

VLAKNA TEXTIL

Ročník 14.
2007

ISSN 1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMDASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts

VÚTCH



CHEMITEK



Výskumný ústav
Gumárenský
MATADOR

Vlákna a Textil (3-4) 2007

Fibres and Textiles (3-4) 2007

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 3** *Marcinčin A., Marcinčin K., Hricová M., Hoferíková A.*
Effect of the cloisite organoclay on the thermal properties and elastic modulus of polypropylene nanocomposite fibres
- 14** *Dulíková M., Ujhelyiová A., Brejka O., Strecká Z., Michlík P.*
The effect of nano TiO₂ on the barrier properties against ultraviolet radiation in polypropylene fibres

TEXTILE CHEMIE

- 22** *Mazíková V., Sroková I., Mošková D., Sasinková V., Janigová I., Csomorová K., Ebringerová A.*
Preparation and properties of carboxymethylstarch ester and its blends with polyethylene

TEXTILE FINISHING

- 28** *Jordanov I., Mangovska B.*
Enzymatic scouring of cotton knitted fabrics with acid pectinase, cellulase and lacase
- 41** *Suprun N., Kolosnichenko M., Suvorova O.*
Textile fabrics dyeing with plant dyes

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 46** *Skalková P., Miníková S., Sroková I., Tóth T.*
Isolation of natural dyestuffs from red pepper Capsicum annuum L.

REVIEW ARTICALS

- 53** *Krištofič, M., Vassová I., Ryba, J.*
Homopolymers of metallocene polyolefines

NEW ARRIVALS

- 64** Smart fibres, fabrics and clothing
67 Acoustic Emission in Friction

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 3** *Marcinčin A., Marcinčin K., Hricová M., Hoferíková A.*
Vplyv organoflu cloisite na termické vlastnosti a modul elasticity polypropylénových nanokompozitných vláken
- 14** *Dulíková M., Ujhelyiová A., Brejka O., Strecká Z., Michlík P.*
Vplyv nano TiO₂ na bariérové vlastnosti polypropylénových vláken proti UV žiareniu

TEXTILNÁ CHÉMIA

- 22** *Mazíková V., Sroková I., Mošková D., Sasinková V., Janigová I., Csomorová K., Ebringerová A.*
Príprava a vlastnosti karboxymetylesteru škrobu a jeho zmesí s polyetylénom

ZOŠĽAČHTOVANIE

- 28** *Jordanov I., Mangovska B.*
Enzymatické pranie bavlnených platených textílií kyslými pektinázou, celulázou a lacázou
- 41** *Suprun N., Kolosnichenko M., Suvorova O.*
Textile farbené rastlinnými farbivami

Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 46** *Skalková P., Miníková S., Sroková I., Tóth T.*
Izolácia prírodných farbív z Korenovej papriky Capsicum annuum L.

LITERÁRNA REŠERŠ

- 53** *Krištofič, M., Vassová I., Ryba, J.*
Homopolyméry metallocenových polyolefínov

KNIŽNÉ NOVINKY

- 64** Inteligentní vlákna, textilie a oděvy
67 Akustická emisia při frikcií

EFFECT OF CLOISITE ORGANOCLAY ON THE THERMAL PROPERTIES AND ELASTIC MODULUS OF POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITE FIBRES

Marcinčin A., Marcinčin K., Hricová M., Hoferíková A.

Department of Fibres and Textile Chemistry, Institute of Polymer Materials, FCHPT, STU in Bratislava, Radlinského 9, SK-812 37 Bratislava, Slovak Republic, anton.marcincin@stuba.sk

In this paper the thermal properties of PP/organoclay composite fibres using DSC analysis were investigated. In the heating-cooling-heating cycle, the effect of the Cloisite 15A and Cloisite 30B commercial organoclay on the melting and crystallization of the PP composite fibres and PP composites was studied, and the structural parameters of PP such as crystallinity, morphology and nucleation were estimated. The thermal parameters were correlated with the elastic modulus of the PP/organoclay composite fibres.

