

**VLAKNA  
TEXTIL**

# VLAKNA TEXTIL

**Ročník 14.  
2007**

**ISSN 1335-0617**

**Indexed in:**

**Chemical  
Abstracts,**

**World Textile  
Abstracts**

**EMBASE**

**Elsevier  
Biobase**

**Elsevier  
GeoAbstracts**

VÚTCH



CHEMITEX



Societas Veterinariae et  
Technologiae Silesiae

Wskazový ústav  
**Gumárenský**  
MATADOR

# Vlákna a Textil (1) 2007

## Fibres and Textiles (1) 2007

### FIBRE-FORMING POLYMERS

- 3 *Krištofič M., Bolhová E., Ryba, J., Náčiniaková Z., Vassová I.*  
Polypropylene fibres modified by copolyamides  
Part II. Dyeability of fibres
- 8 *Folvarčíková K., Brejka O., Brejková A., Hrbáč F.*  
Polypropylene fibres with special colour effects II.  
Photoluminescent pigments

### TEXTILE TECHNOLOGIES

- 13 *Murárová A., Podobeková S., Rusnák A.*  
The functionalization of fibre material surfaces focused on electrical properties
- 17 *Jambrich M., Šiarniková J., Murárová A., Starigazda J., Sýkorová J.*  
Fibre materials based on polyester and polylactide fibres

### MODELING OF TEXTILE TECHNOLOGIES AND MATERIALS

- 22 *Stepanovič J., Milutinovič Z., Petrovič V., Trajkovič D.*  
Projecting breakage characteristics of fabrics in a linen weave

### RESEARCH

- 30 *Urban K.G., Pilko M.*  
Sewing and safety

### REVIEW

- 34 *Szokolayová J., Uhnák J., Szokolay A.*  
Health security of textile dyestuffs

### VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 3 *Krištofič M., Bolhová E., Ryba, J., Náčiniaková Z., Vassová I.*  
Polypropylénové vlákna modifikované kopolyamidmi  
Časť II. Farbenie vlákien
- 8 *Folvarčíková K., Brejka O., Brejková A., Hrbáč F.*  
Polypropylénové vlákna so špeciálnymi farebnými efektami II.  
Fotoluminiscenčné pigmenty

### TEXTILNÉ TECHNOLÓGIE

- 13 *Murárová A., Podobeková S., Rusnák A.*  
Funkcionalizácia povrchov vláknitých materiálov so zamera-  
ním na elektrické vlastnosti
- 17 *Jambrich M., Šiarniková J., Murárová A., Starigazda J., Sýko-  
rová J.*  
Vláknité materiály na báze polyesterových a polylaktidových  
vlákien

### MODELOVANIE TEXTILNÝCH TECHNOLÓGIÍ A MATERIÁLOV

- 22 *Stepanovič J., Milutinovič Z., Petrovič V., Trajkovič D.*  
Projektovanie charakteristik rozpadu textilií v ľanových  
tkaninách

### VÝSKUM

- 30 *Urban K.G., Pilko M.*  
Šitie a bezpečnosť

### REŠERŠ

- 34 *Szokolayová J., Uhnák J., Szokolay A.*  
Zdravotná bezpečnosť textilných farbív

# POLYPROPYLENE FIBRES MODIFIED BY COPOLYAMIDES

## PART II. DYEABILITY OF FIBRES

Krištofič M., Bolhová E., Ryba, J., Náčiniaková Z., Vassová I.

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

The contribution is focused on the dyeing and evaluation of CIELab characteristics of PP fibres modified by 4, 8 and 12 wt. % of copolyamides prepared from 95, 90, 85 wt. % of ε-caprolactam and 5, 10 a 15 % wt. % of comonomer from adipic acid and diethylenetriamine.

The results of dyeing show that the dyeability of PP fibres modified by copolyamides is essentially positively influenced mainly when C.I. Disperse Blue 56 is used. The amount of comonomer (5, 10, 15 wt. %) in copolyamide does not influence substantially the dyeability while the higher amount of copolyamide (4, 8, 12 wt. %) in modified fibres influence it positively.

### 1. Introduction

The modification of ordinary commercial polymers and products made from them is always an interesting field of research work, especially when it brings about some new and improved properties or processability, a new assortment or a lower price.

The modification of fibre-forming polypropylene (PP) and PP fibres with the aim of improving their dyeability in a bath is one of many interesting tasks. It is impossible to dye non-modified PP fibres because of their nonpolar aliphatic structure, high crystallinity and lack of any polar groups. All these factors inhibit the dye diffusion into the fibres, the accessibility of functional groups of dyestuffs and the fixation of the dye into polar groups. So three factors have to be fulfilled:

- the presence of polar groups in a polymer system,
- the ability to durably fix (chemically or physically) molecules of the dyestuff and
- the accessibility of these polar groups at least above  $T_g$ , i. e., a sufficiently high amorphous portion of the polymer.

Only the addition of some polar groups (in)to the PP fibre (surface) enables dyeing in a bath. This addition can be done by chemical, physical or combined modifications.

Chemical modifications like copolyreaction, substitution reaction or grafting [1, 2] are rather complicated and expensive and principally affect the basic characteristics of PP such as  $T_m$ , crystallinity, etc. Polyamino-triazole [3], copolymers of ethylene with acrylates or methacrylates [4, 5] or with vinylpyridine, N-vinylcarbazol, or acrylamide [6] contain an atom of nitrogen and can be used as additives for polypropylene dyed by acid dyestuffs.

Physical modification, i.e., the addition of some suitable additive into PP is the simplest way to introduce polar groups capable of being dyed. These additives

can be low or high (macro) molecular compounds. The advantage of macromolecular compounds is their essentially lower washability from the PP/additive blend during wet processes occurring during the lifetime of the products, especially textiles.

PP/additive polymer blends, when the additive is PA 6 or PET, form a thermodynamically incompatible system [7–10] with close rheological characteristics as one of the basic conditions for good spinnability and the general processability of such polymer blends. Close rheological characteristics are often not sufficient to assure technological compatibility, and the addition of a reactive [11] or an unreactive compatibilizer [12] is necessary.

Some other polymer compounds like ethylene-vinylacetate copolymer [13] or ABS terpolymer [14] can be used for the successful dyeing of modified PP fibres by disperse dyestuffs.

Fibres containing additives (with polar atoms of nitrogen or other basic groups with nitrogen like amide, amine and imino groups) can be dyed by acid or disperse dyestuffs. Modification with macromolecular compounds containing derivatives of piperazine (copolyamideureas, copolyamides) and dyed with acid dyestuffs have been described as well [15, 16].

Because dyeing with acid dyestuffs demands a very low pH of the dyeing bath, two types of disperse dyestuffs were used in this contribution for dyeing PP fibres modified by copolyamides from ε-caprolactam (CL) and comonomer ADETA, i.e., nylon salt of adipic acid and diethylenetriamine.

### 2. Experiment

#### 2.1 Material used

Unmodified PP fibres and PP fibres modified by 4, 8 and 12 wt. % of copolyamides composed of ε-caprolac-

tam (CL) and comonomer, e.g., nylon salt of adipic acid and diethelenetriamine (ADETA), are known as KOPA 5, KOPA 10 and KOPA 15. The fibres were drawn to  $\lambda = 3$ , as described in [17]. The copolyamides are:

KOPA 5 consists of: 5 wt. % of ADETA and 95 wt. % of CL,  
 KOPA 10: 10 wt. % of ADETA and 90 wt. % of CL,  
 KOPA 15: 15 wt. % of ADETA and 85 wt. % of CL,  
 Disperse dyes: C. I. Disperse Blue 56 (Fig. 4) and  
 C. I. Disperse Red 60 (Fig. 5),  
 NaOH, 38° Bé,  
 $\text{Na}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 Kortamol NNO – dispersant,  
 SLOVAPON N – detergent,  
 formic acid.

## 2.2 Dyeing process and its evaluation

### 2.1.1 Dyeing process

A lubricant from the unmodified and modified lubricated PP fibres was removed in the bath (1.5 g/l Slovapon A and 1 g/l  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) at 75 °C for 20 min.

The unmodified PP fibres and PP fibres modified by different types and amounts of copolyamides (KOPA) were dyed in the AHIBA AG CH 4127 Bisfelden (Switzerland) laboratory equipment at a temperature of 98 °C for 60 min with C.I. Disperse Blue 56 or C.I. Disperse Red 60. The dyeing bath contained 1 g/l Kortamol NNO – dispersant, 2 g/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 3 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , formic acid (pH = 5), and disperse dye 1 %.

### 2.1.2. Reduction cleaning

The dyed fibres were washed in a solution consisting of 3 ml/l NaOH 38 °Bé, 1.5 g/l Slovapon, and 2 g/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , at 75 °C for 30 minutes.

### 2.1.3. Colour characteristics

The colour characteristics (K/S,  $\Delta L^*$  – the difference in lightness between the standard and the sample,  $\Delta E^*$  – the colour difference between the standard and the sample and  $\Delta H^*$  – the difference in hue between the standard and the sample) of the dyed fibres were evaluated by the CIE Lab method. The colour parameters were estimated by the measurement of the reflective curves by DATACOLOR 3890 equipment at a wavelength of  $\lambda = 630$  nm for the C.I. Disperse Blue 56 and  $\lambda = 520$  nm for the C.I. Disperse Red 60.

## 3. Results and discussion

The results obtained from the dyeing in the bath are collected in Tables 1–4 and Figures 1–5.

The dyeability of modified PP fibres depends on the type of chemical structure of the disperse dyestuff (Figs. 4 and 5) and on the type and amount of copolyamide used (KOPA 5, 10 and 15) as well. The copoly-

Table 1 Characterization of the modified PP fibres

Fibres	Abbreviation	PP [wt. %]	KOPA 5, 10, 15 [wt. %]
1	PP	100	0
2		96	4
3	KOPA 5	92	8
4		88	12
5		96	4
6	KOPA 10	92	8
7		88	12
8		96	4
9	KOPA 15	92	8
10		88	12

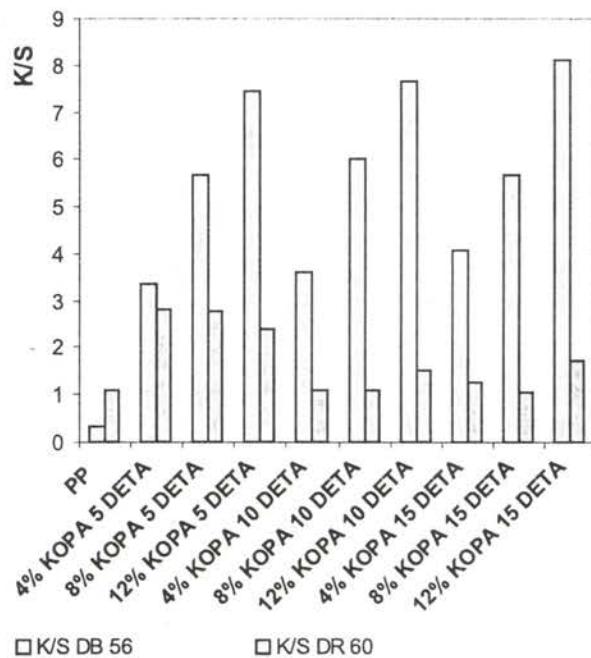


Fig.1 The dependence of the K/S values on the type of dyestuff and copolyamide for the unmodified and modified PP fibres for C.I. Disperse Blue 56 (DB 56) and C.I. Disperse Red 60 (DR 60)

amides improve the dyeability of the modified PP fibres in comparison with the unmodified PP fibres dyed at the same temperature of 98 °C (Fig. 1).

Both dyestuffs contain amine and hydroxyl groups  $-\text{NH}_2, \text{OH}$  and oxygen atoms. In addition, C.I. Disperse Blue 56 contains the chlor atom in its molecule. The reactivity of this atom is the highest, so the possibility of forming a chemical bond between the Cl and the macromolecule of copolyamide is the highest.

The results concerning dyeability with Disperse Blue 56 ( $(\text{K/S})_{\text{DB}56}$ ) and given in Fig. 1 show that the K/S value increases proportionally with the higher amount (4, 8 and 12 wt. %) of any copolyamide, i.e., KOPA 5, 10 and 15 in the modified PP fibres. It is possible to assume that copolyamides used, which contain segments of polyamide 6 and those of nylon salt ADETA with their

**Table 4** CIELab characteristics  $\Delta L^*$  and  $\Delta H^*$  measured in night lighting for modified PP fibres dyed with C.I. Disperse Blue 56 and Disperse Red 60

Fibres		$\Delta L^*$		$\Delta H^*$	
KOPA,	wt. %	Blue	Red	Blue	Red
KOPA 5	4	-23.31	-14.64	1.66	-2.85
	8	-30.06	-14.74	2.81	-3.65
	12	-33.88	-13.93	3.13	-5.87
KOPA 10	4	-24.55	-5.22	0.73	1.32
	8	-32.91	-5.73	2.63	1.59
	12	-33.63	-8.21	2.90	-3.01
KOPA 15	4	-25.98	-6.84	1.14	3.44
	8	-30.75	-6.53	1.51	0.96
	12	-34.65	-11.66	1.96	2.42

**Table 2** CIELab characteristics  $\Delta L^*$  and  $\Delta H^*$  measured in daylight for modified PP fibres dyed with C.I. Disperse Blue 56 and Disperse Red 60

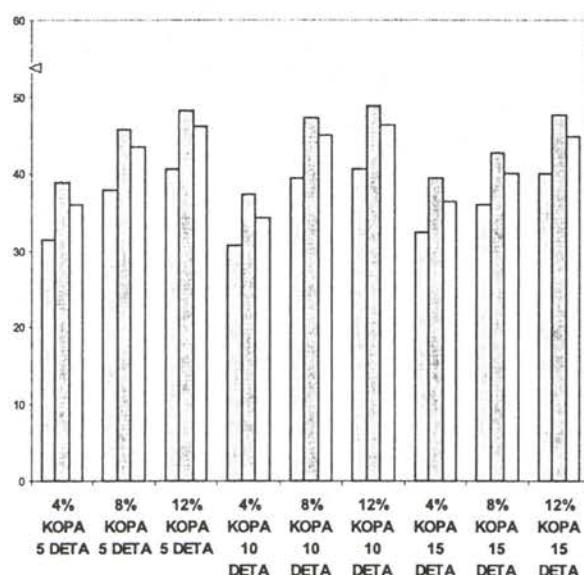
Fibres		$\Delta L^*$		$\Delta H^*$	
KOPA,	wt. %	Blue	Red	Blue	Red
KOPA 5	4	-20.97	-14.92	0.87	-4.04
	8	-27.38	-14.99	2.17	-4.99
	12	-31.18	-14.05	2.55	-6.89
KOPA 10	4	-22.46	-5.40	-0.13	-0.32
	8	-30.13	-5.85	1.75	-0.26
	12	-30.73	-8.30	2.09	-4.39
KOPA 15	4	-23.79	-7.04	0.36	1.27
	8	-28.49	-6.58	0.77	-0.75
	12	-32.05	-11.79	1.11	0.20

**Table 3** CIELab characteristics  $\Delta L^*$  and  $\Delta H^*$  measured in artificial light for modified PP fibres dyed with C.I. Disperse Blue 56 and Disperse Red 60

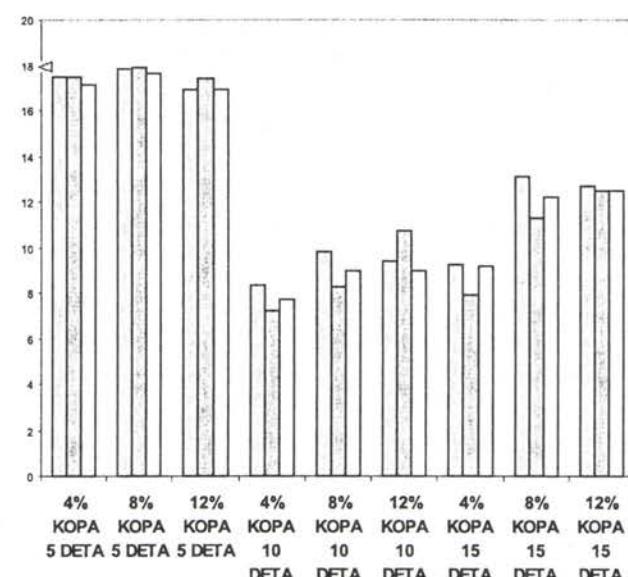
Fibres		$\Delta L^*$		$\Delta H^*$	
KOPA,	wt. %	Blue	Red	Blue	Red
KOPA 5	4	-24.03	-14.14	-1.34	-5.07
	8	-30.73	-14.30	-0.85	-6.22
	12	-34.51	-13.76	-0.69	-8.29
KOPA 10	4	-25.28	-6.18	-1.87	-2.20
	8	-33.51	-6.81	-1.11	-2.39
	12	-34.23	-8.53	-1.02	-6.14
KOPA 15	4	-26.74	-7.66	-1.71	-0.94
	8	-31.44	-7.98	-1.50	-2.95
	12	-35.34	-12.31	-1.64	-2.08

amide  $-\text{NH}-\text{CO}-$  and mainly imino  $-\text{NH}-$  groups, create attractive dyeable points for the molecules of Disperse Blue 56 in the modified PP fibres.

The type of copolyamide (i.e. the amount of the functional comonomer ADETA in the macromolecule of the copolyamide) is not significant; nevertheless, the concentration of polar groups in the modified PP fibres increases (expressed by the raised amount of comonomer ADETA, i.e., KOPA 5 wt. %, 10 wt. % and 15 wt. %), and the dyeability is practically the same



**Fig. 2** The dependence of the colour difference  $\Delta E^*$  of the C.I. Disperse Blue 56 on the type and amount of copolyamide for the unmodified and modified PP fibres in daylight, artificial light and night lighting



**Fig. 3** The dependence of the colour difference  $\Delta E^*$  of the C.I. Disperse Red 60 on the type and amount of copolyamide for the unmodified and modified PP fibres in daylight, artificial light and night lighting

according to the K/S value. From this fact one can infer that there are two factors influencing the effective concentration of functional groups and dyeability as well. One of them is the theoretical concentration of the functional groups (calculated from the amount of the functional comonomer) and the other is their effective or "free" concentration in the fibres, depending on the efficiency of the dispersion process. Because polypropylene and copolyamides are not compatible polymers, if the efficiency of the dispersion process

is not sufficient, the macromolecules of copolyamide themselves are mainly in bundles; their polar groups are not accessible; and their effective concentration does not rise proportionally to the concentration of comonomer in the copolyamide.

On the other hand, the effect of the same copolyamides on the K/S value of the modified PP fibres dyed by Disperse Red 60 ( $K/S_{DR60}$ ), is not so significant as for the Disperse Blue 56. It can be observed that these K/S values of modified PP/KOPA10 and PP/KOPA15 fibres are lower than for comparable PP fibres dyed by Disperse Blue 56. The remarkably high ( $K/S_{DR60}$ ) value can be seen for the PP fibres modified by KOPA 5, and the ( $K/S_{DR60}$ ) values for PP fibres modified by KOPA 10 and 15 are lower in comparison with those modified by KOPA 5, and they are comparable with those of the unmodified PP fibres. The molecules of the Disperse Red 60 are not able to form a suitable interaction with the copolyamide modifiers used. The only reason for this effect could be the presence of the more polar atom of chlor in the molecule of the C.I. Disperse Blue 56, which can form chemical bonds with the macromolecules of the copolyamide (mainly with their  $-NH-$  groups). The C.I. Disperse Red 60 dyestuff contains  $-NH_2$  and  $-OH$  groups (like Blue), but they are not able to form chemical bonds with the above-mentioned polar groups of copolyamide.

The color differences ( $\Delta E^*$ )<sub>DB56</sub> of the dyed modified PP fibres increase with an increased amount of KOPA 5, 10 and 15 in the fibre (Fig. 2). The modified PP fibres have relatively very high values of ( $\Delta E^*$ )<sub>DB56</sub>. This is caused by the very low affinity of the disperse dyes to the unmodified PP fibres, which were used as the standard; therefore, the colour differences ( $\Delta E^*$ ) for the modified PP fibres achieve high values. The modified PP fibres have better dyeability in comparison with the standard PP fibres. For all 3 types and amounts of copolyamides, the highest values of ( $\Delta E^*$ )<sub>DB56</sub> were found in the artificial light and the lowest values for the daylight.

