOCENOVÉHO POLYPROPYLÉNU

Diplomová práca je zameraná na prípravu vlákien z novej generácie polyolefínov – z metalocenového polyméru. V práci sú uvedené postupy prípravy polypropylénových vlákien z Ziegler-Nattových polymérov, metalocenového polyméru a ich zmesi, hodnotenie ich fyzikálno-mechanických vlastností, termických charakteristík, štruktúrnych parametrov a popis metód pri analýze vlákien. Metalocenové (m-iPP) polyméry majú úzku distribúciu molekulových hmotností, veľmi nízky ataktický podiel, nižšiu hodnotu teploty tavenia, teploty kryštalizácie, entalpie tavenia a umožňujú dĺžiteľnosť na vyšší stupeň. Metalocenové polypropylénové polyméry tak vytvárajú reálny priestor pre prípravu vlákien s vyššími úžitkovými vlastnosťami určenými najmä pre technický sektor.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF FIBRES FROM METALLOCENE POLYPROPYLENE

The purpose of this work is focused on the preparation of fibres from the new generation of polyolefins – from metallocene polymers. In the work the processes for the preparation of polypropylene fibres from Ziegler-Natta polymers, metallocene polymers and their compounds are presented, along with an evaluation of their mechanical properties, thermal characteristics, structural parameters and a description of the experimental apparatus. Metallocene (m-iPP) polymers have a narrow molecular weight distribution, a very low content of atactic share, a lower melting temperature and crystallisation temperature, and melting enthalpy. They permit drawing the fibres at higher draw ratios. Metallocene PP polymers create a real area for the preparation of fibres with better utilitarian properties for the technical sphere.

Autor: Zuzana Havranová
Vedúci: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant: Ing. Ján Starigazda, CSc.
Recenzent: Ing. Janka Vnenčáková

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKIEN Z POLYLAKTIDOV

Predložená diplomová práca skúma štruktúru a vlastnosti polylaktidových vlákien. Teoretická časť diplomovej práce obsahuje prehľad poznatkov o rozvoji, štruktúre, vlastnostiach a aplikácii polylaktidových vlákien. Uvádza a popisuje využitie netkaných materiálov v oblasti bytového textilu, ako výplne do prikrývok.

V experimentálnej časti práce je uvedený: popis metód pri analýze polylaktidových vlákien,hodnotenie ich fyzikálno-mechanických vlastností, štruktúrnych parametrov a termických vlastnosti polylaktidových vlákien, hodnotenie aplikácie polylaktidových vlákien do oblasti prikrývkových materiálov v porovnaní s polyesterovými vláknami.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYLACTIDE FIBRES

The presented diploma work researches the structure and properties of polylactide fibres.

The theoretical part of this diploma work contains a review of the literature on the development, structure, properties and application of polylactide fibres. It presents and describes the use of nonwoven materials in domestic textiles, as a filler for quilts.

In the experimental part of this diploma work are presented: a description of the experimental apparatus, a valuation of the physical and mechanical properties, the structural parameters and thermal properties of polylactide fibres, an evaluation of the application of polylactide fibres to the area of quilt materials in comparison with polyester fibres.

Autor: Lucia Hadrabová
Vedúci: Ing. Gajane Urban, CSc.
Konzultant: Ing. Ľudmila Balogová
Recenzent: Ing. Viera Kabátová, CSc.

SLEDOVANIE VPLYVU KONŠTRUKČNÝCH PARAMETROV DĹŽKOVÝCH TEXTÍLIÍ NA BARIÉROVÉ VLASTNOSTI PLOŠNÝCH TEXTÍLIÍ PRED SLNEČNÝM UV ŽIARENÍM

Diplomová práca sa zaoberá problematikou skúmania bariérových vlastností plošných textílií (pletenín) pred ultrafialovým žiarením (UV) pripravených zo štandardných komerčne dostupných PES a PP vlákien.

V teoretickej časti diplomovej práce sú zhrnuté teoretické poznatky o vplyvoch, dôsledkoch a spôsoboch ochrany človeka pred nepriaznivými účinkami slnečného UV žiarenia.

V experimentálnej časti diplomovej práce sú uvedené skúšobné metódy, popis a výsledky experimentov.