1. Introduction

Polypropylene (PP) presents an attractive combination of a low cost, a low specific weight and an extraordinary versatility in terms of properties [1]. In addition, when filled with organoclay, there are improvements in its mechanical properties [2, 3], thermal stability [4, 5], barrier properties and flame retardation [5]. The positive effect of organoclay on the mechanical properties of polymer composite results from a positive change in the supermolecular structure, the reinforcing effect of the solid nanoparticles and adhesion bonds at the polymer – solid particle interphase [7, 8]. The results presented in many papers show an improvement in the tensile strength and elastic modulus at a low concentration of solid particles (pigments, nano-fillers) in the polymer [3, 7, 8]. An a priori positive effect of the solid modifiers on the supermolecular structure of polymer is expected in this case.

The effect of nano-clays on the supermolecular structure and reinforcement of oriented polymers such as films and fibres attracts extraordinary interest. The thermal analysis of polypropylene/organoclay nanocomposites demonstrates the nucleating effect of

nanoparticles on crystallisation from the melt and an increase in the crystallinity of polypropylene [9]. Depending on the nature of the solid particles and additional modifiers, a high degree of variability in the crystalline modifications of the polypropylene and polypropylene fibres was obtained [10-12]. The crystallisation of the polypropylene clearly induced by the additives, including solid particles, is suppressed in the spinning because of the induced effect of the orientation of the macromolecules in the polypropylene melt [13]. In spite of these results, the positive or negative effect of nano-fillers on the supermolecular structure and mechanical properties of fibres is evident [14-16].

In this paper the effect of the Cloisite 15A and Cloisite 30B commercial organoclays on the thermal properties and modulus of the elasticity of polypropylene nano-composite fibres is presented. The melting temperature (T_m) and melting enthalpy (ΔH_m) as well as the crystallisation temperature (T_c) and enthalpy (ΔH_c) were evaluated using the DSC measurement of the PP/Cloisite composite fibres in the temperature regime: 1st heating – cooling – 2nd heating. The results obtained are correlated with the reinforcing effect of the nanofillers expressed by the modulus of elasticity of both the spun and drawn fibres.

2. Experimental

2.1 Polymers

Polypropylene TG 920 (PP TG), MFR=10.5 g/10min, Slovnaft Co, SK

Polypropylene HPF (PP HPF), MFR=9.0 g/10 min, Slovnaft Co, SK

Fillers:

Cloisite 15A (C15A), montmorillonite organically treated by ditallowdimethylammonium salts and Cloisite 30B (C30B), organically treated by bis(hydroxyethyl)methyltallowalkyl ammonium salts, both produced by Southern Clay Products Co., USA

Compatibilisers:

Slovacid 44P (S44P), ester of polypropylene glycol and stearic acid, product of Sasol Co.,

Tegopren 6875 (TEG), alkyl ester polydimethylsiloxane, produced by Goldschmidt GmbH, D

2.2 Preparation of the polypropylene/organoclay nanocomposite fibres

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

1. Preparation of the masterbatch of organoclay in PP.

The powder PP HPF, organoclay and compatibiliser were mixed in a high frequency mixer for 6 min. The powder mixture was melted and kneaded using a corotating twin screw extruder ϕ 28 mm. The temperature of the extruder zones were 80, 150, 220, 225, and 232°C. The temperature of the extruded melt was 229°C. The extruded masterbatch was cooled and cut, and chips were obtained. The concentration of Cloisite in the PP HPF was 10 wt%. The content of the compatibiliser was 4 wt%.

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

The mixture of the PP TG and PP/Cloisite masterbatch chips was melted and spun using a

laboratory spinning machine with a ϕ 30 mm extruder and a spinneret with 40 orifices (diameter ϕ 0.5 mm). The temperatures of the extruder zones were 285, 285, 280, and 285°C. The spinning temperature was 280°C. The metering of the melt was 30 g/min and spinning speed 360 m/min. The fineness of the spun fibres was 840 dtex.

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

2.3 Methods used

DSC measurement: The thermal characteristic of the PP/organoclay nanocomposite fibres were evaluated by a DSC 7 apparatus (Perkin Elmer) using the following procedure. A sample of the original fibres was heated at a rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ from 50°C to 280°C. Thus, a melting endotherm of the original sample with a melting temperature T_m and melting enthalpy ΔH_m was obtained. Then, the sample was cooled at a rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, and the crystallization exotherm with crystallization (peak) temperature T_c and crystallization enthalpy ΔH_c was obtained. Subsequently, the sample was exposed to a second heating at a rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, and the endotherm with a melting point T_m and enthalpy ΔH_m was determined. A nitrogen atmosphere was used in the measurements.