All the modified fibres dyed by Disperse Blue 56 have a positive value of ( $\Delta H^*$ ) in daylight and night lighting. This means that the modified PP fibres appeared redder in comparison with the dyed standard PP fibres (Tables 2 and 4). The ( $\Delta H^*$ ) values of the modified dyed fibres measured in artificial light have negative values as does the greenish hue in comparison with the standard PP fibres.

The colour difference ( $\Delta E^*$ ) values of the modified PP fibres dyed by C.I. Disperse Red 60 (Fig. 3) have 50 % lower values than the ( $\Delta E^*$ ) values for the fibres dyed by C.I. Disperse Blue 56. This corresponds with the results of the ( $K/S_{DR60}$ ) of the dyed modified fibres. The highest values of ( $\Delta E^*$ )<sub>DR60</sub> were achieved for the copolyamide KOPA 5. The same values for the PP fibres modified by KOPA 10 and 15 are lower by about 30–50 %.

The ( $\Delta H^*$ ) of the fibres dyed by Disperse Red 60, when measured in daylight and artificial light, have negative values. The dyed fibres appeared bluer than the standard (Tables 2 and 3). On the other hand, the PP fibres modified with 4 and 8 % KOPA 15 appear in the comparison with the standard PP as yellowish. The same can be said of the fibres modified by 4 and 8 % KOPA 10 and 4, 8 and 12 % KOPA 15 that were measured in night lighting.

The measured negative values ( $\Delta L^*$ ) of the dyed fibres, using both dyes, indicate that modified PP fibres are darker than the unmodified standard PP fibre in all the samples (Tables 2, 3 and 4).

#### 4. Conclusions

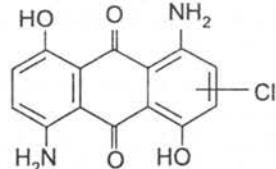


Fig. 4 Structural formula of the C.I. Disperse Blue 56 dyestuff ( $\lambda_{max} = 630$  nm)

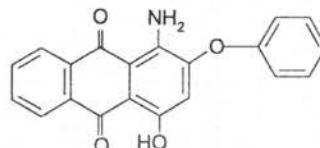


Fig 5 Structural formula of the C.I. Disperse Red 60 dyestuff ( $\lambda_{max} = 520$  nm)

1. The dyeability of PP fibres modified with copolyamides by dispersed dyestuffs is positively affected.
2. C.I. Disperse Blue 56 is more effective than C.I. Disperse Red 60 according to the K/S values.
3. The higher the amount of copolyamide (4, 8, 12 wt. %) in the modified PP fibres, the higher the dyeability by C.I. Disperse Blue 56. This is not valid for C.I. Disperse Red 60.
4. The amount of comonomer ADETA in a copolyamide (5, 10, 15 wt. %) does not have any positive importance.

**Acknowledgement:** The support of the APVT (Grant No 20-011404) and VEGA (1/2475/05) grant agencies is appreciated.

#### 5. References

- [1] Borsig, E., Marcinčin, A., Hodul, P., Fiedlerová, A., Hrčková, L: Chemical modification of polypropylene, *Vlákná a textil*, 7 (4), 2000, p. 177
- [2] Shah, C., Jain, D.: *Textile Research Journal*, 54, 1984, pp. 742–748
- [3] Nakajima, M., Hasegawa, M.: Polyaminotriazoles, *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, Interscience Publishers, New, York, 1976, p. 623

- [4] EU pat. 41 345/1984
- [5] Maňásek, Z., Borsig, E., Sláma, E., et al.: *Acta Polymerica*, 40, 1989, p. 672
- [6] Jap. pat. 19 173/1967
- [7] Gróf, I., Ďurčová, O., Jambrich, M.: *Colloid and Polym. Sci.*, 270, 1992, p.22
- [8] Jambrich, M., Ďurčová, O.: *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 1, 1993, p. 34
- [9] Seves, A., Testa, G., Marcandalli, B., Bergamosco, L., Munaretto, G., Beltrame, P.: Inducing water bath dyeability in polypropylenic fibers by blending them with polyamide 6, *Dyes and Pigments*, 35 (4), 1997, pp. 367–373
- [10] Prchal, V., Krištofič, M., Lapčík, L.jr., Havlíčková, B.: Colouristic Properties of Blended PP/PA 6 and PP/PET Polymer Fibres, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 5, 1997, pp. 48–50
- [11] Beltrame, P., Castelli, A., Canauz, M., Seves, A.: *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 1995, p. 2751
- [12] Ackerman, J.: *Chemické vlákna*, 43, 1993, p. 18
- [13] Krištofič, M., Ujhelyiová, A., Marcinčin, A., Alexy, P., Prchal, V.: Fibre-forming polypropylene modified by copolymers of ethylene, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 5, No 2 (17), 1997, pp. 51–53
- [14] Krištofič, M., Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Murárová, A.: Blended polypropylene fibres, *J.M.S. – Pure Appl. Chem.*, A 35 (7&8), 1998, pp. 1279–1284
- [15] Krištofič, M., Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Prchal, V.: Blended fibre-forming polymer system PP/polyamideurea III. Properties of modified fibres, *Vlákná a textile*, 4, (1), 1997, pp. 14–17
- [16] Krištofič, M.: Modified polypropylene fibres, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2, No 2 (5), 1994, pp. 38–39
- [17] Krištofič, M., Náčiniaková, Z., Legéň, J., Ryba, J.: Polypropylene fibres modified by copolyamides, Part I. Preparation of modifiers, modified fibres and their properties, *Vlákná a textile*, 12 (3), 2005, pp. 104–110

Received: January 2007

## Polypropylénové vlákna modifikované kopolyamidmi Časť II. Farbenie vlákien

Translation of abstract:  
**Polypropylene fibres modified by copolyamides.  
Part II. Dyeability of fibres**

Príspevok sa zameriava na farbenie a vyhodnotenie CIELab charakteristík PP vlákien modifikovaných 4, 8 a 12 % hm. kopolyamidov pripravených z 95, 90, 85 % hm. ε-kaprolaktámu a 5, 10 a 15 % hm. komonoméru zloženého z kyseliny adipovej a dietyléntriamínu.

Výsledky farbenia ukazujú, že vyfarbiteľnosť PP vlákien modifikovaných kopolyamidmi je podstatne pozitívne ovplyvnená najmä použitím C.I. Disperse Blue 56. Množstvo komonoméru (5, 10, 15 hm. %) v kopolyamide zásadne nevplýva na vyfarbiteľnosť, zatiaľ čo vyšší obsah kopolyamidu (4, 8, 12 wt. %) v modifikovaných vláknach ju ovplyvňuje kladne.

## POLYPROPYLENE FIBRES WITH SPECIAL COLOUR EFFECTS II. PHOTOLUMINESCENT PIGMENTS

Folvarčíková K., Brejka O., Brejková A., Hrbář F.

*Research Institute of Man-Made Fibres, JSC., Štúrova 2, 059 21 Svit, brejka@vuchv.sk*

Within the frame of experimental work two PP concentrates with a content of photoluminescent pigments were prepared and subsequently fibres with a content of 0 – 5 % mentioned pigments were prepared. The aim was to verify the effect of the selected photoluminescent pigments in the process of the preparation PP concentrates and fibres and their resultant processing properties. The mechanical and colouristic properties of the prepared fibres were determined. With the optical microscopy microscopic longitudinal pictures of the fibres were prepared, and the thermal characteristics of the selected fibres were determined by the DSC method.

### 1. Introduction

In recent years, the textile and clothing industry markets have changed due to more attention paid to smart textiles [1]. Smart textiles are defined as textiles that can sense and react to environmental conditions or stimuli, from mechanical, thermal, chemical, electrical or magnetic sources [1, 2].

Luminescent materials are one material, which can be used for the preparation of smart textiles. The luminescent effects depend on the external stimulus – the energy source [2], e.g., photoluminescence is stimulated by light. Energy can be absorbed from ultra-violet radiation direct from the sun or from black lamps, halogen lamps, discharge lamps and other light sources where UV light is present [3, 4].

Two types of photoluminescent materials are known, fluorescent and phosphorescent [2]. Fluorescent pigments emit light when they are excited by a light energy source. In daylight conditions, they appear pale or light coloured, but under UV light, they display an intense fluorescent colour. The phosphorescent product continues to emit light after the energy source has been removed. The emission happens immediately and can be brief or continue for a period of minutes to hours. This effect is typically referred to as a 'glow-in-the-dark' or 'afterglow' effect [3]. The luminescent pigment works by absorbing and releasing light energy in a continuous cycle, which can last for more than 10 years [4]. Phosphorescence could also be viewed as delayed fluorescence [3].

There are two types of photoluminescent materials, organic and inorganic minerals. The photoluminescent organics are rigid compounds which possess a good molecular conjugation and a relaxation mode that allows for the emission of photons. There are also mineral photoluminescent materials such as alkaline earth aluminates and metals (zinc sulphide-based pigments, earth-doped aluminates of europium, iridium, etc.) [2, 3].

Luminescent pigments can be added to many medi-

ums like plastic, fibres, glass, etc.. They are suitable for the production of master batches based on PP, PE, PC, PS, ABS and many others. All of these pigments can be mixed with transparent colours or standard pigments [4]. Photoluminescent materials are generally used for security products, valuable brand products, in product authentication features, safety-way-guidance systems in public buildings, in work clothes used in bad-lighting situations and for marking arrows on carpets to guide people [2, 5]. They are also used in clothing, shoes, caps, the arts and sporting goods. Glow fibres, which are just like normal thread and are available in various colours [4], can be used to produce glow ropes, luminous fishing nets, glow carpets and knitted goods,.

The range of luminescent particle sizes is between cca 5–65 microns. Different sized particles have different properties and are used for different applications. The larger the particle size, the brighter the glow, but their application is limited. For plastic moulding middle-sized particles are suitable. The smallest particle sizes with the lowest intensity are suitable for the production of glow threads and fibres or areas which require very fine particles [4].

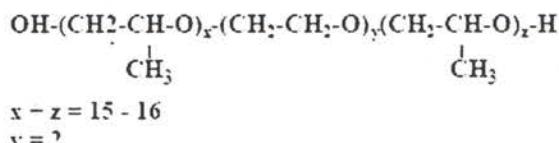
The main characterization of photoluminescence is given by the brightness of its afterglow, the length of the glow and the afterglow excitation, etc., measured according to norm DIN 67 510 [4].

Within the frame of the experimental part of this work PP concentrates and fibres with different concentrations of the two selected types of photoluminescent pigments were prepared. The effect of the photoluminescent pigments on mechanical, thermal and colouristic properties of PP fibres was verified moreover, the degree of the pigments' dispersion in fibres was verified by an optical microscope.

### 2. Experimental

#### a) Master batch preparation: raw materials used:

- Polymer – polypropylene (PP) with a Melt Flow Ratio (MFR) = 8–10 g/10 min (230 °C/2.16 kg)
- Dispersion agent 'D' – block co-polymer of ethylene oxide and propylene oxide (f. Slovaca). Chemical formula:



- Inorganic luminescent pigments based on ZnS (Specialchem, Sp.A., Italy) with a particle size of 20–10 microns and a yellow-green afterglow: Lumin 1 (yellowish body colour) and Lumin 2 (light-yellow body colour).

The preparation of the master batch: in the 1st step a powder premix was prepared by a fluidal mixer (Henschel). Then, in the second step, the powder premix was processed on a ZDSK-28 (W-P) twin-screw extruder at a temperature range in a range of 80–230 [°C] (Table 1).

b) For the preparation of fibres a TS-32/16 device (LOY system with following drawing) was used with a spin-

will be necessary to revise the evaluation method in the future. The results are shown on Figs. 2–5.

- An assessment of the melting and crystallization characteristics of the PP fibres with various contents of the luminescent pigments was realised on the DSC-4 device according to the STN EN ISO 11 357-1 and STN ISO 3146 norms.

Measurement conditions: Heating phase – initial temperature 60 °C, maximum temperature 260 °C, heating speed 10 °C/min, conditioning time at T<sub>max</sub> 10 min. Cooling phase – initial temperature 260 °C, maximum temperature 60 °C, cooling speed 10 °C/min. Flow rate N<sub>2</sub> during measurement 40 ml/min. The results are given in the Table 2.

### 3. Results and discussion

Within the frame of the project two PP concentrates with a content of 5 % of photoluminescent pigments were prepared, and these were used for the preparation of fibres with a pigment content of 0–5 %. The production of the concentrates and fibres during the process was without any problems.

Table 1 The composition of the PP master batches and the main technological parameters of production

ID	Polymer		Luminescent pigment		Dispersion agent		Pressure behind the TE	Drive loading
	Type	[%]	Type	[%]	Type	[%]		
28/0068	PP	94.5	Lumin1	5	D'	0.5	1	51
28/0069	PP	94.5	Lumin2	5	D'	0.5	0	45

neret of 40/0.5 at spinning temperatures of 270–275 °C, a take-up speed of 200 m/min, a drawing ratio of 1:3 and an individual fineness of filament 13 dtex.

The measurement of the PP fibres' properties was performed using the following procedures:

- The dispersion of the luminescent pigments in the fibres was determined by an optical microscope at a magnification of 255x. The pictures are shown on Figs. 1a, b.
- The measurement of the mechanical properties of the PP fibres was determined according to the STN EN ISO 5079 norm. The results are shown on Fig. 2.
- The fibres' colouristic properties (CIELab) at the phase of emission measured by the ULTRASCAN XE (HunterLab, U.K.) remission spectrophotometer were performed after 60 min of the fibres' exposure (excitation phase) in an illumination chamber under a D65 light – modified PPS-6.7/97 norm for the evaluation of the colouristic properties under the CIELab system. Because of the rapid change in colour, the fibres were measured only once (1x). That is why it is necessary to consider the results of the measurement of the colouristic properties as informative; it

With the increase in the concentration of photoluminescent pigments in the fibres, a decrease in tenacity (Fig. 2) in the fibres with a content of 5 % of the pigments up to 34–42 % occurs. The dependence of tendency to elongation on the pigment concentration was not determined. A decrease in tenacity occurred, on the one hand, due to the relatively large particles of pigments in comparison with the other common pigments; on the other hand, by the poor level of the

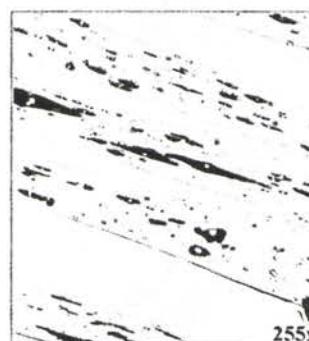


Fig. 1a Microscopic picture of the PP fibres with 3% of the Lumin 1 pigment (magnification 255x)

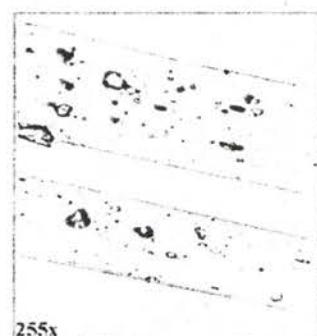


Fig. 1b The microscopic picture of PP fibres with 3% of the Lumin 2 pigment (magnification 255x)

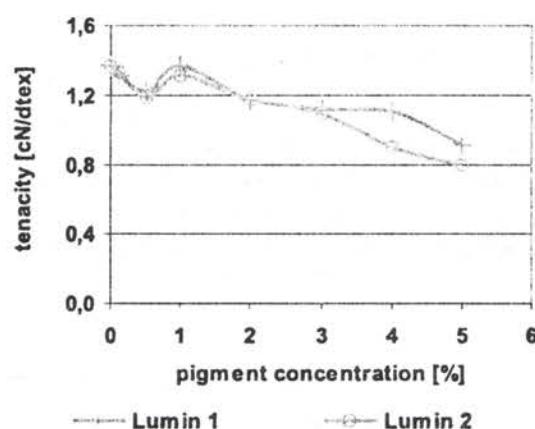


Fig. 2 The effect of the type and concentration of the luminescent pigments on the tenacity of the PP fibres

pigment dispersion, which is visible from the optic microscopy pictures (Figs. 1a, b). In the pictures there is a visible amount of large agglomerates. In the fibres with a Lumin1 content (Fig. 1a), it is possible to see agglomerates of a prolonged shape – the effect of the drawing process. Agglomerates in fibres with a Lumin 2 content (Fig. 1b) have an oval shape, i.e., the effect of the drawing was not significant. It will be necessary to resolve the method of pigment dispersion in concentrates and fibres by changing the temperature set during the masterbatch's preparation or/and by selecting other type of dispersion agent.

Particles of pigments used come under the photoluminescent pigments with smaller dimensions, e.g. their intensity of radiation at the emission phase is weaker. The colouristic properties (Figs. 3–5) were measured by a remission spectrophotometer. The samples had been exposed for a period of 60 minutes under a standard D65 type illumination before the measurement. Because of the rapid change in colour, the fibres were measured only once (1x). That is why it is necessary to consider the results of the colouristic properties' measurement as informative; it will be necessary to revise the method of evaluation in the future. The results obtained and a subjective

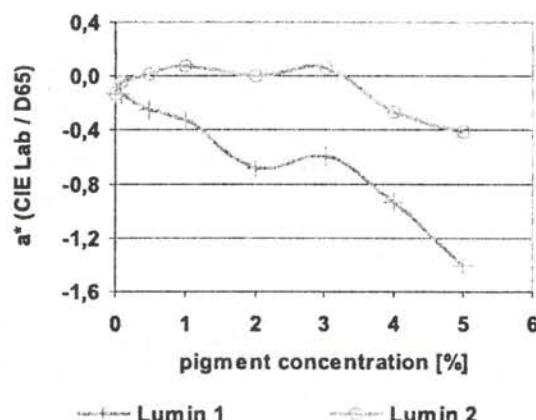


Fig. 3 The effect of the type and concentration of the luminescent pigments on the value  $a^*$  of the PP fibres

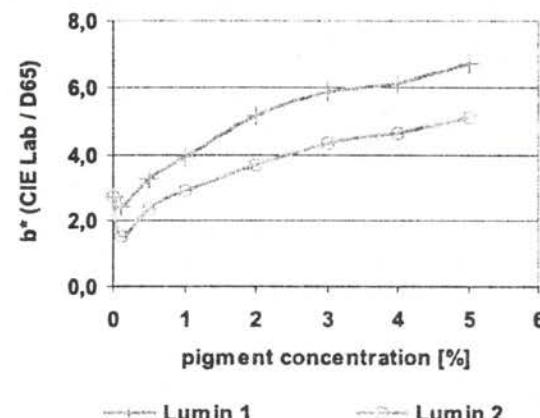


Fig. 4 The effect of the type and concentration of the luminescent pigments on the value  $b^*$  of the PP fibres

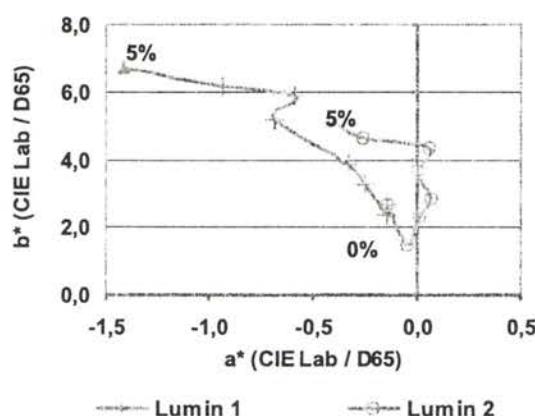
evaluation confirm that the prepared fibres show a photoluminescent effect. In the fibres with an increasing content of Lumin1, the hue is moved to a yellow – green area (Fig. 3–5) at the emission phase. In the fibres with a content of Lumin 2 (Fig. 3–5), the yellow hue is deepened at the emission phase, but the intensity of the hue is less sharp.

From the results of the determination of the thermal characteristics (Table 2), it is clear that fibres with a content of photoluminescent pigments are stable in the whole range of measuring temperatures. The values of the thermal parameters did not change markedly, depending on the type and concentration of pigments from a statistical point of view. But probably in a pigment concentration between 0.1–2%, when the pigments occur, the certain structure changes, which is responsible for the earlier start of crystallization – the higher values of the melting temperature of the polymer (onset). The enthalpies of the crystallization and melting were also changed.