STUDY OF THE EFFECT OF THE CONSTRUCTION PARAMETERS OF LONGITUDINAL TEXTILES ON BARRIER CHARACTERISTICS OF PLANAR TEXTILES AGAINST SOLAR UV RADIATION

The objective of the thesis was to study the barrier properties of planar textiles (knitted fabrics) prepared from commercially available PES and PP fibres against ultraviolet (UV) radiation.

The theoretical part of the thesis summarizes the theoretical knowledge about the effects, consequences and methods of human protection against the adverse effects of solar UV radiation.

The test methods and results of the experiments are described in the experimental part of the thesis.

Autor: Ivana Polakovičová
Vedúci: Ing. Gajane Urban, CSc.
Konzultant: Ing. Martin Pilko,
Ing. Stanislav Budoš
Recenzent: Doc. Ing. Oto Barborák, CSc.

ŠPECIFIKÁ ORGANIZÁCIE VÝROBY V TECHNICKEJ KONFEKCII

Diplomová práca je zameraná na organizáciu, riadenie a logistické procesy analyzovaných firiem Makyta, a.s. a Eybl Slovakia, s.r.o.

V teoretickej časti je popísaná podniková logistika a jej členenie. Ďalej sú posúdené súčasné trendy v oblasti logistiky ako sú outsourcing, Just In Time a trendy v oblasti informačných systémov, ktoré slúžia ako podporné procesy logistických úkonov.

V experimentálnej časti sú popísané profily oboch spoločností, boli rozobraté problematiky spôsobu ich plánovania, riadenia, logistiky a následným porovnaním, sú určené špecifiká analyzovaných prevádzok. Sú navrhnuté opatrenia na zlepšenie nedostatkov zavedením informačného systému a dopad na podnikateľskú činnosť. Na záver bol zhotovený model fiktívnej odevnej prevádzky s využitím výhodných špecifík.

PARTICULARITIES OF THE ORGANIZATIONAL PROCESS IN A TECHNICAL SETTING

This master's thesis is oriented towards organization, management and logistical process of analyzed companies such as Makyta inc. and Eybl Slovakia Ltd.,.

The theoretical part describes the logistics of a business and the division of logistics. In the next part are the actual trends in logistics such as outsourcing, Just In Time and trends in information systems, which serve as supporting processes of logistics.

The experimental part describes the profiles of both companies. It also analyses planning, management and logistics tasks. Thereafter, companies are compared, and the particularities of the analyzed operations are analyzed. In the thesis arrangements are designed on the advantages of improving the application of informatic systems and their impact on business activity. In the final part are a dummy operation of a clothing company is created with the utilization of profitable particularities.

Autor: Tomáš Truchlík
Vedúci: Ing. Viera Kabátová, CSc.
Konzultant: Ing. Gajane Urban, CSc.,
Ing. Peter Deanko
Recenzent: Doc. Ing. Ľudmila Černáková, CSc.

NANOŠTRUKTURALIZÁCIA TEXTILNÉHO POVRCHU – CHEMICKÁ A FYZIKÁLNA MODIFIKÁCIA

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom vybraných faktorov nanofunkcionalizácie textilného povrchu sól-gél metódou, ich významnosťou a interakciami vo vzťahu ku charakteru povrchu a stálosti úpravy v praní.

V práci sú stručnou formou zhrnuté teoretické poznatky týkajúce sa sól-gél technológie, fyzikálnej nanomodifikácie textilných povrchov a metód stanovenia voľnej povrchovej energie tuhých materiálov.

Experimentálna časť sa venuje úprave polyesterových a polyamidových textílií nanosólmi na báze hydrolyzátov alkoxysilánových prekurzorov s rôznymi funkčnými nehydrolyzovateľnými skupinami. Bol sledovaný vplyv koncentrácie jednotlivých prekurzorov v hydrolyzáte, predúpravy plazmou a finálnej úpravy UV žiarením. Parametre nanoštrukturalizácie boli hodnotené metódami charakterizujúcimi povrchové vlastnosti materiálov, hlavne prostredníctvom merania kontaktných uhlov kvapiek rôznych kvapalín. Vzhľadom na špecifický charakter textilných materiálov bolo významné sledovanie časového priebehu zmeny kontaktných uhlov, ktoré charakterizovalo rýchlosť vsakovania kvapaliny.