The values of ΔH_m were calculated by the following relation

$$\Delta H_m = \Delta H_{m(w=0)} \cdot (1 - w) \quad (1)$$

where w is the fraction of the filler.

The melting and crystallization enthalpies (ΔH_m and ΔH_c) were determined from the surface of the endotherm or exotherm, between the two selected temperatures. The melting and crystallization temperatures (T_m and T_c) correspond with the peaks on the DSC curve. All the values were achieved by DSC 7 software.

3. Results and discussion

The effect of the Cloisite nanoparticles on the parameters of the supermolecular structure of both the spun and drawn fibres is very important for the assessment of the processing of the polymer composite in spinning and drawing at a conventional spinning speed. The inconvenient supermolecular structure of the PP spun fibres

and the non-uniform distribution of the solid particles can negatively affect the drawing process and the mechanical properties of the fibres. Figures 1 and 2 show the thermograms of the spun (undrawn) and drawn PP/Cloisite composite fibres in the temperature regime: 1st heating – cooling – 2nd heating.

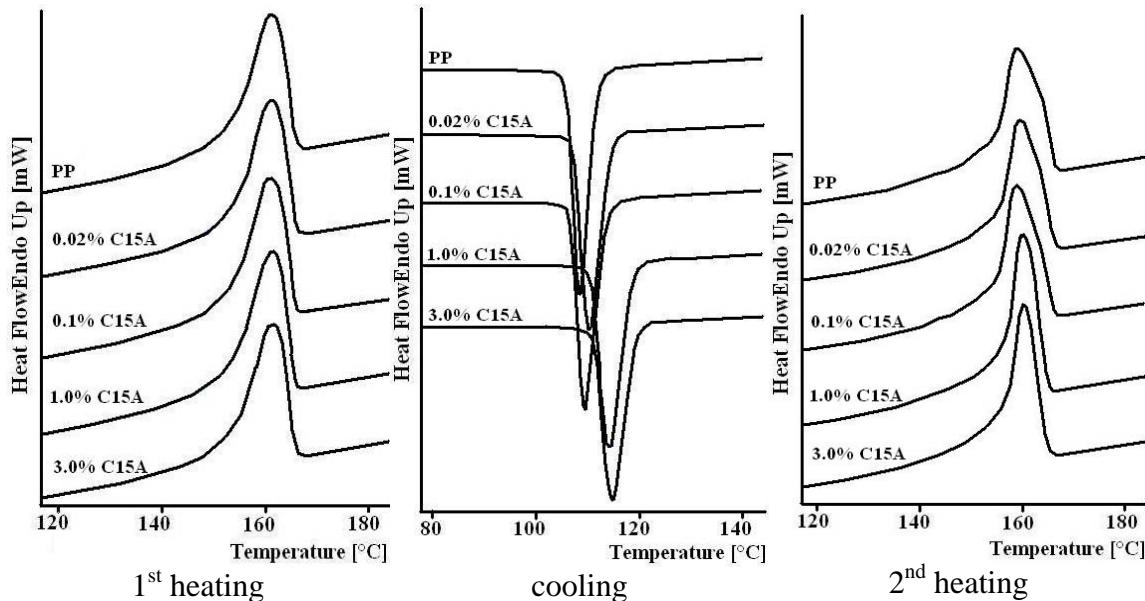


Fig. 1 DSC thermograms of the PP/C15A nanocomposite undrawn fibres (draw ratio $\lambda=1$) without compatibilisers