**Table 2** The thermal characteristics of the PP luminescent fibres

ID	Phase of melting		Tm [°C]	Phase of crystallisation		
	T <sub>Onset,m</sub> [°C]	ΔHm [kJ/kg]		T <sub>Onset,c</sub> [°C]	ΔHc [kJ/kg]	Tc [°C]
620/06	152.8±1	79.9±4.0	164.3±1	115.0±1	-89.8±4.5	111.1±1
623/06	151.6±1	82.2±4.1	164.3±1	119.5±1	-92.8±4.6	114.3±1
643/06	153.4±1	81.4±4.1	164.3±1	119.2±1	-91.8±4.6	114.5±1
624/06	154.8±1	81.5±4.1	163.1±1	115.1±1	-88.6±4.5	111.3±1
627/06	151.6±1	81.0±4.1	163.5±1	119.4±1	-90.3±4.5	114.4±1
646/06	153.2±1	84.3±4.2	163.6±1	119.2±1	-93.9±4.7	114.3±1

Note: T<sub>onset,m(c)</sub> (temperature of a melting (crystallisation) beginning); T<sub>m(c)</sub> (melting (crystallisation) temperature of the samples – given by the value of the melting (crystallisation) temperature tip); ΔH<sub>m(c)</sub> (melting (crystallisation) enthalpy).



**Fig. 5** The effect of the type and concentration of the luminescent pigments on the change in shades in the colour area (a\* and b\* values)

#### 4. Conclusion

The preparation of the PP concentrates and fibres with a content of photoluminescent pigments was without problems. The poor level of pigment dispersion and many oversized agglomerates unacceptable in the preparation of fibres are typical of the prepared fibres. The poor dispersion of pigments reflects in the worsen-

ing of the mechanical characteristics of the fibres with the increasing concentration of pigment. The modified fibres show a luminescent effect, although the method of the measurement is problematic. The Lumin1 pigment used shows a more marked luminescent effect with the yellow – green hue.

**Acknowledgements:** This research was performed thanks to the APVV grant agency (Grant No. 20-011404).

#### 5. References

- [1] Singh M. K.: The State-of-the art Smart Textiles. Pakistan Textile Journal (available on-line), August 2004
- [2] Sodomka M.: Contemporary state of intelligent and interactive textile fabrics. In: 13th I STRUTEX '06 international Conference, 27. – 29.11.2006, Liberec. Proceedings, pp. 179–188
- [3] Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH: Lumilux – Leading the way in luminescence. June 2004. available on-line at [www.lumiluxpigments.com](http://www.lumiluxpigments.com)
- [4] Pete's Luminous Creations, available on-line at <http://www.glo-net.com>
- [5] Fisher G.: Bright Future for 'Glow-in-the-dark' Fabric. International Fiber Journal, December 2006, p. 47

Received: December 2006

## Polypropylénové vlákna so špeciálnymi farebnými efektami II. Fotoluminiscenčné pigmenty

Translation of abstract:

**Polypropylene fibres with special colour effects II.**  
**Photoluminescent pigments**

V rámci tejto experimentálnej práce boli pripravené dva PP koncentrát s obsahom fotoluminiscenčných pigmentov a následne vlákna s obsahom 0–5% týchto pigmentov. Cieľom bolo overiť vplyv vybraných fotoluminiscenčných pigmentov na proces prípravy PP koncentrátov a vláken a ich spracovateľských vlastností. Boli stanovené mechanické a koloristické vlastnosti pripravených vláken. Optickou mikroskopiou boli zhotovené obrázky pripravených vláken a DSC metódou boli stanovené termické charakteristiky vybraných vláken.

# THE FUNCTIONALIZATION OF FIBRE MATERIAL SURFACES FOCUSED ON ELECTRICAL PROPERTIES

Murárová A., Podobeková S., Rusnák A.

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

The paper deals with the functionalization of fibre material surfaces, namely polyethyleneterephthalate (PET) and polypropylene (PP) fabrics by focusing pigmentation on electrical properties. Original PET and PP fabrics showed a high degree of electrical volume and surface resistance as well as the accumulation of an electrostatic charge with a high half-time of discharge. After surface reformation by the selected electro-conducting pigments based on aluminium and carbon, the character of the PET and PP fabrics qualitatively changed with regard to their electrical properties. This qualitative change occurred even at only a 2% content of Printex L-6 pigment on the fabric's surface, and such material showed antistatic properties.

## 1. Introduction

Fibre materials based on synthetic fibres are commonly used in the automobile industry. Fibre materials are used for armouring parts of an automobile's construction as a thermal and sound-isolating filling for doors or for interior equipment. One of the requirements for fibre materials for automobiles, which are environmentally sensitive to electrostatic discharges and electrostatic fields, are their appropriate electroconducting properties. From the point of view of electric conductivity, classical synthetic fibres are classified as nonconductors. Their electric resistance is  $10^{12}$ – $10^{14}$   $\Omega\text{m}$ . Electric resistance directly affects electrostatic charges. The surface resistance of  $10^6$ – $10^7$   $\Omega\text{m}$  of fibre material corresponds with very good antistatic properties. The surface electrical resistance of nonconductors corresponds with inappropriate antistatic properties [1–5].

Static electricity is created by the contact between two surfaces, mainly by rubbing. At the same time, electrons are gathered, and static electricity is created on one surface, depending on the electrical unit resistance of the material. The creation of static electricity can be accompanied by the creation of a flash what is unwanted and dangerous.

In order to increase their safety, fibre materials for automobiles are functionalized focusing on their electric properties. Methods for increasing the electro-conducting properties of fibre materials on the level of polymer substances, on the level of surfaces of fibre materials and the implementation of conducting carbon or metal fibres to the textile, respectively hydrophilisating proceedings [6, 7], are well known.

Pigments based on aluminium and carbon are used in our paper to block the creation of electrostatic charges on the surfaces of polyethylenetereftalate (PET) and polypropylene (PP) fibre materials.

## 2. Experimental

### 2.1. Testing material

Standard PET and PP fabrics were pigmented on their surfaces. Pigments based on aluminium and carbon were used:

- Al powder, type ALBO 615,
- Printex L-6, furnace carbon black,
- graphite unmodified.

Printex L-6 and graphite are nanopigments. The pigments were implemented into a pigmenting paste.

Composition of the pigmenting paste: Pigment content – 1–5% for the fabric's weight, acrylate and polyvinylacetat fixing agent – 10%, sodium alginate – 2% water solution, Novanik 1010 and Slovafol 909 wetting reagent.

The pigmenting paste was applied to the PET and PP fabrics by stippling on a laboratory foulard with a 100% wring. The fixation of the fabrics modified on their surfaces was realized by the thermal-air at 200 °C, 2 minutes or microwave at 900 W, 1 minute. The ensemble of the model testing samples is listed in Table 1.

### 2.2. Testing methods

#### 2.2.1 Measurement of volume and surface resistance

In order to measure the electrical volume and surface resistance of the pigmented PET and PP fabrics, the flow measurement method through an object was applied at a constant one-direction voltage on a Keithley 617 Programmable Electrometre machine and TETTEX 2904/SA Guard Ring Capacitor. The working procedures were according to the STN IEC 93 norm.

The equation for calculation of the volume resistance  $\rho$ , [ $\Omega\text{m}$ ]:

Table 1 PET and PP fabrics modified on their surface and the modification conditions

Number of sample	Type of fabrics	Type of pigment	Fixation method	Fixation reagent	Pigment content in paste [%]	Figure
A	PET	–	–	–	–	1.2
B	PP	–	–	–	–	3.4
1	PET	Printex L-6	thermal-air	acrylic	5	1.2
2	PET	Printex L-6	thermal-air	PVAc	5	1.2
3	PET	Printex L-6	microwave	acrylic	5	1.2
4	PET	graphite	thermal-air	acrylic	5	1.2
5	PET	graphite	thermal-air	PVAc	5	1.2
6	PET	graphite	microwave	acrylic	5	1.2
7	PET	graphite	microwave	PVAc	5	1.2
8	PET	ALBO 615	thermal-air	acrylic	5	1.2
9	PET	ALBO 615	thermal-air	PVAc	5	1.2
10	PET	ALBO 615	microwave	acrylic	5	1.2
11	PET	ALBO 615	microwave	PVAc	5	1.2
12	PP	Printex L-6	thermal-air	acrylic	1	3.4
13	PP	Printex L-6	thermal-air	acrylic	2	3.4
14	PP	Printex L-6	thermal-air	acrylic	3	3.4
15	PP	Printex L-6	thermal-air	acrylic	4	3.4
16	PP	Printex L-6	thermal-air	acrylic	5	3.4
17	PP	Printex L-6	thermal-air	PVAc	1	3.4
18	PP	Printex L-6	thermal-air	PVAc	2	3.4
19	PP	Printex L-6	thermal-air	PVAc	3	3.4
20	PP	Printex L-6	thermal-air	PVAc	4	3.4
21	PP	Printex L-6	thermal-air	PVAc	5	3.4

$$\rho = \frac{U\pi(d_1 + g)^2}{4Ih} \quad (1)$$

The equation for calculating the surface resistance  $\sigma$ , [ $\Omega$ ]:

$$\sigma = \frac{U\pi(d_1 + g)}{lg} \quad (2)$$

where  $U$  is the measuring voltage,  $I$  is the unit flow,  $d_1$  is the diameter of the measuring electrode,  $h$  is the sample's thickness,  $g$  is the size of space between the measuring and protective electrodes.

The electric flow was in accordance with the norm measured one minute after the voltage connection.

### 2.2.2 Measurement of the electrostatic charge

A Polystat PS-1 integral electrometer with a charging corona was used in order to measure the electrostatic charge of the PET and PP fabrics according to Cs. patent 215536. The principle of the creation of an electrostatic charge dwells in the fact that the creation of impulses occurs without any connection with the measuring sample in the way that the rotating table periodically guides the charged sample close to the isolated exploring element. Electrically induced charges change to actual charges by a system of magnetically operated contacts. During every rotation, the exploring

element connects with the entry of the plotting machine for a moment shorter than 1ms when the exploring element discharges to low ohm entry. The specific measuring parameters are the following:

- maximal voltage achieved after 5 seconds of the charging corona on the textile material's surface
- speed of the decline in charging from the maximal voltage value to half of it. This time is called the half-time of discharging and is expressed in seconds.

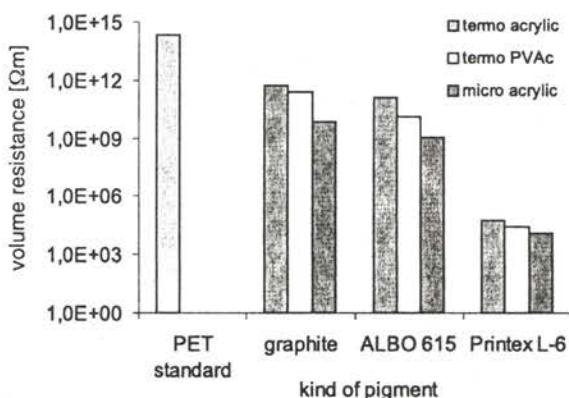
### 3. Results and discussion

The surfaces of the PET and PP fabrics were pigmented by standard methods used during textile finishing. The pigments were selected with a focus on reforming the electrical properties, specifically the volume resistance, the surface resistance and the surface's electrostatic potential. For operative reasons it is necessary to prevent the accumulation of electrostatic charges on textile material surfaces, respectively the electrical resistance to reach the level which disables the accumulation of the electrostatic charge. The pigments used are electro-conducting, and the pigments' elements have nano-dimensions. A fixation reagent is essential during the above-mentioned pigmenting in order to fix the dispersion particles of the pigments to

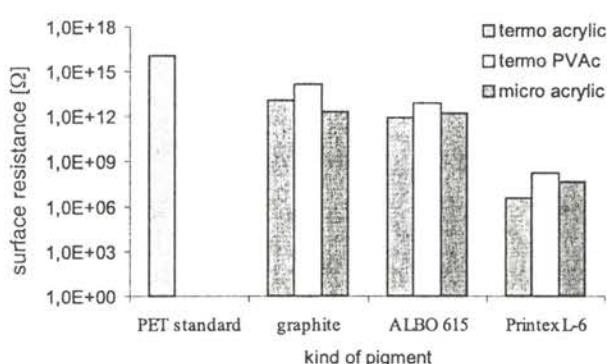
the textile material's surface. The effect of the various chemical fixation reagents used during the experiment was not essentially seen on the different values of the volume and surface resistance. Furthermore, the experiment showed that thermal and microwave fixation equally affects the surface and volume resistance of the PET and PP textile fabrics modified on their surfaces. Microwave energy during the fixation of the fabrics modified on their surfaces is more advantageous due to the 50% time savings compared to thermal-air fixation.

The primarily measured values of the electrical volume and surface resistance helped us to evaluate the dependency of the volume and surface resistance of the PET fabrics modified on their surfaces from the type of pigment and various pigment fixations (Fig. 1, 2). The dependency proves that the Printex L-6 pigment is highly efficient and qualitatively changes the material's character when considering the electrical properties. The effect of the other two pigments used based on carbon and aluminium – graphite and ALBO 615 - is smaller than the change in electrical properties compared to Printex L-6. The effect of Printex L-6 on electrical properties was further evaluated in its dependency from its content on the PP fabric surface (Fig. 3, 4). The dependency shows an important change in the volume and surface resistance at a 2% even Printex L-6 content, and these are electro-conducting smuts. The Printex L-6 provides the textile material with its antistatic character.

The potential measurements of the electrostatic surface on Polystat PS-1 showed that not all the model PET and PP fabrics modified by pigments on their surfaces had an electrostatic charge. After charging the corona they immediately discharged, and the half-time of the discharge could not be recorded. The original referential PET and PP fabrics unmodified on their surfaces showed a maximal voltage value after 5 seconds of charging the corona as well as a measurable and relatively long half-time of the discharge. The initial maximal voltage of 0.74 kV and 20 minutes half-



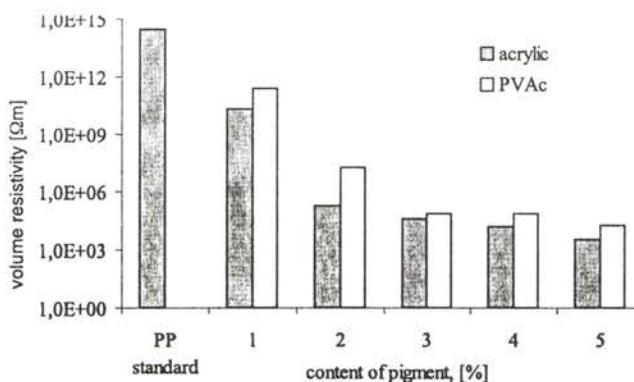
**Fig. 1** Dependency of volume resistance of PET fabric from kind of pigment; 5% pigment content, termo – is thermal-air fixation, micro – is microwave fixation



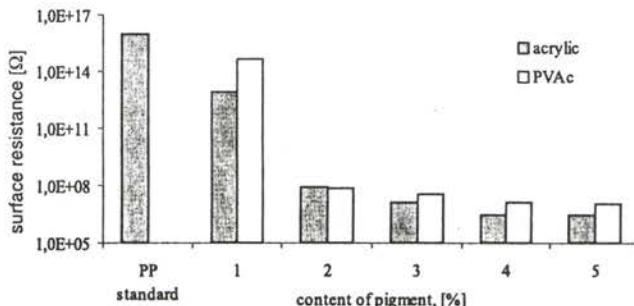
**Fig. 2** Dependency of surface resistance of PET fabric from kind of pigment; 5% pigment content, termo – is thermal-air fixation, micro – is microwave fixation

time of discharge were measured for PET fabric. Initial maximal voltage of 0.80 kV and a very long half-time of discharge, the voltage decreased to 0.70 kV after discharging for 20 minutes, were measured for the PP fabrics. The above mentioned values demonstrate the presence of an electrostatic charge on the original PET and PP fabrics unmodified on their surfaces, which was eliminated by the pigmenting - surface modification.

The group of evaluated PET fabrics pigmented on their surfaces demonstrates that the surface resistance in  $\Omega$  varies in digits from  $10^6$ – $10^{13}$  and the corresponding volume resistance in  $\Omega \text{m}$   $10^4$ – $10^{11}$ . The volume



**Fig. 3** Dependency of the volume resistance of PP fabrics from the content of Printex L-6 pigment; thermal-air fixation



**Fig. 4** Dependency of the surface resistance of a PP fabric from the content of Printex L-6 pigment; thermal-air fixation

resistance of the PET fabrics modified by the Printex L-6 electro-conducting pigment varies in digits from  $10^4$ – $10^5$  Ωm and the surface resistance from  $10^6$ – $10^8$ , which classifies them as textiles with an antistatic modification.

PET fabrics modified on their surface by graphite and ALBO 615 show their volume and surface resistance on a very close level. The electrical volume resistance is from  $10^8$ – $10^{11}$  Ωm and the electrical surface resistance is from  $10^{11}$ – $10^{13}$  Ω.

#### 4. Conclusion

The functionalization of textile materials by pigmenting by electro-conducting particles is a solution to the electro-conducting character of textile materials.

- PET and PP fabrics without surface modification showed a high degree of volume and surface resistance as well as a potential electrostatic surface.
- PET and PP fabrics modified on their surfaces by ALBO 615, graphite and Printex L-6 pigments showed considerably lower values of volume and surface resistance up to 50% in comparison to PET and PP fabrics without surface modifications.
- The Printex L-6 pigment, even at 2% of its content, applied to a surface qualitatively changes the charac-

ter of PET and PP fabrics when considering electrical properties.

- The surface modification of PET and PP fabrics by ALBO 615, graphite and Printex L-6 pigments eliminates the creation of electrostatic charges.

**Acknowledgement:** The support of the VEGA grant agency, Grant No. 1/2451/05, is appreciated.

#### 5. References

- [1] Uyama Y., Kato K., Ikada Y.: Surface modification of polymers by grafting. *Adv. Polym. Sci.*, 1998, 137, pp.1–39
- [2] Uyama Y., Ikada Y.: Lubrication of polymer surfaces. Lancaster, Technomic Press, 1994
- [3] Chen Q., Chen W., Qian J., Zhang X., Chen Z.: Research on triboelectric beneficiation of ultrafine coal. *Proceedings Annu. Int. Pittsburgh, Coal Conf.*, 1999, pp. 38–41
- [4] Maršálková M.: Vliv údržby na změnu vlastností textilií pro speciálne čisté provozy. In: STRUTEX, TU v Liberci, Liberec, ČR, 1998, s. 180–188
- [5] Milíký J.: Textilní vlákna. Speciální vlákna. Prednášky, TU v Liberci, Liberec, ČR 2005, s. 75–82, ISBN 80-7083-892-2
- [6] Kodama J., Foerch R., McIntyre NS, Castle GSP: Effect of plasma treatment on the triboelectric properties of polymer powders, *J Appl. Phys.*, 74, 6, 1993, pp. 26–33
- [7] Shishoo R.: An overview of the recent developments in materials for protective clothing. Symposium Techtextil, Moscow, Rossia 2003

Received : February 2007

## Funkcionalizácia povrchov vláknitých materiálov so zameraním na elektrické vlastnosti

Translation of abstract:

**The functionalization of fibre material surfaces focused on electrical properties**

V príspevku sa pojednáva o funkcionalizácii povrchov vláknitých materiálov, konkrétnie polyetyléntereftalátových (PET) a polypropylénových (PP) tkanín pigmentovaním so zameraním na elektrické vlastnosti. Pôvodné PET a PP tkaniny vykazovali vysokú elektrickú objemovú a povrchovú rezistivitu ako aj hromadenie elektrostatického náboja s vysokým polčasom vybijania. Po reformovaní povrchov vybranými elektrovodivými pigmentmi na báze hliníka a uhlíka sa kvalitatívne zmenil charakter povrchov PET a PP tkanín vzhľadom na elektrické vlastnosti. Táto kvalitatívna zmena sa prejavila už pri 2% obsahu pigmentu Printex L-6 na povrchu tkaniny a takýto materiál vykazoval antistatické vlastnosti.

## FIBRE MATERIALS BASED ON POLYESTER AND POLYLACTIDE FIBRES

Jambrich M.<sup>1</sup>, Šiarníková J.<sup>2</sup>, Murárová A.<sup>3</sup>, Starigazda J.<sup>4</sup>, Sýkorová J.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Industrial Technologies TnU AD Púchov, SK

<sup>2</sup>Quiltex, a.s., Liptovský Mikuláš, SK

<sup>3</sup>Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava, SK

<sup>4</sup>Research Institute for Man-Made Fibres, Svit, SK

The paper deals with the preparation, structure and properties of fibre materials made from polyethyleneterephthalate (PET) and polylactide (PLLA) fibres. Housing textiles represent a basic component of human habitation. This sector includes covers. Feathers, wool and secondary textile raw materials from natural and chemical fibres represent classic fillings for covers. Currently, synthetic fibres, especially PET, are commonly applied to fillings. The paper focuses on the application of microbial PLLA fibres and their blends with PET fibres into webbings as fillings for covers. The paper deals with the over-molecular, morphological and macromorphological structure of fibres and webbings and their mechanical and thermal properties.