NANOFUNCTIONALISATION OF A TEXTILE'S SURFACE – CHEMICAL AND PHYSICAL MODIFICATIONS

The thesis deals with selected factors of the nanostructuralisation of a textile surface using the sol-gel method, its significance and interactions in relation to the character of the surface and fastness of the treatment after washing.

The theoretical part of the thesis includes information concerning sol-gel technology, the physical nanomodification of textile surfaces and the methods of evaluating a surface's free energy.

The experimental part of the thesis covers the nanofunctionalisation of polyester and polyamide textiles with nanosols based on hydrolyzates of alkoxysilane precursors containing various functional unhydrolyzable groups. The effect of the concentration of particular precursors in hydrolysate, pretreatment using diffuse plasma and a final UV treatment was observed. The parameters of nanostructuralisation were evaluated using methods characterizing the surface properties of the materials, especially by calculating the measurement of the contact angles of droplets of various liquids. Development of change of contact angles in time characterizing rate of liquid soaking was important to observe due to the specific character of the textile materials.

Autor: Daniela Hardoňová
Vedúci: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultan: Ing. Jarmila Balogová
Recenzent: Ing. Iveta Mlynárová

INTEGROVANÉ TEXTÍLIE ZO ZMESI VLÁKIEN NA BÁZE PP VLÁKIEN S RÔZNOU GEOMETRIOU

Táto diplomová práca je zameraná na prípravu integrovaných textílií zo zmesi vlákien polypropylénových, celulózových, polyesterových a polyuretánových a polypropylénových vlákien s rozdielnou jemnosťou. V laboratórnych podmienkach podľa stanovených noriem sa hodnotili fyzikálno-mechanické vlastnosti jednotlivých vlákien a pletenín. Tiež sa hodnotila makromorfologická štruktúra, fyziologické a úžitkové vlastnosti pletenín termobielizne. Namerané údaje sú uvedené v tabuľkách a spracované do grafických závislostí.

INTEGRATED TEXTILES OF BLENDED FIBERS ON A POLYPROPYLENE FIBERS BASE WITH DIFFERENT GEOMETRIES

My thesis concentrates on the preparation and evaluation of integrated textiles of polypropylene blended fibers, cellulose, polyester and polyurethane and polypropylene fibers with different fines. 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, physiological and commercial properties of the thermal underwear knits was evaluated, too.

The measured values are covered by charts and processed into graphic dependence.

Autor: Lucia Ratulovská
Vedúc: Ing. Milan Králik, CSc.
Konzultan: Ing. Šárka Ninisová, PhD.
Recenzent: Ing. Michal Jaššo, PhD.

ŠTÚDIUM ZMÁČANIA POVRCHOV NANOPOVRSTVENÝCH TEXTILNÝCH TKANÍN

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom zmáčateľnosti textilného materiálu metódami, ktoré dovoľujú posúdiť vplyv povrchových a kapilárnych síl takých ako meranie uhla zmáčania, repellent testu, meranie vzlínavosti, času vsiaknutia, spray testu. Metódy boli porovnávané na štandardnej polyamidovej (PA) tkanine upravenej hydrofilne disperziou polydimetylsiloxánu s funkčnou amino skupinou (klasická úprava), hydrofóbne sólgél procesom a tiež ich kombináciou (klasická hydrofilná úprava prevrstvená sól-gélom). Zistilo sa, že pre charakterizáciu zmáčateľnosti, najmä ak je povrch preštrukturalizovaný, je vhodnejšie komplexnejšie skúšanie pretože z viacerých hodnôt možno lepšie usudzovať o povrchových a kapilárnych silách. Skúšanie viacerými metódami je vhodnejšie i pri interpretovaní zmáčateľnosti hlavne z hľadiska úžitkovosti úpravy.

WETTABILITY STUDIES OF NANOSTRUCTURED TEXTILE SURFACES

This M.Sc. thesis deals with studying the wettability of treated textile surfaces by means of methods which enable consideration of the effect of surface and capillary forces, i.e., the contact angle and sliding angle measurements, capillary elevation, measurement of penetration time and spray test. Different surface treat-

ments using polydimethylsiloxane with amino groups (classical hydrophilic treatment), sol-gel containing amino groups (hydrophobic treatment) as well as the use of their combination (hydrophilic treatment overcoated by sol-gel) were applied to standard polyamide fabrics. It was determined that none ofmethods used is superior and that their combination should be used especially in cases when nano-structured surfaces and wearing comfort are to be evaluated.