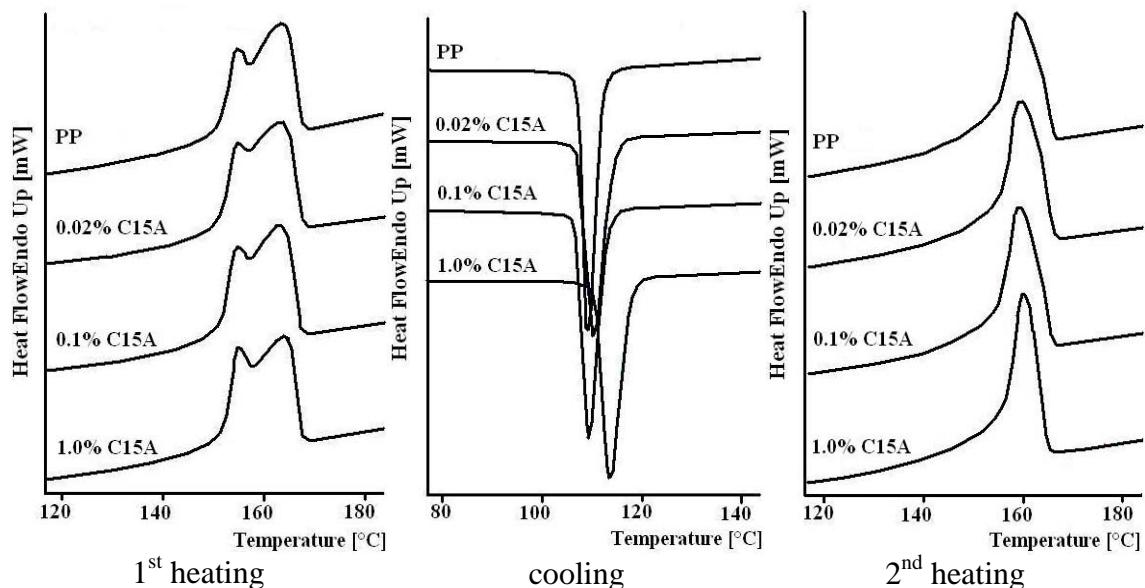


Fig. 2 DSC thermograms of the PP/C15A nanocomposite drawn fibres (draw ratio $\lambda=3$) without compatibilisers

The differences between the thermograms in Fig. 1 and 2 were observed mainly for the 1st heating. The simple melting endotherm of the spun fibres with the melting temperature $T_m=161^\circ\text{C}$ was split for the same drawn fibres (Table 1) with melting temperatures $T_{m1}=153^\circ\text{C}$ and $T_{m2}=163-164^\circ\text{C}$ without the clear influence of the nano-filler concentration in the PP matrix. Similar endotherms were obtained for the PP/C15A and PP/C30B composite fibres prepared using the S44P compatibilisers (Fig. 3-4). The shape of both the single and double endotherms as well as the melting temperatures for the spun and drawn fibres does not change in principle with the concentration of the nanofiller up to 1.0 wt.% and the presence of the compatibilisers. This means

that the supermolecular structure of the composite fibres for the lower concentration of nano-filler (up to 1.0 wt.%) depends only on the spinning and drawing conditions. The higher concentration of Cloisite in the PP fibres (3.0 wt.%) affect the supermolecular structure of the fibres, and the double endotherm has the tendency to become a single one (Fig. 3b, 4b and Table 1). The difference between the peak temperatures of the double endotherm for the low concentration of the nano-filler in the PP/Cloisite 15A fibres $T_{m12}-T_{m11}$ was about 8.2°C and decreased down to 5.8°C and 3.5°C for the 3.0 wt.% of the nano-filler with the S44P and TEG compatibiliser respectively (Table 1).

Table 1 DSC analysis of the PP/Cloisite composite spun and drawn fibres. Evaluation of the melting temperature T_{m1} , melting enthalpy ΔH_{m1} (1st heating)