### 1. Introduction

Fibre materials constitute an important part of the textile industry. One of the fields for their application are housing textiles. Covers make up a part of this category. The covers' fillings can be made of feathers, wool, secondary textile raw materials and, currently, of special synthetic fibres. These are mainly PET and PP fibres with a modified longitudinal and cross-section geometry. The use of synthetic fibres has resulted in an increasing demand quality factor for textile products – covers [1, 2, 10].

Special synthetic types of fibres with a modified geometry are most suitable for the production of covers.

Profiled, hollow and shaped fibres have, in comparison to fibres with a full profile, the following advantages: a higher volume weight, a higher unit surface, a considerably higher degree of permeability, a lower dis-

position to crumbling, a higher resistance to deformation, an improved shape retention, a modified feel, an increased transport of humidity and increased thermal isolation of the products made from them.

The transport of heat and humidity, together with air permeability, are the main physiological properties of fibre materials. This is due to the basic physiological activities of the human body and requirements during the usage of clothing and housing products (Fig. 1), [12].

Most fibre-forming polymers are made of a non-renewable raw material resource – oil. Classic polymer systems cause a number of problems concerning negative effects on the environment, and part of them cannot be recycled. The new raw material basis is a hopeful solution that offers polymers which are more environmentally friendly.

Currently, an attention is drawn to the observation of microbial polymer systems that are prepared on the basis of natural renewable and nontoxic products. The one most observed is the production of polylactic acid, but there are other well-known polymers such as polycaprolacton, polybutylensukcinat and poly-3-hydroxybutyrate (Table 1). Polylactic acid is produced from agricultural products such as corn, potatoes, sugar-beets, sugar-cane and waste biomass. The agricultural production of these resources constantly increases, unlike the planet's oil resources on which conventional synthetic polymers are based and which can run out in the future. Polylactic acid is liable to hydrolytic degradation and biological decomposition. Carbon dioxide and water are the final decomposition components. From this point of view, polylactic acid represents no threat to the environment [1, 3, 4].

Fibres from polylactic acid are one of the most promising biodegradable fibres presenting the character of natural and synthetic fibres. Their properties and

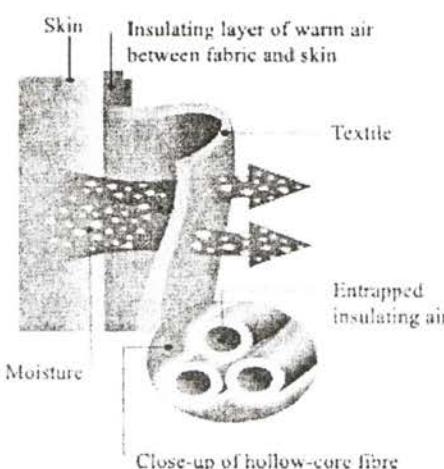


Fig. 1 Humidity transport through a textile layer

**Table 1** Chemical structure of biodegradable polymers

Polymer	Basic unit	Monomer	Comment
acid polylactic (PLLA)	The structure shows a repeating unit consisting of an oxygen atom bonded to a carbon atom, which is bonded to a methyl group (CH3) and a carbonyl group (CO).	HO-CH(CH3)-COOH	optic isomer L(+) a D(-)
poly-3-hydroxybutyrate (PHB/V)	The structure shows a repeating unit consisting of an oxygen atom bonded to a carbon atom, which is bonded to a methyl group (CH3), another carbon atom (CH), and a carbonyl group (CO). The CH group has a hydrogen atom (H2) attached.	HO-CH(CH3)-CH(H2)-COOH	optic isomer L(+) a D(-)
polybutylensukcinat (PBS)	-O-(CH2)4-O- -O-(CH2)2-CO-	HO-(CH2)4-OH HOOC-(CH2)2-COOH	-
polycaprolacton (PCL)	-O-(CH2)5-CO-	HO-(CH2)5-COOH	-

preparation are the best compared to other biodegradable polymers such as polybutylensukcinat, poly-3-hydroxybutyrate, modified starch and polycaprolacton (Table 1).

Polylactides are made of lactic acid. Lactic acid ( $\alpha$ -hydroxypropionic acid) is a simple natural organic acid found in animal bodies, plants and germs. Biologically, it easily decomposes without any side effects on the environment. Lactic acid can be a polycondensate. It has an asymmetric carbon and creates two optic isomers. It is produced by the fermentation of L (+) lactic acid. Poly-L-lactic acid (PLLA) has a high degree of crystallization, whereas the copolymer L/D of lactic acid has a lower degree of crystallization or is amorphous [4, 8, 9].

Most of the physical properties of fibres made from PLLA are comparable to conventional synthetic fibres such as PET and PA6 (Table 2). The physical properties of the PLLA polymer such as melting temperature, crystallization and modulus are conditioned by copolymerization procedures such as L- and D- acid copolymerization or other comonomers.

PLLA fibres have good mechanic properties and temperature resistance. The PLLA fibres' properties are conditioned by molecular weight and preparation proceedings. They can be prepared with various cross-sections and longitudinal geometries. Thus, fibres made from PLLA can be applied to clothes, housing and technical textiles [4–8].

**Table 2** The physical-mechanical properties of fibres made from PET, PLLA and PA6 polymers

Properties	PET	PLLA	PA6
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	1400	1270	1150
Refraction index	1.58	1.45	1.53
Crystallization temperature [°C]	170	103	140
Remaining humidity [%]	0.4	0.6	4.5
Combustible heat [kJ/kg]	23000	19000	31000

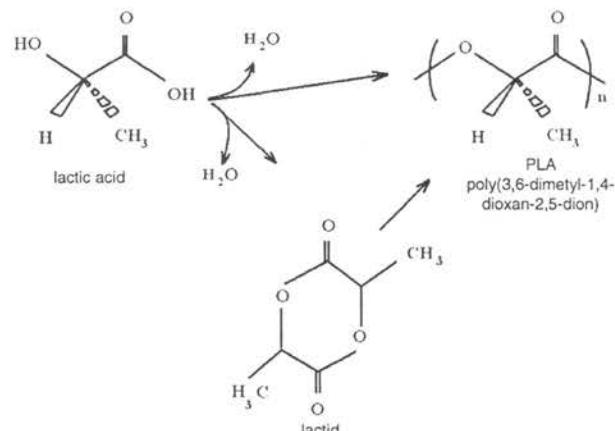
PLLA is produced from a monomer of lactic acid using the two following procedures (Fig. 2):

1. directly by polycondensation from the lactic acid
2. indirectly via dimer-lactide polymerization with a cycle opening.

The lactic acid obtained from D- glucose fermentation exists 99.5% as a L-isomer and 0.5% as a D-isomer. The production of cyclic dimer, the intermediate product and lactide can result in three different potential forms. The D- and L- forms of lactide are always optically active, unlike the mezzo-form, which is inactive and reports a lower melting point. The polymerization with a lactide circular opening creates polymers in a certain range of molecular weights with a combination of L and D isomers. If the L level in a polymer is higher, the polymer and related products crystallize. Fig. 3 illustrates the gradual steps from corn to various products [4, 8].

PLLA polymer processing is oriented towards fibres, foils, plastic bottles and lamination.

PLLA polymers enable the preparation of multi-component fibres (core/lateral area, polyfibrillar or segmented types) with modified physiological and biodegradable properties.

**Fig. 2** The main directions of PLA production

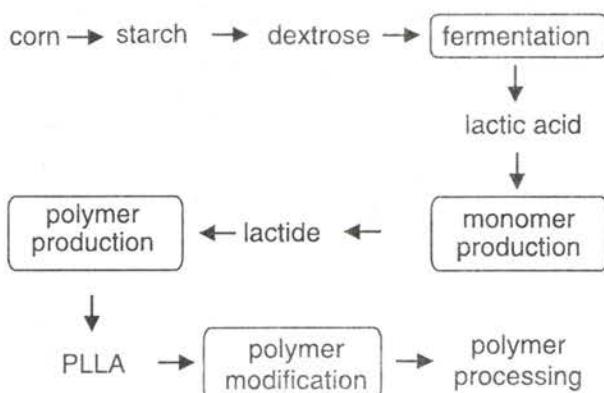


Fig. 3 The processing from corn to various PLLA products

PLLA polymers can gradually replace the existing fibre-forming polymers from non-renewable raw material resources as they have at the same time the same properties as microbial types of fibres.

During the PLLA fibre application, the possibilities of improving classic textile material structures and non-woven textiles using a combination of natural and synthetic fibres supporting the usage of good PLLA properties such as cover fillings are studied [4, 8].

## 2. Experimental

### 2.1 Testing methods for fibre evaluation

The following testing methods were used for evaluating the PET fibres (manufactured by Tunex) and PLLA fibres (manufacturer Cargill Dow LLC):

- optical microscope for scanning longitudinal and cross-section fibre profile
- electron microscope for scanning internal morphological structure
- mechanical hardness and elongation measurement method on Instron machine
- thermal analysis method.

### 2.2 Preparation and testing methods for evaluating webbings

#### 2.2.1 Preparation of webbings

Webbings composed from PET and PLLA fibres in different ratios were prepared mechanically on the operating equipment (Fig. 4).

#### 2.2.2 Testing methods for evaluating webbings

– The contact method of measurement on an Alambeta machine was used in order to measure the thermal properties of webbings made from PET and PLA fibres during heat transfer by convection [10]. The concept behind the machine's functioning is the mathematical processing of the time of the thermal flow from

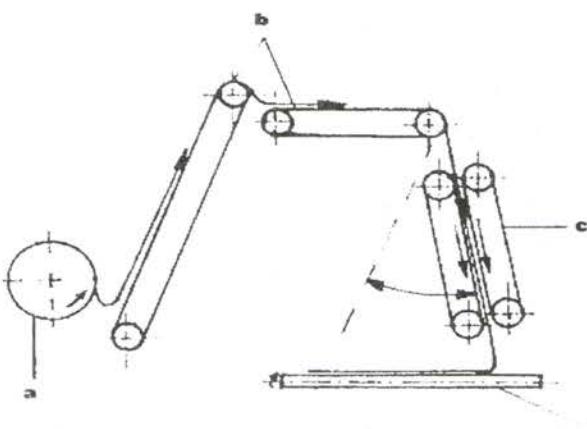


Fig. 4 Webbing preparation scheme; a – scanning roller, b – lifter belt for spider web, c – pair of mutual swinging belts, d – delivery carrier

unstable to stable running through the sample due to the different temperatures on both sides of the testing sample's surface. A higher temperature on one side of the sample is caused by the heating board that was attached to the sample. The measurement results are the following thermal properties: Thermal conductivity  $\lambda$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ], area resistance of heat transfer  $r$  [ $\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$ ] and thermal absorptivity  $b$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1}$ ].

The measurement of the webbing's surface temperature change during heat transfer by radiation was realized by a thermovision method using the Vigo system-20 thermovision camera and Therm V-20 computer program. The volunteer's skin, which was covered and uncovered by the webbing, served as a thermal resource of radiation. The webbing's temperature on the external layer from the skin was measured, and the thermal change on the webbing's surface in relation to the outside air temperature was evaluated.

– An image analysis using a camera and Lucia computer program was used to evaluate the volume ratio of the fibres and air in the webbing.

## 3. Results and discussion

The internal morphological structure of the PET and PLLA fibres used for preparing the webbings is fibrillar (Fig. 5). The PET and PLLA fibres in a cross-section profile contain one hollow that, in a longitudinal profile, changes into one channel (Fig. 6).

The basic physical properties of the PET and PLLA fibres are listed in Table 3.

Weight loss at isometric temperatures of 230 °C and 280 °C was observed in order to evaluate the effect of the thermal charge of the PLLA polymer (Fig. 7).

The dependency illustrated in Fig. 7 proves that the change in weight at a time interval of 5 to 20 minutes is a maximum of 4%. Consequently, appropriately modified PLLA polymers are adequately stable at a

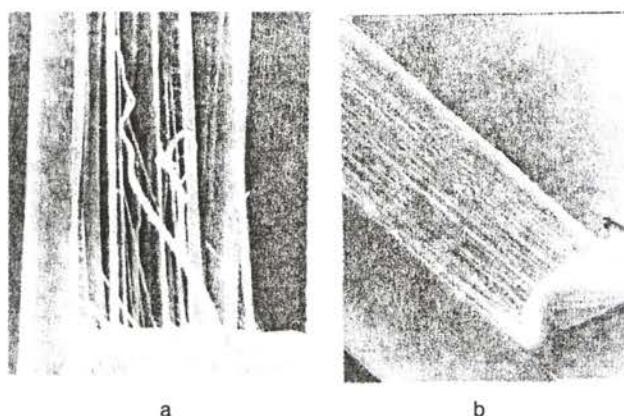


Fig. 5 REM pictures of internal structure a) PLLA fibres b) PET fibres

temperature range from 230 °C to 280 °C during the fibres' preparation.

The theory of heat transfer through a layer of a certain thickness says that the transfer occurs by conduction, radiation and convection. There are many factors that affect the prevailing method of heat transfer. The heat transfer through a layer of fibre material is also affected by the structure and properties of the elementary fibres as well as the fibres' properties and the fibres' material macrostructure [10, 11].

Table 4 demonstrates that an increase in the PLLA fibres' ratio inside the webbings originates a decrease in thermal conductivity ( $\lambda$ ), an increase in the heat transfer area's resistance ( $r$ ) and a considerable decrease in thermal absorptivity ( $b$ ). According to the measured results, the PLLA fibres inside the webbings added to the PET fibres ensure an increase in thermal isolation. Equally, the dependency in Fig. 8 proves that the increase in the PLLA fibres' ratio inside the webbings causes a decrease in the webbing surface temperature compared to the area temperature. The collective results prove that the PLLA fibres inside the webbings result in a higher thermal radiation impermeability, which corresponds with the increase in thermal isolation.

The air volume percentage between the fibres was evaluated via an image analysis of webbings made from 100% PET fibres and 100% PLLA fibres (Fig. 9). The results of the method used do not include the volume of air permanently kept inside the fibres' channels and causes their thermal isolation to increase.

Transfer through a textile layer is affected by the fibres' structure, the mutual fibre composition in a

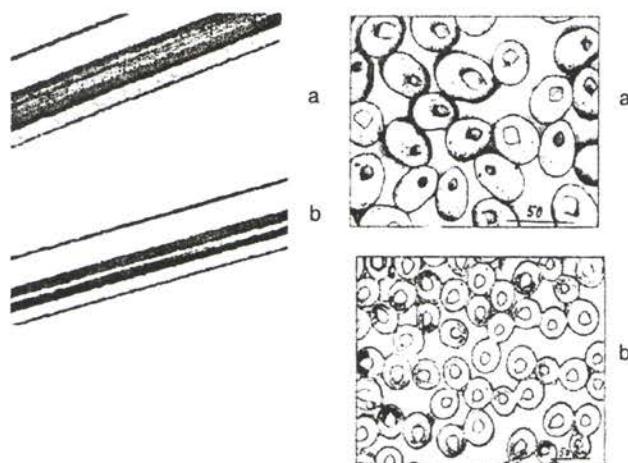


Fig. 6 Microscopic pictures of profile of longitudinal and cross-section fibres; a) PET fibres b) PLLA fibres

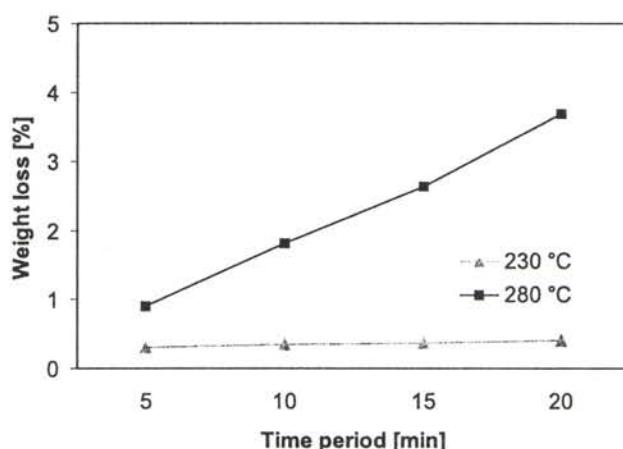


Fig. 7 Weight loss dependency of the PLLA polymer from the time of 230 °C and 280 °C temperature effect by thermal analysis method

layer and the leaks between the fibres that are filled with air. Air participation in non-woven textile webbings is high, which predetermines them for the production of products such as covers.

#### 4. Conclusion

The preparation of fibre materials based on PLLA fibres from renewable raw material resources is more advantageous compared to synthetic PET fibres mainly because PLLA fibres are biodegradable, recyclable and

Table 3 Basic physical properties of PET and PLLA fibres.

Fibre	Linear density [dtex]	Strength [cN/dtex]	Elongation [%]	Tm [°C]	Kp [%]	Tg [°C]
PLLA	8.0	1.0	39.3	175	48	58
PET	8.8	2.7	53.7	256	50	69

Table 4 Thermal-isolating properties of webbings made from PET and PLLA fibres

Webbing composition	$\lambda \cdot 10^3$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	b [W.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1/2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$r \cdot 10^3$ [W <sup>-1</sup> .K.m <sup>2</sup> ]
100% PET	54.4	53.4	229
80% PET+20% PLLA	52.3	32.3	255
60% PET+40% PLLA	52.3	32.1	252
40% PET+60%PLLA	52.1	32.1	252
20%PET+80%PLLA	50.7	32.0	253
100%PLLA	49,9	27,9	262

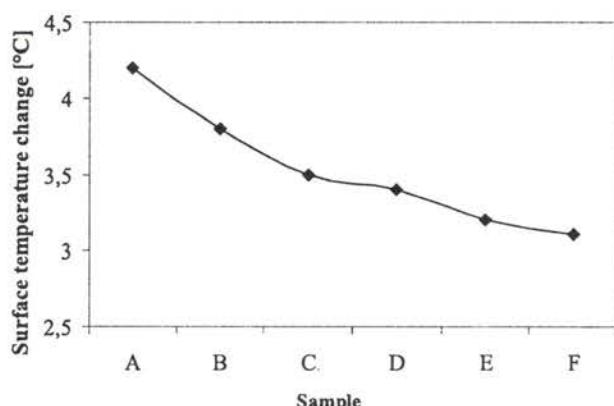


Fig. 8 Change in surface temperature of webbings made from PET and PLLA fibres; A – 100 % PET, B – 80 % PET + 20 % PLLA, C – 60 % PET + 40 % PLLA, D – 40 % PET + 60 % PLLA, E – 20 % PET + 80 % PLIA, F – 100 % PLLA

more biocompatible to living organisms. With regard to thermo physiological comfort, covers are given higher thermal isolating properties due to the application of one-hollow PLLA fibres in webbings in conjunction with PET fibres.

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

## 5. References

- [1] Jambrich M., Sroková I., Starigazda J., Sýkorová J., Šiarnik M.: The structure and properties of fibre materials based on synthetic and polylactide polymers. In: Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Material Conference TEXCO 2006, 17–18 August 2006, Ružomberok, pp. 7–12
- [2] Tokamanis Ch., Walter L.: Die Umsetzung der Europäischen Technologieplattform für Textilien und Bekleidung. In: 45. Chemiefasertagung, 20–22 September 2006, Dornbirn
- [3] Erth H.: New Insights into the Production of Biodegradable Spunbonds from Polylactides and Polylactide Blends. In: 45. Chemiefasertagung Dornbirn. 20.–22. September 2006
- [4] Jambrich M., Gundzová M.: Príprava mikrobiálnych typov vláken. Štúdia rozvoja polylaktidových vláken. Technické textílie. FPT TnU AD Púchov, 2005, pp. 1–23
- [5] Matsui M., Kondo Y.: Biodegradable Fibers Made of Polylactide Acid (PLA). Chemical Fibers International 46, 1996, p. 318
- [6] Dartee M., Lunt J., Shafer A.: Nature Works PLA: Sustainable performance fiber. Chemical Fibers International 50, December 2000, pp. 546–551
- [7] Cawa S.: PLA – Fasern für Vliestoffe. In: 45. Chemiefasertagung, 20–22 September 2006, Dornbirn
- [8] Linnemann B., Sri Harwoko M., Gries T.: Polylactide fibers (PLA). Chemical Fibers International 53, December 2003, pp. 426–433
- [9] Schmack G., Aguino E., Vogel R., Tändler B., Häußler L., Voigt D.: Investigation of the recycling capability of polylactide (PLA). Chemical Fibers International 5, 2005, pp. 292–297
- [10] Sýkorová J., Jambrich M., Hajduchová L., Murárová A., Šiarnik M.: Štruktúra a vlastnosti vláknitých materiálov na báze špeciálnych typov PES vláken. Chemické listy 98, 2004, 8, pp. 576
- [11] Kopal I.: The thermovision inspection of special types of fibred textile materials. In: 2<sup>nd</sup> International Material Conference TEXCO 2006, 17–18. August 2006, Ružomberok
- [12] Budzák D., Jambrich M., Kochan J., Štupák A., Revúš M.: Development of special types of PP fibers in Slovakia. Chemical Fibers International, 3, June 2006, pp. 161–163

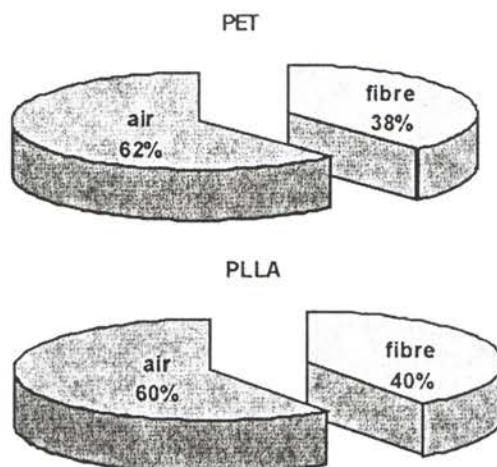


Fig. 9 Fibre/air volume ratio inside webbing

# Vláknité materiály na báze polyesterových a polylaktidových vlákien

Translation of article:

## Fibre materials based on polyester and polylactide fibres

Článok pojednáva o príprave, štruktúre a vlastnostiach vláknitých materiálov z polyetyléntereftalátových (PET) a polylaktidových (PLLA) vlákien. Bytové textilie sú neodmysliteľnou súčasťou ľudských príbytkov. Do tejto oblasti sa zaraďujú aj prikrývky. Klasickou výplňou prikrývok je perie, vlna a druhotné textilné suroviny z prírodných a chemických vlákien. V súčasnosti sa v značnej miere aplikujú do výplní prikrývok syntetické vlákna, najmä PET. Článok je orientovaný na aplikáciu mikrobiálnych PLLA vlákien a ich zmesí s PET vláknami do rún ako výplní prikrývok. V článku sa pojednáva o nadmolekulovej, morfologickej a makromorfologickej štruktúre vlákien a rún, a o ich mechanických a tepelných vlastnostiach.

### 1. Úvod

Vláknité materiály tvoria dôležitú súčasť textilného priemyslu. Jedna z oblastí uplatnenia vláknitých materiálov sú bytové textilie. Do tejto kategórie zaraďujeme aj prikrývky. Výplň prikrývok môže byť tvorená perím, vlnou, druhotnými textilnými surovinami a v súčasnosti je zabezpečovaná špeciálnymi syntetickými vláknami. Sú to najmä PET a PP vlákna so zmenenou pozdĺžnou a priečnou geometriou. Využívanie syntetických vlákien spôsobila vyššia náročnosť na kvalitu textilných výrobkov – prikrývok [1, 2, 10].

Pre výrobu prikrývok najviac vyhovujú syntetické špeciálne typy vlákien so zmenenou pozdĺžnou a priečnou geometriou. Profilovaním vlákien v priečnom a pozdĺžnom tvaru pri zvlákňovaní a tvarovaní sa môžu získať rozmanité typy vlákien s vlastnosťami s pridanou hodnotou.

Profilované, duté a tvarované vlákna majú v porovnaní s vláknami s kruhovým profílom tieto prednosti: vyššia objemová hmotnosť, vyšší merný povrch, podstatne zvýšená priedušnosť, znížený sklon k žmolkovaniu, zvýšená odolnosť voči deformácii, zlepšená tvarová stálosť, zmenený ohmat, zvýšený transport vlhkosti, vyššiu tepelnú izoláciu výrobkov z nich vyrobených.

Hlavné fyziologické vlastnosti vláknitých materiálov sú transport tepla, vlhkosti a pripustnosť vzduchu, čo vyplýva zo základných fyziologických činností organizmu a z potrieb pri používaní odevného a bytového výrobku (Obr. 1), [12].

Obr. 1 Transport vlhkosti cez textilnú vrstvu

Prevažná časť vláknotvorných polymérov sa vyrába z neobnoviteľného zdroja surovín – ropy. Klasické polymérne systémy prinášajú so sebou rad problémov týkajúcich sa negatívneho ovplyvňovania životného prostredia a časť z nich nie je možné recyklovať. Priaznivým riešením je nová surovinová základňa, ktorá poskytuje polymery priateľnejšie pre životné prostredie.

V súčasnosti sa pozornosť zameriava na mikrobiálne polymérne systémy, ktoré sú pripravované na báze prírodných obnoviteľných a netoxických produktov. Najviac z nich preskúmaná je výroba polyliečnej kyseliny, známe sú aj ďalšie polymery napr. polykaprolakton, polybutylén-sukcinát, poly-3-hydroxybutyrát (Tab. 1). Priemyselne sa polyliečna kyselina vyrába z poľnohospodárskych plodín ako je kukurica, zemiaky, cukrová repa, cukrová trstina a odpadová biomasa. Poľnohospodárska produkcia týchto zdrojov neustále rastie na rozdiel od svetových zásob ropy, od ktorých závisia konvenčné syntetické polymery, ktoré sa môžu v budúcnosti vyčerpať. Polyliečna kyselina podlieha hydrolytickej degradácii a biologickému rozpadu. Konečnými zložkami rozpadu sú oxid uhličitý a voda. Z tohto hľadiska polyliečna kyselina neznamená pre životné prostredie žiadne ohrozenie [1, 3, 4].

Vlákna z polyliečnej kyseliny sú jedným z najslubejnejších biodegradovateľných vlákien, ktoré prezentujú charakter prírodných i syntetických vlákien. Ich vlastnosti a príprava sú najlepšie v porovnaní s biodegradovateľnými polymérmi, ako sú polybutylén-sukcinát, poly-3-hydroxybutyrát, modifikovaný škrob, polykaprolakton (Tab.1), [4].

Polylaktidy sa vyrábajú z kyseliny mliečnej. Kyselina mliečna (kyselina  $\alpha$ -hydroxypropiónová) je jednoduchá prírodná organická kyselina, ktorá sa nachádza v tele zvierat, rastlín a mikróbov. Ľahko sa biologicky rozkladá v prírode, bez zásahov do prostredia. Kyselina mliečna môže polykondenzovať. Má asymetrický uhlík a vytvára dva optické izoméry. Vyrába sa fermentáciou ako L (+) mliečna kyselina. Poly-L- mliečna kyselina (PLLA) má vysokú kryštalinitu, zatiaľ čo kopolymér L/D mliečnej kyseliny má nižšiu kryštalinitu, alebo je amorfný [4, 8, 9].

Tabuľka 1 Chemická štruktúra biodegradovateľných polymérov

Vlákno z PLLA má väčšinu fyzikálnych vlastností porovnatelných s konvenčnými syntetickými vláknami napr. PET a PA6 (Tab.2). Fyzikálne vlastnosti PLA

polyméru napr. teplota topenia, kryštalinita a moduly sú podmienené kopolymerizačným postupom, napr. kopolymerizáciou L- a D- kyseliny, alebo s inými komonomérmi.

PLLA vlákna majú dobré mechanické vlastnosti a teplotnú odolnosť. Vlastnosti PLLA vlákien sú podmienené molekulovou hmotnosťou a postupmi prípravy. Je ich možné pripravovať s rôznou priečnou a pozdĺžnou geometriou. Z tohto dôvodu vlákna z PLLA môžu byť aplikované na odevy, bytové a technické textílie [4–8].

**Tabuľka 2** Fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákien z polymérov PET, PLLA a PA6

PLLA sa vyrába z monoméru kyseliny mliečnej dvojma spôsobmi (Obr. 2):

1. priamo polykondenzáciou z kyseliny mliečnej,
2. nepriamo cez dimér- laktid polymerizáciou s otvorením kruhu.

Obr. 2 Hlavné smery výroby PLLA

Mliečna kyselina získavana z fermentácie D- glukozy sa v 99,5 % vyskytuje ako L –izomér a v 0,5 % ako D – izomér. Výroba cyklického diméru, medziprodukta, laktidu môže mať výsledok v troch odlišných potenciálnych formách. D- a L- formy laktidu sú stále opticky aktívne, ale mezo – forma je neaktívna a prejavuje sa nižším bodom topenia. Polymerizáciou s otvorením kruhu laktidu získame polymery v určitom rozsahu molekulových hmotností s kombináciou L a D izomérov. Ak je úroveň L v polyméri vyššia, polymér a produkty z neho pripravené kryštalizujú. Obrázok 3 znázorňuje postupné kroky od kukurice k rôznym produktom [4, 8].

Obr. 3 Postupnosť spracovania od kukurice k rôznym PLLA produktom

Spracovanie PLLA polyméru je orientované na vlákna, fólie, plastické fľaše a laminovanie.

PLLA polymery umožňujú pripravovať viackomponentné vlákna (jadro/plášť, polyfibrilárny, alebo segmentový typ) so zmenenými fyziologickými a biodegradovateľnými vlastnosťami.

PLLA polymery môžu postupne nahradieť existujúce vláknotvorné polymery z neobnoviteľných zdrojov surovín, pričom majú vlastnosti mikrobiálnych typov vlákien.

Pri aplikácii PLLA vlákien sa študujú možnosti zlepšenia štruktúr klasických textilných materiálov a netkaných textilií využívajúcich kombinácie prírodných a syntetických vlákien, ktoré podporujú využitie dobrých vlastností PLLA, napr. výplň do prikrývok [4–8].

## 2. Experimentálna časť

### 2.1 Skúšobné metódy na hodnotenie vlákien

Na hodnotenie PET a PLLA vlákien (výrobca Cargill Dow LLC) sa použili tieto skúšobné metódy:

- svetelný mikroskop na snímanie pozdĺžneho a priečneho profilu vlákien
- elektrónový mikroskop na snímanie vnútornej morfológickej štruktúry
- metóda merania mechanickej pevnosti a ľahkosti na prístroji Instron
- metóda termickej analýzy.

### 2.2 Príprava a skúšobné metódy na hodnotenie rún

#### 2.2.1 Príprava rún

Rúna zložené z PET a PLLA vlákien v rôznom pomere boli pripravené mechanickým spôsobom na prevádzkovom zariadení (Obr. 4).

Obr. 4 Schéma prípravy rúna:

a – snímací valec, b – privádzací pás pre pavučinu, c – dvojica spoločne výkyvných pásov, d – odvádzací dopravník

#### 2.2.2 Skúšobné metódy na hodnotenie rún

- Na meranie tepelných charakteristík rún z PET a PLLA vlákien pri prestrepe tepla vedením sa použila kontaktná metóda merania na prístroji Alambeta [10]. Podstatou funkcie prístroja je matematické spracovanie časového priebehu tepelného toku od neustáleného po ustálený, ktorý prechádza vzorkou v dôsledku rozdielnych teplôt na oboch stranach povrchu skúšanej vzorky. Vyššiu teplotu na jednej strane vzorky spôsobuje vyhrievaná platňa, ktorá sa prikladá na vzorku. Výsledkom merania sú tepelné charakteristiky: Tepelná vodivosť  $\lambda$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ], plošný odpor vedenia tepla  $r$  [ $\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$ ], tepelná absorbtivita  $b$  [ $\text{W} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1}$ ].
- Meranie zmeny povrchovej teploty rúna pri prestrepe tepla žiareniom sa uskutočnilo termovíznou metódou s využitím termovíznej kamery Vigo systém-20 a počítačového programu Therm V-20. Tepelným zdrojom žiarenia bola pokožka probanta pokrytá a nepokrytá rúnom. Merala sa teplota rúna na vonkajšej strane od pokožky a hodnotila sa tepelná zmena na povrchu rúna vzhľadom na vonkajšiu teplotu vzdachu.
- Obrazová analýza s využitím kamery a počítačového programu Lucia sa využila na stanovenie objemového podielu vlákien a vzdachu v rúne.

## 3. Výsledky a diskusia

PET a PLLA vlákna použité na prípravu rún majú vnútornú morfológickú štruktúru fibrilárnu (Obr. 5). V priečnom profile PET i PLLA vlákna obsahujú jednu dutinu, ktorá sa v pozdĺžnom profile premieťa na jeden kanálik (Obr. 6).

Obr. 5 REM obrázky vnútornej štruktúry;

a) PLLA vlákna b) PET vlákna

Obr. 6 Mikroskopické obrázky pozdĺžneho a priečneho profilu vlákien; a) PET vlákna b) PLLA vlákna

Základné fyzikálne vlastnosti PET a PLLA vlákien sú uvedené v Tabuľke 3. Poskytujú doplňujúci údaj o vláknach s rozdielnou chemickou štruktúrou.

**Tabuľka 3** Základné fyzikálne vlastnosti PET a PLLA vlákien

Na posúdenie vplyvu tepelného zafazenia PLLA polyméru sa sledoval jeho úbytok hmotnosti pri izometrickej teplote 230 °C a 280 °C (Obr. 7).

**Obr. 7** Závislosť úbytku hmotnosti PLLA polyméru od doby pôsobenia teploty 230 °C a 280 °C

Zo závislosti na Obr. 7 vyplýva, že zmena hmotnosti v časovom intervale 5 až 20 minút je max. 4% a teda vhodne upravené PLLA polyméry sú pri príprave vlákien v oblasti teplôt od 230 °C do 280 °C primerane stabilné.

Podľa teórie o prestupe tepla cez vrstvu o určitej hrúbke sa prestup uskutočňuje vedením, žiareniom a prúdením. Prevládajúci spôsob prestupu tepla závisí od viacerých faktorov. Prestup tepla cez vrstvu vláknitého materiálu bude závisieť tiež od štruktúry a vlastností elementárnych vlákien ako aj od vlastností vlákien a makroštruktúry vláknitého materiálu [10, 11].

Z Tabuľky 4 vyplýva, že so zvyšujúcim sa podielom PLLA vlákien v rúnach sa znižuje tepelná vodivosť ( $\lambda$ ), zvyšuje sa plošný odpor vedenia tepla ( $r$ ) a výrazne klesá tepelná absorbtivita ( $b$ ). Namerané výsledky poukazujú na to, že PLA vlákna v rúnach pridané k PET vláknam zabezpečujú zvýšenie tepelnej izolácie. Rovnako i závislosť na obr. 8 potvrdzuje, že so zvyšujúcim sa podielom PLLA vlákien v rúnach sa povrchová teplota rúna oproti teplote prostredia znižovala. Výsledok podporuje záver, že PLLA vlákna v rúnach spôsobujú vyššiu nepriepustnosť tepelnej radiácie, čo korešponduje so zvýšením tepelnej izolácie.

**Tabuľka 4** Tepelnnoizolačné vlastnosti rún z PET a PLLA vlákien

**Obr. 8** Zmena povrchovej teploty rún z PET a PLLA vlákien; A – 100 % PET, B – 80 % PET + 20 % PLLA, C – 60 % PET + 40 % PLLA, D – 40 % PET + 60 % PLLA, E – 20 % PET + 80 % PLLA, F – 100 % PLLA

Obrazovou analýzou rún zo 100% PET vlákien a 100% PLLA vlákien sa zistil percentuálny objem vzduchu medzi vláknami (Obr. 9). Použitá metóda nezahrňuje vo výsledku objem vzduchu, ktorý je permanentne zadržiavaný v kanálikoch vlákien a spôsobuje zvýšenie ich tepelnej izolácie.

**Obr. 9** Objemový podiel vlákna a vzduchu v rúne

Prestup tepla cez textilnú vrstvu závisí od štruktúry vlákien, vzájomného usporiadanie vlákien vo vrstve a pórov medzi vláknami, ktoré sú vyplnené vzduchom. Podielové zastúpenie vzduchu v netkaných textiliách – rúnach je vysoké a to ich predurčuje do výrobkov, ako sú prikryvky.

#### 4. Záver

Príprava vláknitých materiálov na báze PLLA vlákien z obnoviteľných zdrojov surovín má prednosti pred syntetickými PET vláknami predovšetkým v tom, že PLLA vlákna sú biodegradovateľné, recyklovateľné a biokompatibilnejšie k živým organizmom.

Z hľadiska termofyziologického komfortu zabezpečuje aplikácia jednodutinových PLLA vlákien v rúnach v podielovom zastúpení s PET vláknami vyššie tepelne izolačné charakteristiky prikryvkam.

**Podakovanie:** Príspevok vznikol s podporou národnej agentúry SR VEGA, č. 1/2451/05

# PROJECTING BREAKAGE CHARACTERISTICS OF FABRICS IN A LINEN WEAVE

Stepanovič J.<sup>1</sup>, Milutinovič Z.<sup>2</sup>, Petrovič V.<sup>3</sup>, Trajkovič D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technological Faculty, University of Niš, Serbia

<sup>2</sup> Ministry of Defence, Serbia

<sup>3</sup> "M.Pupin" Technical Faculty, University of Novi Sad, Serbia, jovan64@yahoo.com

Fabric breakage characteristics depend on their structural and constructive solutions. Through the use of familiar structure parameters and fabric construction, as well as the results of their structural and mechanical characteristics, dependencies have been set up which can be used for projecting breakage force and breakage of a fabric's length in a linen weave have been set up. Additionally, the effect of relative wire density on the breakage characteristics of fabrics with different structural solutions has been analyzed in this paper. The results show that if the relative wire density is greater than 1, the fabric breakage characteristics in a given direction will worsen.

## 1. Introduction

Fabrics are produced for different purposes so they must have appropriate characteristics acclimated to their future usage. Every fabric has a certain specificity, which determines, i.e., results in its characteristics such as: length, width, density, mass, thickness, breakage force, elasticity, thermal characteristics, color, appearance, etc. [1].

The stability of the structure of fabrics subjected to different forces depends on their mechanical characteristics, which are caused by the characteristics of the lower structural range elements (warp and weft yarn, fibers) involved in their construction, as well as on the structure and construction parameters of the fabrics themselves (weave used, density of basic and weft wires, in-weaving etc.) [2–6].

An estimation of the breakage force of a fabric proceeds from the geometric scheme of its connective structure [7]. We must take into consideration the inequality of the wire tension during the fabric's straining.

When the values of the usage coefficient of the breakage force in a fabric are familiar [7], the breakage force of the fabric in the direction of the warp can be determined by the expression:

$$F_{wa} = 0.5 \cdot c_{wa} \cdot d_{wa} \cdot f_{wa} \quad [daN] \quad (1)$$

As well as the breakage force of the fabric in the direction of the weft

$$F_{we} = 0.5 \cdot c_{we} \cdot d_{we} \cdot f_{we} \quad [daN] \quad (2)$$

Where  $c_{wa}$  and  $c_{we}$  are the usage coefficients of the breakage forces of the warp and weft wires in the fabric:

$$c_{wa} = \left[ 0.85 + \kappa_1 \cdot \frac{(d_{wa} + d_{we}) \cdot \sin \beta_{wa}}{d_{we} \cdot \sqrt{T_{t,wa}}} \right] \cdot \cos \beta'_{wa} \quad (3)$$

$$c_{we} = (0.85 + \kappa_2 \cdot d_{wa} \cdot d_{we} \cdot \sin \beta_{we} \cdot T_{t,we}) \cdot \cos \beta'_{we} \quad (4)$$

$$\cos \beta_{wa} = 1 - 0.01 \cdot w_{wa} \quad (5)$$

$$\cos \beta'_{wa} = 1 - 0.005 \cdot w_{wa} \quad (6)$$

$$\cos \beta_{we} = 1 - 0.01 \cdot u_{we} \quad (7)$$

$$\cos \beta'_{we} = 1 - 0.005 \cdot u_{we} \quad (8)$$

$\beta_{wa}$ ,  $\beta_{we}$  – the angle of the warp and weft in relation to the line of the force action [ $^{\circ}$ ],  $\beta'_{wa}$ ,  $\beta'_{we}$  – the angle of the warp and weft in relation to the line of the force action at the moment of the fabric's breakage [ $^{\circ}$ ],  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  – proportionality coefficients,  $d_{wa}$ ,  $d_{we}$  – the density of the warp and weft wires in the fabric [ $cm^{-1}$ ],  $f_{wa}$ ,  $f_{we}$  – the yarn's breakage forces for its warp and weft [N],  $w_{wa}$ ,  $w_{we}$  – the warp and weft in-weaving, [%],  $T_{t,wa}$ ,  $T_{t,we}$  – the warp and weft yarn count, [tex].