Composition of fibres	Nanofiller in fibre [%]	Spun fibres			Drawn fibres				
		T_{m1} [°C]	h_{p1} [mW]]	ΔH_{m1} [J/g]	T_{m11} [°C]	T_{m12} [°C]	h_{p11} [mW]	h_{p12} [mW]	ΔH_{m1} [J/g]
PP TG	-	161.0	1.45	87.1	155.1	163.5	1.01	1.21	92.4
PP/C15A	0.02	161.1	1.48	87.0	155.1	163.1	0.99	1.16	92.3
	0.1	160.8	1.48	86.2	155.1	163.0	1.03	1.20	93.4
	1.0	161.3	1.48	87.5	155.3	164.0	1.11	1.15	93.1
	3.0	161.3	1.43	83.4	-	-	-	-	-
PP/C15A/S44P	0.02	160.5	1.39	83.8	155.1	163.3	1.03	1.19	92.5
	0.1	161.3	1.47	86.4	154.8	163.1	1.03	1.19	92.6
	1.0	161.6	1.45	85.7	155.7	163.5	1.03	1.18	92.1
	3.0	161.1	1.37	82.4	156.8	162.6	1.09	1.12	89.4
PP/C15A/TEG	0.02	161.5	1.40	81.9	154.6	162.3	1.05	1.17	93.9
	0.1	160.6	1.46	85.2	155.5	164.1	0.88	1.68	90.8
	1.0	161.1	1.46	85.9	155.5	163.1	1.06	1.20	91.1
	3.0	161.5	1.47	87.0	156.8	160.3	1.13	1.18	92.1
PP/C30B	0.02	161.0	1.44	86.0	155.5	164.0	1.10	1.27	100.4
	0.1	161.0	1.48	85.5	155.3	163.8	1.05	1.51	102.2
	1.0	160.8	1.51	87.8	155.1	163.5	1.02	1.19	93.1
	3.0	163.1	1.37	82.5	-	-	-	-	-
PP/C30B/S44P	0.02	161.0	1.44	82.8	153.5	160.8	0.78	1.25	91.6
	0.1	160.8	1.49	87.3	154.4	163.8	0.98	1.16	89.7
	1.0	160.6	1.41	84.6	155.1	163.0	0.97	1.16	93.8
	3.0	160.5	1.37	76.9	-	-	-	-	-
PPC30B/TEG	0.02	160.5	1.53	87.0	154.8	162.8	1.01	1.19	92.2
	0.1	160.8	1.51	86.0	154.6	163.0	0.93	1.19	93.9
	1.0	161.0	1.47	88.2	155.5	163.5	1.06	1.18	92.8
	3.0	161.0	1.46	80.8	-	-	-	-	-

The melting enthalpy of the spun (undrawn) fibres ΔH_{m1} at the 1st heating ranges were within 77-87 J.g⁻¹. In general, the melting enthalpy of the spun (undrawn) PP/Cloisite 30B fibres unambiguously exhibits lower values at the higher content of the nanofiller 3.0 wt% (Table 1). The primary supermolecular structure of these fibres was found to be inconvenient for the drawing process. The positive effect of the S44P

and TEG compatibiliser on the structure of the spun fibres was indicated for the PP/Cloisite 15A fibres. They were also drawn well with 3.0 wt% of the nano-filler. The analysis of the ratio of the heights of the peaks to the melting enthalpy reveals a proportionality between these quantities (Table 1). The higher the melting enthalpy, the higher the heights of the peak.