The straining of a fabric initially causes tension in a wire and finally the breaking of the wire. Analyses of the experimental data of the tested fabric samples, which have different structures, have enabled the establishment of the dependence between the sum of the breakage lengthening of the fabric and the structural parameters as well as the breakage lengthening of the yarns used [7]:

$$\varepsilon_{wa} + \varepsilon_{we} = k_3 \cdot d_{wa} \cdot T_{t,m} \cdot \sqrt[3]{d_{wa} \cdot d_{we}} + 0.85 \cdot (\varepsilon'_{wa} + \varepsilon'_{we}) \quad (9)$$

where:  $\varepsilon'_{wa}$  and  $\varepsilon'_{we}$  – breakage lengthening for warp and weft yarn – [%],  $k_3$  – proportionality coefficient,  $T_{t,m}$  – mean yarn count of yarn used in fabric [tex].

Mean yarn count of the yarn used can be determined by the equation:

$$T_{t,m} = T_{t,wa} \frac{d_{wa}}{d_{wa} + d_{we}} + T_{t,we} \frac{d_{we}}{d_{wa} + d_{we}} \quad (10)$$

## 2. Material and methods

In order to check the theoretical equations for projecting fabric breakage characteristics, as well as carry out appropriate corrections, some 40 linen fabrics were woven. The fabric samples differ in wire density, yarn count and the raw material structure of the yarns used.

Having used standardized methods, the necessary testing of the characteristics of the yarn used, the density of the warp and weft wires in the fabrics and the wire in-weaving were carried out. The breakage forces and the breakage fabric lengthening were determined on a ZWIK dynamometer (tape method – ISO 13934-1: 1999), and the results were processed using TestXpert software. The actual values of the fabric breaking

Table 1 Characteristics of the raw fabrics tested

Fabric	Yarn count [tex]		Raw material structure [%]		Real relative density	
	warp	weft	warp	weft	warp	weft
1	30 x 2	50	Co; 100	Co; 100	0.932	0.723
2	30 x 2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.899	0.701
3	30 x 2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.899	0.761
4	30 x 2	50	Co; 100	Co; 100	0.947	0.790
5	30 x 2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.899	0.853
6	30 x 2	50	Co; 100	Co; 100	0.946	0.886
7	30 x 2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.927	0.936
8	30 x 2	50	Co; 100	Co; 100	0.946	0.967
9	30 x 2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.932	0.982
10	30 x 2	50	Co; 100	Co; 100	0.975	1.073
11	16.7x2	50	Co; 100	Co; 100	0.917	0.665
12	16.7x2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.879	0.644
13	16.7x2	50	Co; 100	Co; 100	0.917	0.700
14	16.7x2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.875	0.681
15	16.7x2	50	Co; 100	Co; 100	0.921	0.835
16	16.7x2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.871	0.807
17	16.7x2	50	Co; 100	Co; 100	0.950	0.887
18	16.7x2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.871	0.844
19	16.7x2	50	Co; 100	Co; 100	0.942	0.978
20	16.7x2	30 x 2	Co; 100	Co; 100	0.902	0.978
21	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.259	0.471
22	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.259	0.557
23	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.259	0.655
24	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.263	0.745
25	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.263	0.780
26	20 x 2	20 x 2	PES/Co; 67/33	PES/Co; 67/33	1.266	0.902
27	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.230	0.557
28	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.222	0.586
29	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.230	0.667
30	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.222	0.740
31	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.230	0.821
32	20 x 2	16.7 x 2	PES/Co; 67/33	Co/PES; 67/33	1.234	0.909
33	16.7 x 2	16.7 x 2	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.009	0.732
34	16.7 x 2	16.7 x 2	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.009	0.802
35	16.7 x 2	16.7 x 2	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.009	0.872
36	16.7 x 2	16.7 x 2	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.009	0.941
37	16.7 x 2	33.3 x 1	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.029	0.811
38	16.7 x 2	33.3 x 1	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.036	0.895
39	16.7 x 2	33.3 x 1	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.036	0.971
40	16.7 x 2	33.3 x 1	Co/PES; 67/33	Co; 100	1.036	0.990

forces in the weft and warp directions were compared to the theoretical values. Subsequently, the correction of the theoretical equations was carried out and adopted to the actual conditions of the weaving production.

### 3. Results and discussion

Figures 1 and 2 show the dependencies between the projected and actual breakage forces in the warp direction for fabrics with the linen weave used. Figure 1 shows the dependency between the projected and actual breakage force value in fabrics whose relative warp density [8, 9] is no greater than 1, while Figure 2 shows the dependency between the actual breakage force and the projected value for a fabric whose relative warp density is greater than 1.

The results given showed that the breakage forces of the fabrics in a warp direction have greater breakage force values in relation to the projected ones in fabrics

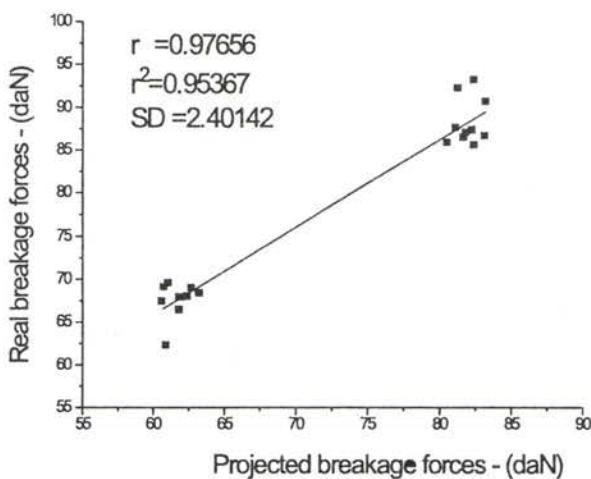


Fig. 1 Projected and actual breaking force values of the fabrics in the warp direction ( $d_{rel,wa} < 1$ )

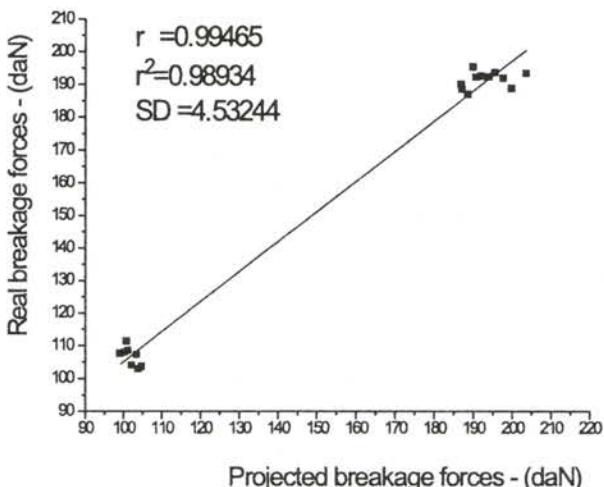


Fig. 2 Projected and actual breaking force values of the fabrics in a warp direction ( $d_{rel,wa} > 1$ )

used with relative wire densities in a given direction of less than 1. However, in fabrics whose relative warp density is greater than 1, the actual values are sometimes greater and sometimes less than the projected ones. Because of that, the special proportionality coefficients for this kind of fabric were defined ( $k_1$ ). Thus, the equation for projecting the breakage force of a fabric in the warp direction for fabrics whose relative warp density is less than 1, has the following form:

$$F_{wa} = 0.5 \left[ 0.85 + 2.145 \frac{(d_{wa} + d_{we}) \sin \beta_{wa}}{d_{we} \sqrt{T_{t,wa}}} \right] \cos \beta'_{wa} d_{wa} f_{wa} \quad (11)$$

The proportionality coefficient  $k_1$  for fabrics whose relative density in the warp direction is greater than 1 was also defined:

$$F_{wa} = 0.5 \left[ 0.85 + 1.661 \frac{(d_{wa} + d_{we}) \sin \beta_{wa}}{d_{we} \sqrt{T_{t,wa}}} \right] \cos \beta'_{wa} d_{wa} f_{wa} \quad (12)$$

The results given were used in forming the graph, which shows the connection between the projected and actual breakage forces of the fabrics in a weft direction. Fig. 3 includes all the fabrics, due to the fact that the relative density of the weft wires is always less than 1.

The equation for projecting the breakage force of fabrics in the weft direction with the linen weave used, has the following form:

$$F_{we} = 0.5 [(0.85 + 4.387 \cdot 10^{-5} d_{wa} d_{we} \sin \beta_{we} T_{t,we}) \cos \beta'_{we}] x d_{we} f_{we} \quad [\text{daN}] \quad (13)$$

In addition, the equation for projecting the sum of the breakage fabric lengthening was adapted to the actual values, which are gained by testing the analyzed fabrics. This equation has the following form:

– for fabrics whose  $d_{rel,we} < 1$

$$\varepsilon_{wa} + \varepsilon_{we} = 2.431 \cdot 10^{-3} d_{wa} T_{wa} \sqrt[3]{d_{wa} d_{we}} + 0.85 (\varepsilon'_{wa} + \varepsilon'_{we}) \quad (14)$$

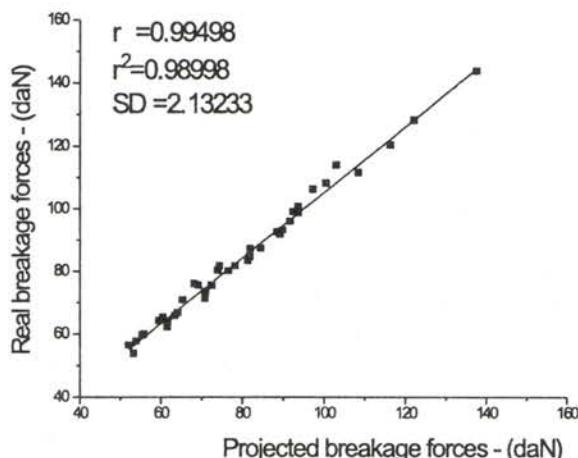
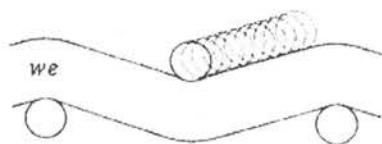


Fig. 3 Projected and actual values of the breakage forces of fabrics in the weft direction ( $d_{rel,we} < 1$ )

**Table 2** Statistics

Parameters	$k_1$ ( $d_{rel,wa} < 1$ )	$k_1$ ( $d_{rel,wa} > 1$ )	$k_2$ ( $d_{rel,wa} < 1$ )	$k_3$ ( $d_{rel,wa} < 1$ )	$k_3$ ( $d_{rel,wa} > 1$ )
$\bar{k}$	2.145	1.661	$4.387 \cdot 10^{-5}$	$2,431 \cdot 10^{-3}$	$2,158 \cdot 10^{-3}$
SD	0.224	0.249	$5.258 \cdot 10^{-6}$	$0,377 \cdot 10^{-3}$	$0,38 \cdot 10^{-3}$
CV (%)	10.42	15.00	11.98	15.49	17.59
c (for confidence level 95%)	0.099	0.111	$1.66 \cdot 10^{-6}$	$0,168 \cdot 10^{-3}$	$0,17 \cdot 10^{-3}$
$\bar{k} + c$	2.244	1.772	$4.553 \cdot 10^{-5}$	$2,599 \cdot 10^{-3}$	$2,328 \cdot 10^{-3}$
$\bar{k} - c$	2.046	1.550	$4.221 \cdot 10^{-5}$	$2,263 \cdot 10^{-3}$	$1,988 \cdot 10^{-3}$

where:  $\bar{k}$  – mean proportionality coefficient, SD – standard deviation, CV – coefficient variance, c – confidence limit (for a confidence level of 95%)

**Fig. 4** Forced position of warp wires

– for fabrics whose  $d_{rel,wa} > 1$

$$\varepsilon_{wa} + \varepsilon_{we} = 2.158 \cdot 10^{-3} d_{wa} T_{wa} \sqrt[3]{d_{wa} d_{we}} + 0.85(\varepsilon'_{wa} + \varepsilon'_{we}) \quad (15)$$

The results given are statistically shown in Table 2.

Changing the relative density in the wire system of the fabrics more or less causes changes in the position of the weft and warp wires in them. This can particularly be seen in the increasing of the relative density to more than 1.0. Figure 4 shows an example of the forced position change of the warp wires in the case of increasing the density (thin circles), due to the fact that the weft cannot bend any more [10].

Increasing the wire density in fabrics causes a lesser possibility for changing the positions of the wires. The space which is needed for changing the effect decreases with the increase in the opposing system's wire density, so the wires take the position caused by the construction of the fiber itself. Fabrics with less of a density of wires have more possibilities of different positions, which can be changed either in the same process of fabric production on looms or in the process of finishing, especially during the wet treatment of fabrics.

The forced position of the wire system with a greater relative density can cause more participation of a plastic deformation in the overall yarn deformation of that system, which can be the main reason for the given results of the breaking forces in the warp direction 21 to 40.

Based on the given results, it can be said that the production of fabrics with a relative density of a given wire system which is less than 1 should be avoided, when the fabric project permits, because the mechanical characteristics can be diminished.

#### 4. Conclusion

The breakage characteristics of fabrics depend on their structural and constructive solutions as well as on the technological circumstances of the production of the fabrics in the weaving process. The most important parts include the raw material's structure, the structural and physical-mechanical characteristics of the yarns used, the density of the weft and warp wires, the in-weaving of the wires, as well as the linen weave used. Knowing the mutual connection between the structural and mechanic characteristics of fabrics enables their projection in relation to future usage.

Based on the experimental results and the theoretical models, some actual mathematical dependencies were set up, by which some breakage characteristics of cotton fabrics can be projected on a linen weave. The results show that the relative wire density in fabrics affects their breakage characteristics. Therefore, it cannot be ignored during the projection process.

The above is a method for simplifying and improving technical preparations in the production of weaving, and for creating conditions for excluding of probe fabric serials. This is also a method for saving raw materials and energy.

#### 5. References

- [1] Keinbaum M.: Melliand Textilberichte, 10, 1990, p. 737–742

- [2] Gersak J.: Int. J. Cloth. Sci. Technol., 3–4, 1998, p. 244–251
- [3] Gersak J.: Int. J. Cloth. Sci. Technol., 1–2, 2004, p. 238–251
- [4] Surnina N. F.: Proektirovaniye tkani po zadannym parametram, Legkaja industrija, Moskva, 1973
- [5] Stepanovic J., Antic B.: Stamenkovic, M.: Melliland Textilberichte, 9, 2002, p. 627–630
- [6] Stepanovic J., Antic B.: Projektovanje tkanina, Tehnološki fakultet, Leskovac, 2005
- [7] Korickij K.J.: Inženernoe projektirovaniye tekstilnykh materialov, Moskva, 1971., p. 95–100
- [8] Keinbaum M.: Melliland Textilberichte, 11, 1990, p. 851
- [9] Keinbaum M.: Melliland Textilberichte, 8, 1991, p. 617
- [10] Keinbaum M.: Melliland Textilberichte, 3, 1992, p. 237

Received: December 2006

## Projektovanie charakteristík rozpadu textílií v ľanových tkaninách

Translation of abstract:  
**Projecting breakage characteristics of fabrics in a linen weave**

Charakteristiky rozpadu textílií závisia na ich štruktúrnom a konštrukčnom riešení. Použitím známych štruktúrnych parametrov a konštrukcie textílie spolu s výsledkami ich štruktúrnych a mechanických charakteristik možno vytvoriť závislosti, ktoré sa dajú použiť pre projektovanie tržnej sily a rozpad textílie v dĺžke pri ľanových tkaninách. Zároveň je v tomto príspevku analyzovaný vplyv relatívnej hustoty ľanu na charakteristiky rozpadu textílií v podmienkach rôznych textilných riešení. Výsledky ukazujú, že ak je relatívna hustota väčšia ako 1, charakteristiky rozpadu textílií sa v danom smere zhoršujú.

# ŠITIE A BEZPEČNOSŤ

Urban K.G.<sup>1</sup>, Pilko M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>TnU A.D. Trenčín, Fakulta priemyselných technológií v Púchove, Ivana Krasku 491/30, 02001 Púchov

<sup>2</sup>EYBL Slovakia s.r.o., ul. 1. Mája 882, SK-02001 Púchov

Ľahký priemysel za posledné roky zmenil svoj charakter. Rozšíril sa podiel výroby, ktorý spadá pod definíciu technická konfekcia. Špecifika tejto výroby vyžadujú zmeny vo výrobných postupoch, ale aj zmeny prístupu a zodpovednosti riadiacich pracovníkov. Rozšírené požiadavky na kontrolu kvality sú súčasťou tejto zmeny. Technická a informačná stránka výroby, dokumentácie a archivácie kontroly sa rieši na úrovni videovej a výpočtovej techniky. Pravidelná a dôsledná kontrola výrobkov technickej konfekcie, akými automobilové poťahy určite sú, umožňuje preverovať, dokladovať a budovať dobré meno výrobcu. Zmeny s cieľom zefektívnenia a zjednodušenia prebiehajú aj v organizácii výroby a využitie takejto osvedčenej praxe prináša efekt aj v klasickej odevnej výrobe.

## 1. Úvod

Charakter ľahkého priemyslu na Slovensku sa za posledné roky zmenil. Pôvodné veľké odevné organizácie sa zmenšili, často sa rozdelili na viac subjektov. Popri firmách so zniženým rozsahom samostatnej produkcie vznikli firmy, ktoré sú úzko naviazané cez „know-how“ výroby a odbyt produkcie na iné výrobné komplexy, prevažne nadnárodného charakteru. A sú to vo veľkej miere práve výroby, súčasťou ktorých je výroba spadajúca do oblasti technickej konfekcie. Tento termín sa aj u nás dostáva stále viac do odborného povedomia a dobre opisuje rozširujúcu oblasť výroby pre iné ako odevné účely pôvodného odevného sektora.

S týmto novým zameraním súvisí aj nový adresný význam zodpovednosti za odvedenú prácu v tých profesiách, kde pôvodne kvalita bola len súčasťou efektivity zručnej, avšak anonymnej práce vyučených zamestnancov s tvrdými výrobnými normami. Šíčky k takým profesiám bezpochyby patria. Miera zodpovednosti jednotlivca prirodzene rastie s možnými následkami nekvality, alebo prípadnej chyby pri tých druhoch výroby, ktoré sú súčasťou procesu priameho zabezpečenia bezpečnosti, alebo môžu bezpečnosť určitým spôsobom významne ovplyvniť.

V tejto súvislosti je potešiteľné, keď dosahovaná kvalita produkcie, ako dôležitý ukazovateľ výroby, spolu s produktivitou preukázateľne a trvale potvrzuje vysoký štandard. V našom prostredí vyznačujúcim sa výhodou výrobnou cenou, významne podmienenou nízkou cenou práce, dáva totiž príslub zachovania nastúpeného trendu rozvoja pracovného trhu, nie len v úzko špecializovanej oblasti subdodávok pre rastúci automobilový priemysel.