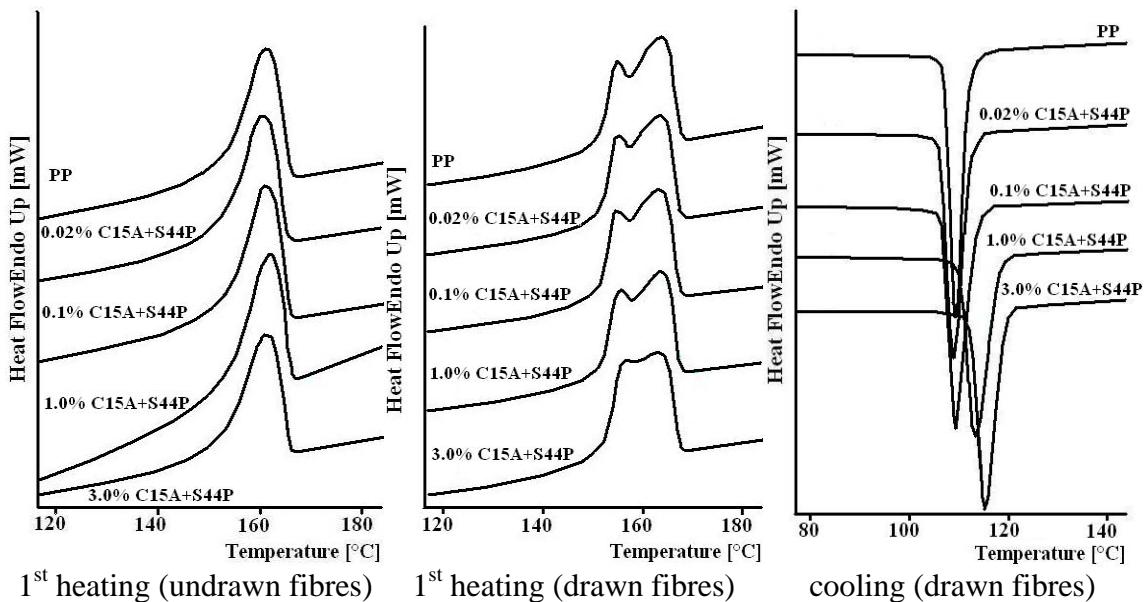


Fig. 3 DSC thermograms of PP/C15A/S44P nanocomposite fibres

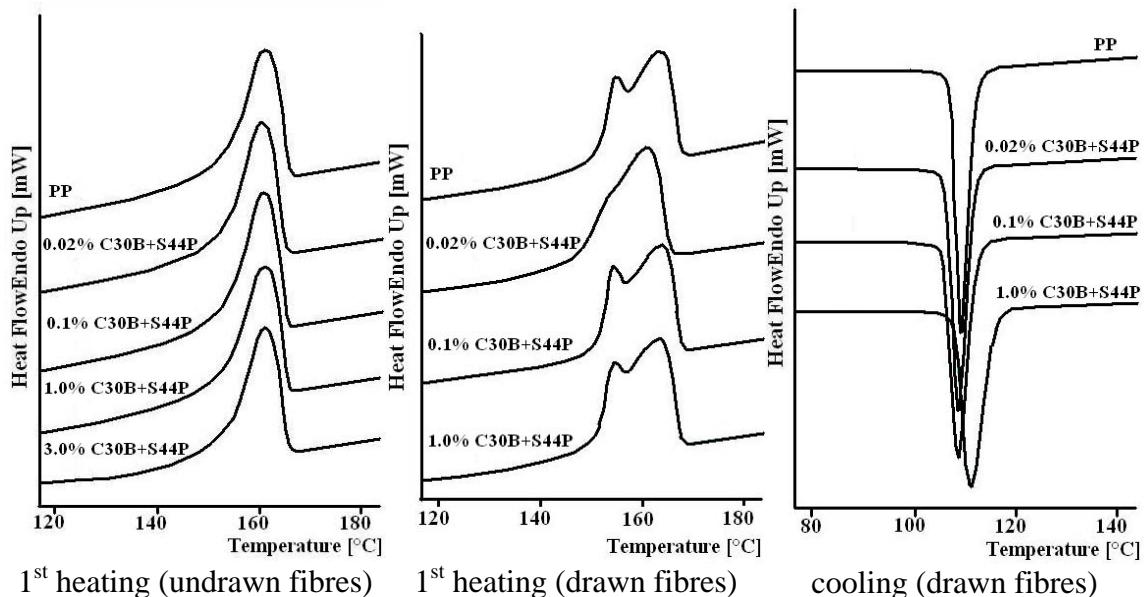


Fig. 4 DSC thermograms of PP TG/C30B/S44P nanocomposite fibres

Table 2 DSC analysis of the PP/Cloisite composite spun and drawn fibres. Evaluation of the crystallization temperature T_c , crystallization enthalpy ΔH_c (in the cooling regime after the 1st heating)

Composition of fibres	Nanofiller in fibre [%]	Spun fibres			Drawn fibres		
		T_c [°C]	h_{pc} [mW]	ΔH_c [J/g]	T_c [°C]	h_{pc} [mW]	ΔH_c [J/g]
PP TG	-	108.4	3.99	93.5	109.3	4.70	93.3
PP/C15A	0.02	110.3	3.56	95.6	110.3	3.36	94.9
	0.1	109.4	3.68	94.9	109.3	4.01	94.7
	1.0	114.1	3.24	96.7	113.6	3.51	97.1
	3.0	114.8	3.19	93.3	-	-	-
PP/C15A/S44P	0.02	109.3	3.71	92.7	108.9	4.00	93.7
	0.1	108.8	3.73	94.2	109.3	3.77	94.8
	1.0	113.3	3.08	97.9	113.4	3.21	95.8
	3.0	113.8	2.87	92.1	115.3	3.42	94.8
PP/C15A/TEG	0.02	108.9	3.94	93.9	108.9	4.13	95.1
	0.1	108.9	3.73	92.5	108.9	4.05	94.9
	1.0	112.8	2.99	96.5	113.8	3.32	97.6
	3.0	115.4	2.98	99.7	114.1	3.17	95.9
PP/C30B	0.02	108.1	4.21	93.3	108.8	4.90	101.6
	0.1	109.3	4.52	93.4	108.8	4.99	101.6
	1.0	109.6	3.57	95.8	109.9	3.26	95.0
	3.0	112.8	3.38	92.5	-	-	-
PP/C30B/S44P	0.02	108.3	4.39	91.2	108.3	4.43	95.7
	0.1	108.3	4.48	94.6	108.9	4.57	94.1
	1.0	111.1	3.16	92.5	112.1	3.15	97.3
	3.0	111.3	2.90	86.6	-	-	-
PP/C30B/TEG	0.02	107.9	4.32	94.4	108.8	4.41	95.6
	0.1	109.9	4.49	94.8	108.6	3.83	94.6
	1.0	110.9	3.52	97.4	111.3	3.15	95.5
	3.0	111.8	3.37	90.7	-	-	-