Dodávky pre automobilový priemysel však môžu slúžiť ako názorný príklad toho, ako kvalita výrobných operácií rôznych profesí ovplyvňuje mieru bezpečnosti užívateľov ich výrobkov. Konkrétny prípad je spoľahlivé zapracovanie aktívneho bezpečnostného prvku – pyrotechnického vzduchového vankúša umiestneného

pod poťahom v operadle sedadla automobilu (bočný airbag). Airbag je vzduchový vak chrániaci cestujúceho v automobile pri dopravnej nehode. V kombinácii s bezpečnostnými pásmi predchádza v prípade kolízie nárazu pasažiera do volantu, palubnej dosky, alebo iných častí vozidla. Systém je vybavený elektronickým senzorom, ktorý okamžite reaguje na vyvolávajúce reakcie. Pyrotechnický systém musí v zlomku sekundy spoľahlivo nafúknúť vankúš medzi pasažierom a prekážkou. Táto spoľahlivosť sa skladá z funkčného airbagového modulu (senzor, vankúš, pyrotechnika) a jeho bezproblémového rozvinutia sa. Čo ovplyvňuje jeho funkčnosť? Je to správna montáž, materiál a kvalitné usítie poťahu. Poťah musí ustúpiť nafukujúcemu sa airbagu a pritom má byť odolný voči vplyvom používania – vyberajú sa kvalitné, odolné a pevné materiály splňujúce nie len požiadavky na pevnosť a tažnosť, ale aj na dizajn a komfort. V praxi sa tento rozpor rieši pomocou tzv. airbagového šva (SAB šev). Všetky ostatné švy sedadlových poťahov musia mať vyššiu pevnosť proti pretrhnutiu než SAB šev, preto sa tieto šijú inými nitami. SAB šev musí splňať rad parametrických požiadaviek. Ich nedodržanie má, v prípade výrobkov šítých na mieru, za následok vyradenie celého výrobkmu. Akceptácia nevyhovujúcich parametrov by mohla mať fatálne následky a preto ani zníženie ceny z dôvodu nižšej kvality výrobku, tak ako je to bežné pri iných výrobkoch, nie je možným riešením. Z pohľadu kvality a spoľahlivosti nie je možné vykonať ani opravu prípadného nepodarku a výrobok je okamžite vyradený ako celok. Preto tu významnú úlohu zohráva práve správne vypracovanie výrobkov technickej konfekcie, ktoré je možné len pri precíznom dodržaní predpísaného výrobného postupu a kvality práce. Štie sa realizuje na zariadeniach, umožňujúcich záznam procesu (dokumentačný šev). Nezdokumentovanie má za následok vyradenie celého poťahu. Súčasťou dokumentovania je aj presná evidencia všetkého pri výrobe použitého materiálu pomocou priradených čiarových kódov.

V tejto práci sú uvedené výsledky skúšok airbagového šva na prednej opierke autosedačky, vyrábaného firmou EYBL, s.r.o. Slovakia.

## 2. Experiment

SAB šev (Seitenairbag) – je to chrbatovaný šev triedy 2100 medzi predným a zadným dielom operadla, z vonku nepostrehnuteľný. SAB šev je celý airbagový bočný šev, vrátane dokumentačného šva.

Dokumentačný šev – je airbagový šev v úseku dokumentácie, pri ktorom sa riadi proces šítia, kde sa zdokumentujú komponenty materiálu, ako i šijacie a technické parametre. Úsek dokumentačného šva je samostatne označený [3].

Materiál autopotafov môže byť syntetický, prírodný, alebo umelá koža. V experimente boli použité dva syntetické materiály potahov (A a B) zošívané v mieste SAB šva rovnakými niťami.

Funkčné skúšky týkajú sa hotových výrobkov, ktoré sa podľa predписанého postupu odberajú z vyrobenej sérii a musia byť preverené najneskôr nasledujúci deň v laboratóriu, kde sa robia skúšky nastreľovania airbagov. Laboratórium musí byť vybavené v súlade s požiadavkami skúšok: – pre vyhrievanie a chladenie (rozsah teplôt -35 až 85 °C), pre klimatizáciu – vzduchotechnické a klimatizačné zariadenie, ďalej kompletná záznamová videokamera, PC k celému systému, osvetľovacia, riadiaca, meracia a výpočtová technika, pomôcky, prípravky a moduly (airbagy) [4]. Doba klimatizácie pri zadanej teplote musí byť aspoň 3 hodiny.

Skúška sa vykonáva v laboratóriu firmy EYBL, Slovenska za prítomnosti pracovníka príslušnej odbornej spôsobilosti, podľa metodiky [5]. Podstata skúšky – zistíť, či daný vzduchový vankúš vystrelí za určenú dobu, pri zadaných teplotných podmienkach.

Predpokladom správnej skúšky je, že šev sa roztrhne do maximálne 8 milisekúnd. Hodnoty zo skúseností ukazujú, že pretrhnutie dokumentačného šva má byť dlhé 41 cm, však nie je povinné. Ak sa SAB spustí a vzduchový vankúš sa rozvinie ako vejár, ktorému neprekáža pretrhnutie šva, považuje sa test za úspešný. Čas zapálenia modulu SAB šva po koniec nafukovacieho procesu airbagu nesmie presiahnuť 30 ms. Začiatok pretrhávania šva – presne zachytený moment začiatku procesu vystrelenia airbagu v ms, koniec pretrhávania šva – keď dojde k vystrelenu airbagu a už nedochádza k ďalšiemu roztrhnutiu šva.

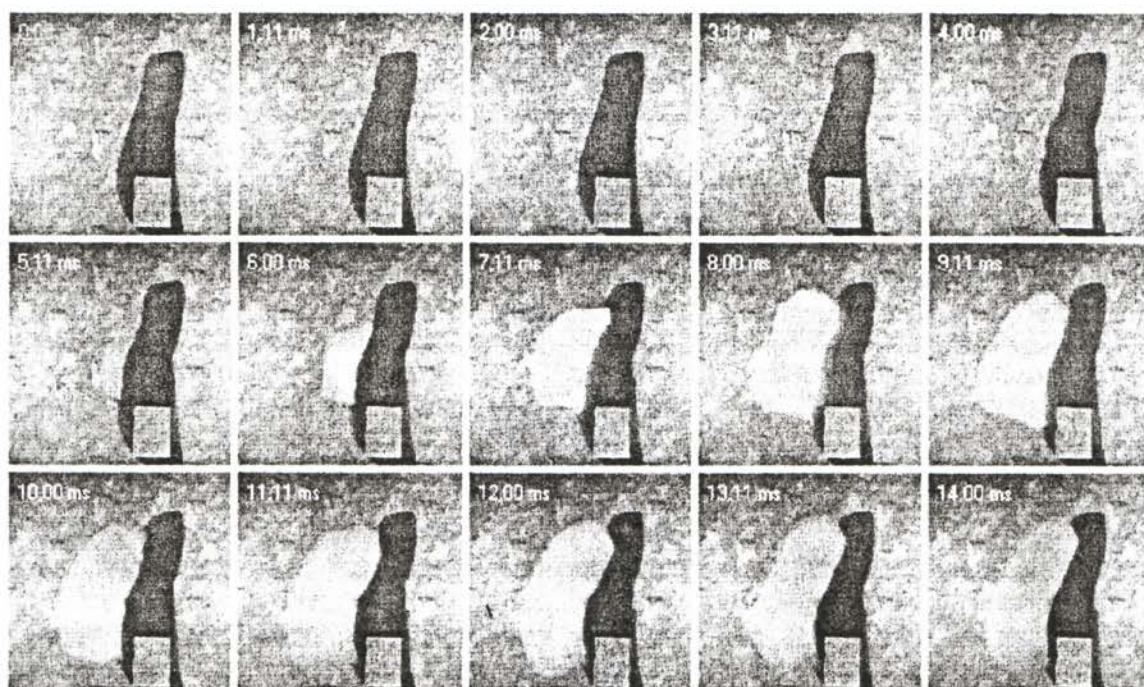
## 3. Výsledky a diskusia

Každý test splnil požiadavky správnosti. Šírka pretrhnutého šva sa pohybovala v rozmedzí od [1430 mm – 640 mm] a čas pretrhnutia od [3,77 ms – 7,78 ms].

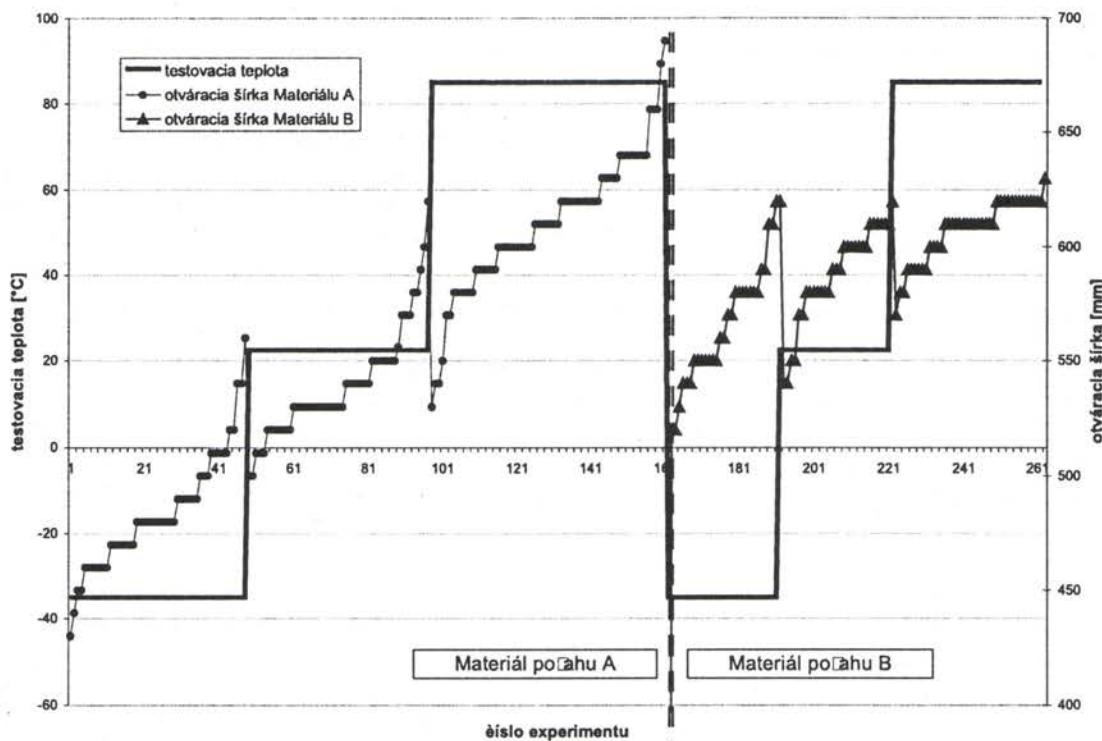
Na Obr.1 sa nachádzajú ilustračné snímky videozáznamu procesu skúšky v rôznom čase (ms).

Analyzovala sa otváracia šírka SAB šva pri troch rôznych teplotách. Tieto teploty boli určené zákazníkom, pre ktorého firma EYBL vyrába.

Celková šírka airbagového šva predstavuje 700 mm aj so zaoblením. Pri výrobe autopotafov je stanovená dokumentačná šírka šva 565 mm. Z výsledkov bolo



Obr.1 Časť videozáznamu skúšky airbagového šva



Obr. 2 Závislosť otváracej šírky airbagového šva od teploty

zistené, že šírka pretrhnutia šva sa pohybuje pri teplote  $-35^{\circ}\text{C}$  cca 482 mm, pri teplote  $22,5^{\circ}\text{C}$  cca 544 mm pri teplote  $85^{\circ}\text{C}$  cca 606 mm.

Z výsledkov je zrejmá závislosť otváracej šírky šva od teploty (Obr. 2). Pri teplote  $-35^{\circ}\text{C}$  dochádza k najmenšiemu pretrhnutiu SAB šva v mm. Naopak, čím je teplota autosedačiek vyššia, tým je väčšia aj šírka pretrhnutia šva v mm. Pritom experimentálne hodnoty parametra sú v požadovanom limitnom rozsahu a funkčnosť SAB šva bola potvrdená pri každom teste, t.j. kvalita preverovanej výroby bola preukázaná podľa predpísaných požiadaviek [3, 5, 6].

Následná skúška použitého materiálu šva horením, ktorá bola vykonaná v laboratóriách FPT Púchov, na Katedre textilu a odevníctva, dáva odpoveď na otázku príčiny vyššie uvedenej závislosti od teploty. Materiál nite pri skúške nehorí – taví sa bez plameňa, nemá špecifický zápach a po horení zostáva zvyšok taveniny. Materiály pri experimentoch pri teplote  $85^{\circ}\text{C}$  dosahujú najdlhšie pretrhnutie šva, ale vzhľadom na to, že menia svoje vlastnosti, stávajú sa taveiteľnými bez plameňa, dochádza k ľažšiemu pretrhnutiu šva a doba pretrhávania od začiatku procesu po koniec je najdlhšia. Naopak pri teplotách mrazu, v tomto prípade  $-35^{\circ}\text{C}$  materiály stuhné, ľahšie sa pretrhávajú, t.j. dochádza k najkratšiemu a najrýchlejšiemu pretrhnutiu šva. Pritom táto závislosť jasne závisí od spracovávaného poťahového materiálu. Výraznejšie pre materiál A. Niť je syntetická. Používajú sa nite z PAD a PES vlákien. Napríklad, pri šití SAB švov (serafil 80,

amifil 40), a autopofahov, (strongfil 40, filan 20) pre vozidlá značky VW PASSAT B6. Známy výrobcovia týchto nití sú napr. Amann (SRN), Epic (Anglicko), Dmc (Francúzsko), ktorých výrobky zabezpečujú kvalitu mechanicko-fyzikálnych vlastností nití.

#### 4. Závery

Funkčnosť airbagového šva sa kontroluje pre bežné prevádzkové teplotné podmienky, ako aj pre krajné hodnoty teploty vyskytujúce sa pri prevádzke automobilu počas roka.

Závery je možné formulovať na základe experimentálnych výsledkov – materiál potahu B sice vykázal stabilnejšie a vyššie hodnoty otváracej šírky, ale dosiahnuté hodnoty potvrdili správny výber materiálu a kvalitu práce pre oba použité poťahové materiály. Zabezpečenie funkčnosti sa preukázalo pre celý určený rozsah teplôt. Tým sa potvrdila spoľahlivosť výrobkov, ovplyvňujúca bezpečnosť užívateľov – cestujúcich.

Dôkaz funkčnosti experimentálnej skúškou nie je potrebný len pre dokladovanie kvality danej produkcie, ale je nevyhnutný pre zabezpečenie vzájomnej dôvery medzi množstvom firm spolupracujúcich na výrobe zložitého montážneho celku, kde nekvalita práce jedného môže ohrozíť výsledok práce všetkých a rovnako i ich dobré firemné meno. Počas existencie firmy EYBL s.r.o. a testovania SAB šva nedošlo ani k jednému zlyhaniu pretrhnutia šva.

Tento zodpovednosťný vzťah (pracovník/firma – produkcia) je v súčasnosti nutné aplikovať na prevažnú väčšinu výroby v rámci oboru technickej konfekcie, kde sa javí ako aspekt nový pôvodnému klasickému odevníctvu málo známy.

Správnym výberom a vhodnou kombináciou analyzovaných šijacích nití možno zefektívniť šijaci proces a kvalitu zhotovovaných výrobkov, jeho vysokú životnosť a plynulosť výrobného procesu.

## 5. Literatúra

- [1] Kočarjan (Urban) G.B.: Skúmanie kinetiky porušenia šijacích nití. Autoreferát dizertácie, Moskovská štátnej akadémie ľahkého priemyslu, Moskva 1993
- [2] Adamiková D.: Analýza procesu spracovania airbagového šva. Diplomová práca, TnU A. Dubčeka, Púchov, 2005
- [3] Norme VW 50106 Näh-und Stickgarn, Anforderungen, Prüfungen
- [4] Technologická dokumentácia fi EYBL, Slovakia, s.r.o., Púchov
- [5] Norma TL 82517 Airbag-System, Airbag Module
- [6] Norma TL 82380 ZSB-Sitz mit Seitenairbag

# ZDRAVOTNÁ BEZPEČNOSŤ TEXTILNÝCH FARBÍV

Szokolayová J., Uhnák J., Szokolay A.

Slovenská zdravotnícka univerzita, Limbová 12, 83303 Bratislava 37  
e-mail: jana.szokolayova@szu.sk

V súbornom referáte sa prezentujú rôzne fyzikálnochemické vlastnosti farbív z hľadiska ich využívania v textíliach. Z pohľadu rizika karcinogenity sa preferuje model farbiva, ktoré sa metabolizuje ako hydrofilné na rozdiel od viacero rizikových amino, alebo nitrosukupín v štruktúre.

Z pohľadu textilných výrobkov po stránke zdravotnej bezpečnosti má prioritu najmä u užívateľov dráždivosť pokožky, ktorá sa hodnotí prevažne náplasťovým testom. Údaje z literatúry referujú o prevalencii vo výskute kontaktnej alergickej dermatitídy disperzných azofarbív Blue 106, 124 a 35. Prezentuje sa aj počítáčová metóda QSAR na modelu hodnotenia antrachinonových farbív.

Uvádzia sa aj medzinárodná legislatíva zameraná na minimalizáciu rizika určenými limitmi na kontaminanty vo farbivách a tabelárny zoznamom potenciálne karcinogénnych a alergizujúcich farbív.

## 1. Úvod

Výroba syntetických farbív sa stala základom organickej chémie a technológie a stimulovala vývoj toxikológie organických látok. Farbiarske medziprodukty (napr. anilín) od druhej polovice dvadsiateho storočia zapríčinili celý rad profesionálnych otráv.

V literárnych údajoch sú často nejasnosti o účinkoch jednotlivých farbív vyplývajúce z nejednotného označovania. Iba málo farbív má klasické názvy (indigo, fuchsín a pod.).

Syntetické farbívá sa delia jednak podľa štruktúry (nitrosofarbívá, azofarbívá, antrachinónové farbívá, sírne farbívá atď.), ďalej podľa fyzikálnochemických vlastností:

- kyslé farbívá aniónové, dobre rozpustné vo vode s afinitou k bielkovine, polyamidovým a akrylovým funkčným skupinám substrátov,
- bázické farbívá katiónová sol' farebnej bázy, málo rozpustná, s afinitou ku proteínovým vláknam a syntetickým akrylátom,
- priame farbívá aniónové alebo katiónové, ktoré sú základné pre vlákno celulózy,
- reaktívne farbívá, ktoré majú vlastnosť tvorby kovalentných väzieb s vláknami,
- kypové farbívá sírne, ktoré sú nerozpustné, ale aplikujú sa v redukovanej vodorozpustnej forme na textilnom substráte,
- disperzné farbívá (pigmenty) napr. polyvinylalkoholové, polyvinylidénchloridové a akrylátové, ktoré sú neutrálne, slaborozpustné vo vode a dobre sa adsorbujú na polyesterové a polyamidové vlákna.

Pre skupiny farbív podľa použitia (kvality) existujú aj obchodné názvy (napr. egacidové, cibanonová a pod.), ku ktorým sa pripájajú označenia kvality, odtieňu a doporučeného spôsobu farbenia (napr. cibanonová žltá F5GK). Niekedy sa stáva, že tá istá zlúčenina má niekoľko názvov čo zaťažuje identifikáciu, preto sú dôležité čísla kódov (C.I. a CAS). Okrem toho treba brať

do úvahy, že obchodné preparáty nepozostávajú iba z čistej látky, ale zo zmesi farbív, textilných pomocných prostriedkov, solí a pod., ale aj toxikologicky významných medziproduktov. Vzhľadom k rôznemu zloženiu a čistote obchodných preparátov a ich rozdielností čo do šarži a firemných údajov o toxicite, hodnoty kódového označenia toxicity (TCS) treba považovať iba za orientačné [1].

Nedobrá povest syntetických farbív ako jedov nie je správna, lebo akútne nebezpečenstvo z väčšiny farbív je minimálne. Vo vedomí ľudí sa často udržuje nesprávny negatívny postoj k rozšírenému pomenovaniu „anilínové farby“. I keď chronické účinky farbív najmä z oblasti profesionálneho rizika nemožno zanedbať v preventívnom dozore, predsa po zastavení výroby „benzidínových farbív“ sa nebezpečenstvo výrazne redukovalo. Pre užívateľov textilií nastala tiež minimalizácia rizika tým, že dnešné správne farbené textílie prakticky neuvoľňujú farbivo.

## 2. Toxikologické hodnotenie farbív

### 2.1 Odhad rizika

Kritériá pre odhad rizika (risk assessment) sú uvedené publikáciach [2, 3]. Tu sa uvádzajú chronologicky otázky hodnotenia rizika resp. nebezpečenstva vyplývajúceho hlavne z pohľadu profesionálneho u výrobcov farbív.

S priemyselnou výrobou farbív paralelne odštartovalo aj skúmanie nebezpečenstva najmä *karcinogennej aktivity* organických zlúčenín. Na príčine boli pozorovania, že u pracovníkov vo farbiarenskom priemysle sa registroval častý výskyt rakoviny močových ciest, najmä močového mechúra už koncom 19. storočia. Tým sa dostal priemysel farbív, najmä niektoré medziprodukty (2-naftylamín, benzidín) do stredu pozornosti.