Table 3 DSC analysis of the PP/Cloisite composite spun and drawn fibres. Evaluation of the melting temperature T_{m2} , melting enthalpy ΔH_{m2} (2nd heating of samples after the 1st heating and cooling regime)

Composition of fibres	Nanofiller in fibre [%]	Spun fibres			Drawn fibres		
		T_{m2} [°C]	h_{p2} [mW]	ΔH_{m2} [J/g]	T_{m2} [°C]	h_{p2} [mW]	ΔH_{m2} [J/g]
PP TG	-	159.0	1.40	85.9	158.8	1.45	84.5
PP/C15A	0.02	159.3	1.51	86.7	159.3	1.49	85.2
	0.1	158.8	1.51	86.1	159.0	1.53	86.5
	1.0	160.0	1.78	86.7	160.0	1.74	85.8
	3.0	160.2	1.69	83.6	-	-	-
PP/C15A/S44P	0.02	158.5	1.41	83.7	159.0	1.33	84.6
	0.1	159.0	1.42	85.4	158.7	1.48	85.7
	1.0	160.3	1.60	85.3	160.3	1.66	85.1
	3.0	160.0	1.57	82.4	160.5	1.71	82.5
PP/C15A/TEG	0.02	158.3	1.41	86.2	158.7	1.44	86.1
	0.1	158.5	1.49	83.7	158.3	1.51	86.9
	1.0	159.7	1.64	85.8	159.8	1.69	86.8
	3.0	160.7	1.85	87.5	159.5	1.82	84.1
PP/C30B	0.02	158.5	1.40	85.5	159.2	1.43	92.6
	0.1	158.8	1.46	84.9	158.5	1.48	92.1
	1.0	158.8	1.53	86.9	159.7	1.47	85.7
	3.0	159.2	1.81	83.6	-	-	-
PP/C30B/S44P	0.02	158.2	1.33	83.9	157.3	1.24	86.5
	0.1	158.3	1.33	87.1	158.8	1.38	85.9
	1.0	159.2	1.60	83.4	160.0	1.61	87.2
	3.0	159.0	1.40	76.9	-	-	-
PP/C30B/TEG	0.02	158.0	1.34	86.0	159.0	1.35	87.5
	0.1	158.7	1.50	85.5	158.5	1.39	85.6
	1.0	159.3	1.65	87.8	159.3	1.49	85.7
	3.0	159.3	1.50	82.3	-	-	-

The Cloisite nano-fillers and supermolecular structure of the PP/Cloisite spun fibres result in the reinforcement of the fibres, as expressed by the elastic modulus. The elastic modulus of the PP/Cloisite 15A fibres increased gradually with the concentration of the solid particles in the PP. The higher values were found for the fibres with the compatibiliser. The TEG compatibiliser especially provided the highest elastic modulus of the spun fibres containing 3.0 wt% of the nano-filler (Table 4). The higher elastic modulus of the fibres corresponds with the higher melting enthalpy (crystallinity) of the fibre (Table 1). A lower elastic modulus and lower melting enthalpy were found for the PP/Cloisite 30B fibres, in

particular for the fibres containing 3.0 wt% of the nano-filler. The relation between the elastic modulus of the spun fibres is also confirmed for the PP/Cloisite 30B composite fibres containing up to 1.0 wt% of the nano-filler (Tables 1 and 4). Additionally, the nano-filler and compatibiliser positively affected the structural non-uniformity of the spun fibres, expressed by the coefficient of the variation of the elastic modulus. The non-uniformity of the composite fibres is significantly lower than that for the unmodified (standard) PP fibres (Table 4).