Skoro všetky dôkazy o karcinogenite farbív sa opierajú o výsledky pokusov na zvieratách a nemožno

v každom prípade s určitosťou predpokladáť, že skúmaná látka vyvolá nádory aj u ľudí. Pokiaľ ide o väčší výskyt nádorov u pracovníkov ktorí pracujú vo výrobe niektorých farbív, sú údaje často nedostatočne podložené, alebo staré a nemožno vylúčiť, že na viny sú medziprodukty resp. nečistoty. Prichodí poukázať aj na veľkú pestrosť práce zamestnancov v priemysle farbív z čoho vyplýva neistota, či sú to účinky jediného farbiva. Epidemiologicky sa pokladá karcinogenita za dokázanú na ľuďoch iba u farbiva *auramin O* (žltá zásaditá 2), ktoré je derivátom kyseliny tiokyanátovej a má kód Cl. 41000 [1]. Za veľmi silne podozrivé je nutné považovať farbivá založené na medziproduktoch, ktorých karcinogenita pre ľudí je preukázaná (napr. benzidín) a ktoré môžu obsahovať tieto medziprodukty alebo ich metabolizáciu uvoľňovať. V organizme sa môže azovázba štiepiť a je výhodné, ak sa pritom uvoľnia metabolity so sulfoskupinou alebo s karboxylom či fenolickým hydroxylom. Takéto metabolity sú toxikologicky menej rizikové ako amíny alebo nitrolátky [4]. Celkovo teda možno považovať za toxikologicky závažnejšie farbivá, ktoré sú bez „hydrofilných“ skupín, ďalej farbivá rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlach a nerozpustné vo vode.

Iné biologické aktivity farbiva môžu spôsobovať met-hemoglobínovú cyanózu, tvorbu Heinzových teliesok a hemolýzu. Môžu ovplyvňovať krvnú zrážanlivosť, spôsobovať zmeny v zložení krvných bielkovín a v červenom i bielom krvnom obraze. U experimentálnych zvierat sa po aplikácii niektorých farbív popisujú patologické zmeny v pečeni, v obličkách, v myokarde a v slezine. Nálezy u exponovaných osôb neposkytujú typické obtiaže. Mutagénny a teratogénny alebo embryotoxicický účinok je experimentálne dokázaný u početných farbív.

Uvedené možnosti nebezpečenstva a rizika sa týkajú hlavne pracovníkov vo výrobe samotných farbív (napr. prach z farbív po inhalovaní) ďalej vo výrobe (farbenie) textílií a z užívateľov hlavne konzumentov farbených požívati. Pre užívateľov textilných výrobkov, alebo v kozmetike a u hračiek vysoko prevláda nebezpečie rizika cestou perkutálneho prívodu farbív pri každodennom užívaní. Účinky u užívateľov môžu byť výraznejšie u osôb ktoré pracujú vo výrobe a aplikácií farbív na vlákna, priadzu, odevy, teda ktorí pracujú v prostredí s nepretržitým dotykom s farbenými textiliami aj v pracovnej dobe aj v súkromí.

## 2.2 Dráždenie pokožky

Dráždivý účinok je napr. výrazný u bazických farbív, ktoré pri vniknutí do tkaniva vyvolávajú dráždivé zmeny. Dosť časté sú prípady alergických ochorení pokožky nevynímajúc ani fotosenzibilizáciu.

Predpokladom toho, aby farbivo dráždilo pokožku a vyvolávalo alergickú kontaktnú dermatitídu, je jeho prenos z textílie na pokožku a prenikanie pokožkou,

aby mohlo reagovať s kožnými proteínmi. Preto sú pre identifikáciu farbív ako alergénov dôležité štúdie o súdržnosti textílie s molekulami farbiva, o rýchlosťach absorpcie a o priemernom množstve farbiva absorbovaného pokožkou. Údaje o stálosti farbív majú tiež veľkú dôležitosť a sú uvedené v registri Color Indexu [5].

Z tisícok rôznych farbív sú niektoré kontaktné alergény, ktoré môžu u citlivých osôb vyvoláť reakcie, v dôsledku ktorých nesmie u týchto osôb dôjsť k ďalšiemu kontaktu s týmito farbivami. Približne 60 – 70% farbív, ktoré sa súčasne používajú v textilnom priemysle patrí do skupiny azofarbív.

Základným prvkom pri štúdiu alergickej kontaktnej dermatitídy vyvolanej textilným farbivom je použitie náplastových testov. Z 12 štúdií o textilných farbivách uverejnených na prelome storočia [6-12] dve z týchto ([8, 16] sa zameriavajú na náplastové testy pracovníkov v textilnom priemysle a zvyšných 10 na náplastové testy osôb, ktoré nie sú zamestnané v textilnom priemysle.

Výsledky dokázali najnižšiu prevalenciu v populácii pacientov s alergickou kontaktnou dermatitídou neznámeho pôvodu a najvyššiu v populácii pacientov, u ktorých bolo známe, že majú alergickú kontaktnú dermatitídu, vyvolanú textilnými farbivami.

Hodnotením testov podľa jednotlivých použitých farbív sa dokázalo, že 3 z 35 skúšaných farbív malo pozitívnu reakciu u väčšieho počtu pacientov. Prevalencia bola pritom oveľa nižšia v prípade nedisperzných farbív ako v prípade disperzných farbív.

Pokusy na zvieratách (morčatá, myši) dokázali [18-21], že 5 zo skúšaných 13 textilných farbív bolo pozitívnych po všetkých druhoch aplikácie.

Osobitne veľa publikácií, viac ako 50 dokazuje alergizujúce účinky disperzných azofarbív Blue 106, 124 a 35. Ďalej podobné vlastnosti vykazovali aj disperzné farbivá Yellow 3, Red 1 a Orange 3. Khanna a Sasseville [23] zistili kontaktnú dermatitídu aj u stewardov na lietadlách z uniformy. Podobné účinky týchto modrých farbív sa bežne vyskytujú u farbených acetátových a polyesterových vlákien. Medzi textilnými farbivami a paraamíno zlúčeninami môžu nastať aj interakcie u tetovaných osôb [17].

Tieto štúdie a pokusy Kathryn L. a Hatcha [24, 25] slúžili k overeniu a spresneniu štandardov Oeko-Tex, ktoré uvádzame v tabuľkách [26].

Metódou QSAR pre textilné farbivá vysvetluje Magee a kol. [27], ďalej Hatch a Magee [28], ktorí použili tento prístup na hodnotenie antrachinónových farbív. Z týchto farbív niektoré vyvolávajú kontaktnú dermatitídu, pričom sa vedelo, že východisková látka antrachinón nemôže byť príčinou, pretože táto nie je alergénom. Príčinou nemôžu byť ani protein-aktívne skupiny ako u rôznych iných alergénov, keďže tiež nie sú prítomné v antrachinónových farbivách. Na základe počítačového programu autori predpokladali reaktivitu

Tabuľka 1 Arylamíny, ktoré v redukčných podmienkach nesmú odštepoval farbivá [26, 31, 32]

Názov amínu	č. CAS	Názov amínu	č. CAS
4-Aminodifenyl	92-67-1	3,3'-Dimetylbenzidín	119-93-7
Benzidín	92-87-5	p-Kresidín	120-71-8
4-4-Chlór-o-toluidín	95-69-2	4,4'-Metylén-bis-(2-chlóranilín)	101-14-4
2-Naftylamín	91-59-8	4,4'-Oxydianilín	101-80-4
o-Aminoazotoluén	97-56-3	4,4'- Tiodianilín	139-65-1
2-Amino-4-nitrotoluén	99-55-8	o-Toluidín	95-53-4
p-Chlóranilín	106-47-8	2,4-Toluyléndiamín	95-80-7
2,4-Diaminoanizol	615-05-4	2,4,5,-Trimetylanilín	137-17-7
4,4'-Diaminodifenylmetán	101-77-9	o-Anisidín(2-Metoxyanilín)	90-04-0
3,3'- Dichlórbenzidín	91-94-1	2,4-Xylidín	95-68-1
3,3'- Dimetoxybenzidín	119-90-4	2,6-Xylidín	87-62-7
3,3'- Dimetyl-4,4'-diaminodifenylmetán	838-88-0	4-Aminoazobenzén	60-09-3

medziproduktu, pričom niektoré formy aktivácie elektronovým prenosom (prípadne fotopropagáciou) sú zodpovedné za reaktívnosť proteínov.

Ďalšie štúdie [29, 30], v ktorých sa sledovala stálosť farbív dokázali, že pri správnej výrobnej praxi sa stálosť reaktívnych farbív pri praní a otore hodnotí ako výborná a pre disperzné farbivá ako dobrá. Na základe týchto experimentov sa zistilo, že pri typickej stálofarebnosti, je človek vystavený priemernému množstvu 1 µg farbiva na kg hmotnosti na osobu a deň.

### 2.3 Legislatíva a požiadavky na minimalizáciu rizika

Napriek tomu, že doteraz iba u jedného farbiva sa dokázalo, že vyvoláva rakovinu u človeka, zdravotné požiadavky z hľadiska prevencie sú prísne. V pokusoch na zvieratách je totiž karcinogenita dokázaná u niekoľkých farbív, preto sa požiadavky v predpisoch formovali z pohľadu minimalizácie rizika (Tab. 1).

Na základe horeuvedených štúdií *minimalizovať zdravotné riziká z používania farbív možno tým, že sa nebudú používať farbivá a pigmenty:*

- na báze kovov arzén, kadmium, chróm, ortuť, olovo, nikel, antimón, cín, zinok (med' iba pre pletené materiály),
- ktoré sa degradujú na karcinogénne aromatické amíny, alebo sú karcinogénne (Tab.1 a 3),
- ktoré pri tlači obsahujú produkty prchavých organických zlúčenín (VOC) nad 5% hm.,
- azofarbivá vo vyššom obsahu ako 0,1 % hm. na farbenie textilných, usňových a odevných výrobkov ako látky alebo zložky prípravkov [32],
- na báze organických kovových solí (med', cín, chróm, nikel, kobalt )alebo močoviny (tam kde je možné tieto nahradiať inými),
- s potencionálnym rizikom na alergizáciu bez upozornenia spotrebiteľa,

- s obsahom PCB, kadmium, chlór a ktoré sú na báze benzidínu,
- ktorých LD50 je nižšia ako 200 mg/kg [31],
- ktoré majú vyšší obsah znečistenín a kovov ako sú limity uvedené v Tab. 2.

Pri farbení kombinácie polyester-vlna, keď je to možné, treba použiť nehalogenované nosiče. Nemajú sa používať najmä di-alebo trichlórbenzén, butylbenzoát, metylrezolát, o-fenyl-fenolbifenylov, bifenyloxid, benzénbenzoát alebo chlórované aromáty. Treba zabrániť aj redukcii farbív sulfidmi, oxidáciu s dichromantom nahradiať peroxidom. Pri opracovaní bavlny chlór z kyslého katalyzátora môže mať interakciu s formaldehydom, pričom môžu vznikať aj rizikové karcinogénne splodiny.

Azofarbivá, ktoré môžu v dôsledku redukčného štiepenia jednej azo skupiny alebo viacerých azo skupín uvoľňovať jeden aromatický amín alebo viac aromatických amínov s obsahom nad 30 ppm sa nesmú uvádzať na trh resp. používať do týchto výrobkov [32]:

- osobná bielizeň, vrchné a spodné ošatenie, ľôžkoviny, uteráky, príčesky, parochne, klobúky, plienky a iné hygienické výrobky, spacie vaky,

Tabuľka 2 Obsah kovov (mg/kg) vo farbivách a pigmentoch [31]

Kovy	Farbivá	Pigmenty
Arzén	50	250
Kadmium	20	50
Chróm	100	100
Med'	250	–
Ortuť	4	25
Nikel	200	–
Olovo	100	100
Antimón	50	250
Cín	250	–
Zinok	1 500	1 000

**Tabuľka 3** Karcinogénne farbivá a ich kódy podľa Oeko-TEX štandardu [26]

Názov podľa CI	Čís. color indexu	Čís. CAS
Acid Red 26	16 150	3761-53-3
Basic Red 9	42 500	25620-78-4
Basic Violet 14	42 510	632-99-5
Direct Black 38	30 235	1937-37-7
Direct Blue 6	22 610	2602-46-2
Direct Red 28	22 120	573-58-0
Disperse Blue 1	64 500	2475-45-8
Disperse Orange 11	60 700	82-28-0
Disperse Yellow 3	11 855	2832-40-8

- obuv, rukavice, remienky náramkových hodiniek, tašky, peňaženky, náprsné tašky, aktovky, poťahy sedadiel, taštičky na zavesenie na krk,
- textilné alebo usňové hračky alebo hračky s takýmto oblečením,
- priadza a textilie určené na použitie konečným spotrebiteľom (Tab. 3).

Niektoré textilné farbivá diazozlúčenín (benzidín, toluidín), ktoré sú uvedené v Tab. 1 a 3, sú karcinogénne s vysokou pravdepodobnosťou. Niektoré farbivá, ktoré sa používajú na farbenie a tlač (polyesterové, polyamidové, acetátové a polyakrylnitrilové vlákna), môžu mať alergické účinky. Farbivá s potenciálnym alergizujúcim účinkom a ich kódy (č. kódu CAS: Chemical Abstract Service; č. kódu CI: Colour Index) sú uvedené v Tab. 4.

Existujúce kritériá [31] pre farbenie z hľadiska obsahu fažkých kovov vo farbivách a pigmentoch sú uvedené v Tab. 2.

Vzhľadom na uvedené skutočnosti a poznatky v tomto prehľadnom súbornom referáte, bude potrebné z hľadiska zdravotnej bezpečnosti vykonať monitorovanie používaných farbív a ich kombináciu v rôznych výrobkoch podľa Nariadenia EC [3].

Tento príspevok bol spracovaný v rámci riešenia VTP č. APVT-99-010604 „ZDRAVIE“, finančne podporeného APVV SR.

### 3. Literatúra

- [1] Marhold J.: Přehled průmyslové toxikologie II, AVICENNUM, Praha, 1986, s. 1289-91
- [2] Szokolayová, J., Szokolay, A.: Toxikologické hodnotenie chemických látok z hľadiska novej legislatívy. Životné podmienky a zdravie ÚVZ SR, 2004, 217 s.
- [3] Szokolayová, J., Uhnák, J., Piecková E.: Zdravotná a hygienická bezpečnosť pri výrobe a užívaní textilných výrobkov. Vlákna a textil 13(4), 124-131, 2006
- [4] Rosival, L., Szokolay, A. a kolektív: Cudzorodé látky v požívatinách. Osveta, Martin 1983, 398 s.
- [5] Society of Dyes and Colorists: Color Index, cd.3. Manchester, 1987
- [6] Balato N., Lembo G., Patruno C., Avala F.: Prevalence of

**Tabuľka 4** Alergizujúce farbivá a ich kódy podľa Oeko-TEX štandardu [26]

Názov podľa CI	Číslo color indexu	Číslo CAS
Disperse Blue 1	64 500	2475-45-8
Disperse Blue 3	61 505	2475-46-9
Disperse Blue 7	62 500	3179-90-6
Disperse Blue 26	63 305	–
Disperse Blue 35	–	12222-75-2
Disperse Blue 102	–	12222-97-8
Disperse Blue 106	–	12223-01-7
Disperse Blue 124	–	61951-51-7
Disperse Brown 1	–	23355-64-8
Disperse Orange 1	11 080	2581-69-3
Disperse Orange 3	11 005	730-40-5
Disperse Orange 37	11 132	–
Disperse Orange 76	11 132	–
Disperse Red 1	11 110	2872-52-8
Disperse Red 11	62 015	2872-48-2
Disperse Red 17	11 210	3179-89-3
Disperse Yellow 1	10 345	119-15-3
Disperse Yellow 3	11 855	2832-40-8
Disperse Yellow 9	10 375	6373-73-6
Disperse Yellow 39	–	–
Disperse Yellow 49	–	–

textile dye contact sensitization. Contact Dermatitis 23, 1990, pp. 111-126

- [7] Dooms-Goossens A.: Textile dye dermatitis. Contact Dermatitis 72, 1992, pp. 321-323
- [8] Gasperini M., Farli M., Lombardi P., Sertoli A.: Contact dermatitis in the textile and garment industry. In: Frosch P (ed): Current Topics in Contact Dermatitis. Berlin, Springer, 1989.
- [9] Goncalo S., Goncalo M., Azenha M. A., Barros A., Bastos A.S., Brandão F.M., Faria A., Marques M.S.J., Pecegueiro M., Rodrigues J.B., Salgueiro E., Torres V.: Allergic contact dermatitis in children. Contact Dermatitis 1992, 26, pp.112-115
- [10] Lodi A., Ambonati M., Coassini A., Chirarelli G., Mancini L.L., Crosti C.: Textile dye contact dermatitis in an allergic population. Contact Dermatitis 1998, 39, pp. 39:314-315
- [11] Manzini B. M., Seidenari S., Danese P., Motolese A.: Contact sensitization to newly patch tested nondisperse textile dyes. Contact Dermatitis 199125, pp. 331-332
- [12] Manzini B. M., Motolese A., Conti A., Ferdani G., Seidenari S.: Sensitization to reactive textile dyes in patients with contact dermatitis. Contact Dermatitis 34, 1996, pp. 172-175
- [13] Manzini B.M., Donini M., Motolese A., Seidenari S.: A study of five newly patch-tested reactive textile dyes. Contact Dermatitis 35, 1996, p.313.
- [14] Seidenari S., Manzini B. M., Danese P.: Contact sensitization to textile dyes: Description of 100 subjects. Contact Dermatitis 24, 1991, pp. 253-258
- [15] Seidenari S., Manzini M., Schiavi M.E., Motolese A.: Prevalence of contact allergy to non-disperse azo dyes for natural fibers: A study in 1,814 consecutive patients. Contact Dermatitis 33, 1995, pp. 118-122.
- [16] Soni B. P., Sherertz E. F.: Contact dermatitis in the textile industry: A review of 72 patients. Am J Contact Dermat 1, 1996, pp.226-230
- [17] Seidenari S., Mantovani L., Manzini B. M., Pignatti M.: Cross-sensitization between azo dyes and para-amino compound. Contact Dermatitis 36, 1997, pp. 91-96

- [18] WS Atkins International Ltd: Final Report on the assessment of the risk to human health posed by certain chemicals in textiles and of the advantages and drawbacks of restrictions on their marketing and use. London, WS Atkins Int Ltd, 1999
- [19] Hausen B. M., Menezes Brandao F.: Disperse Blue 106, a strong sensitizer. *Contact Dermatitis* 15, 1986, pp. 102–103.
- [20] Hausen B. M., Sawall E. M.: Sensitization experiment with textile dyes in Guinea pigs. *Contact Dermatitis* 20, 1989, pp. 20:27–31
- [21] Ikarashi Y. I., Tsuchiya T., Nakamura A.: Application of sensitive mouse lymph node assay for detection of contact sensitization capacity of dyes. *J Appl Toxicol* 16, 1996, pp. 349–354
- [22] Sailstad D. M., Tepper J. S., Doerfler D. L., Quasim H., Selgrade M. K.: Evaluation of and two anthraquinone dyes for allergic potential. *Fund Appl Toxicol* 23, 1994, pp. 569–577
- [23] Khanna M., Saserville D.: Occupational contact dermatitis to textile dyes in airline personnel. *Am.J.Contact Dermat* 12, 2001, pp. 208–210
- [24] Kathryn L., Hatch K. L.: Textile Dyes as Allergic Contact Allergens. *Curr Probl Dermatol.* Basel, Karger, 31, 2003, pp. 139–155
- [25] Kathryn L., Hatch K. L., Matschi H., Howard J., Maibach: Disperse Dyes in Fabrics of Patients Patch-Test-Positive Disperse Dyes. *Ambr.J.of Contact Derma* 14, 4, 2003, pp. 205–212
- [26] Oeko-Tex Standard 100. Edition 01.2.2004, Zürich
- [27] Magee P. S., Hostynk J. J., Maibach H. I.: Toward a predictive model for allergic contact dermatitis; in Salem H (ed): *Animal Test Alternatives*, New York, Dekker, 1995
- [28] Hatch K. L., Magee P.: A discriminant model for allergic contact dermatitis in anthraquinone disperse dyes. *Quant Struct Act Relat* 17, 1998, pp. 20–26
- [29] Hatch K.L., Maibach H.I.: Textile dye allergic contact dermatitis prevalence. *Contact Dermatitis* 42, 2000, pp. 187–195
- [30] Hatch K. L., Maibach H. I.: Textiles; in Kanerva L, Elsner P, Wahlberg JE, Maibach HI (eds): *Handbook of Occupational Dermatology*. Berlin, Springer, 2000
- [31] Establishment of ecological criteria for textile products. Second interim report. 30.09.1997, 89 s.
- [32] Vyhláška MH SR č. 180 zo 7. mája 2003