Table 4 Elastic modulus E_1 of the PP/Cloisite composite spun and drawn fibres and its variation
Vlákná a textil 14 (3-4) 9-13 (2007)

coefficient CV evaluated by dynamic-mechanical measurement

Composition of fibres	Nanofiller in fibre [%]	Spun fibres		Drawn fibres	
		E ₁ [N/dtex]	CV _{E1} [%]	E ₁ [N/dtex]	CV _{E1} [%]
PP TG	-	0.80	3.9	4.88	0.9
PP/C15A	0.02	0.82	2.0	4.71	1.0
	0.1	0.85	1.3	4.65	1.9
	1.0	0.85	1.3	4.61	2.8
	3.0	0.89	1.9	-	-
PP/C15A/S44P	0.02	0.78	1.2	4.62	1.0
	0.1	0.80	1.1	4.60	2.0
	1.0	0.85	3.5	4.56	1.5
	3.0	0.90	1.7	4.41	1.1
PP/C15A/TEG	0.02	0.78	1.1	4.45	0.7
	0.1	0.83	4.0	4.76	1.6
	1.0	0.87	2.0	4.45	1.9
	3.0	0.92	1.4	3.90	2.6
PP/C30B	0.02	0.80	2.6	4.78	0.7
	0.1	0.80	2.7	4.79	0.3
	1.0	0.83	2.5	4.76	2.4
	3.0	0.78	2.5	-	-
PP/C30B/S44P	0.02	0.77	2.6	4.13	0.8
	0.1	0.75	1.6	4.76	1.1
	1.0	0.74	2.9	4.62	4.3
	3.0	0.80	0.7	-	-
PP/C30B/TEG	0.02	0.79	2.0	4.70	2.6
	0.1	0.84	1.5	4.83	1.6
	1.0	0.91	2.1	4.69	1.3
	3.0	0.76	1.1	-	-

The axial deformation and orientation of the PP/Cloisite composite fibres in the drawing process led to a significant increase of the elastic modulus of the fibre and to an increase of the melting enthalpy compared with the spun fibres. The influence of the concentration of the nano-filler and compatibiliser on the total melting enthalpy of fibres is negligible, but the heights of the lower temperature peak increase and the higher one decreases with the increase of the nano-filler concentration (Fig. 1-4, Table 1). However, the elastic modulus of the drawn PP/Cloisite composite fibres gradually decreases with the concentration of nano-particles. Besides, the structural non-uniformity of the drawn composite fibres is higher than that for the unmodified fibres (higher coefficient of the variation).

In any case, there is a correspondence between the higher elastic modulus followed by the lower non-uniformity of the PP/Cloisite spun fibres and the lower elastic modulus followed by the higher non-uniformity of the drawn composite fibres, when compared with the virgin PP fibres (Table 1-4). We assume to optimize the drawing process to obtain a more uniform supermolecular structure and higher elastic modulus of the PP/Cloisite composite fibres.

The difference in the supermolecular structure of the PP nanocomposites formed in the spinning process (spun – undrawn fibres), in the drawing (drawn fibres) and in the DSC capsule upon cooling 10°C/min lay in the induction of the crystallization process. In spinning, the crystallization is induced simultaneously by the solid particles and slightly by the orientation of the macromolecules. In drawing, the

crystallization (re-crystallization) is strongly influenced by the orientation of the segments of the macromolecule chains (creating the fibrillar structure of the fibres). In the cooling regime (DSC), the crystallization is induced exclusively by the solid particles, which act as nucleating centers.

In order to obtain more detailed information concerning the effect of the Cloisite nanofiller on the supermolecular structure of the PP and PP fibres, the basic parameters of the DSC analysis were evaluated in the cooling regime (after the 1st heating and melting of the PP/Cloisite fibres) and in the second heating regime of the samples. The results obtained are given in Fig. 1-4 and Tables 2 and 3.

In the cooling regime, the Cloisite 15A nanoparticles act unambiguously as nucleating agents and increase the crystallization temperature T_c for the spun and drawn fibres (Fig. 1-3, Table 2). The original temperature T_c for the unmodified PP fibres 108-109°C for the spun and drawn fibres increases gradually with the nanofiller concentration up to 114-115°C for the PP/Cloisite 15A composites and 112-113°C for the PP/Cloisite 30B composites without the unambiguous effect of the compatibilisers. The crystallization enthalpy passes through the maximum depending on the concentration of nanofiller at 1.0 wt% and decreases for the samples containing 3.0 wt.% of the solid particles. The higher crystallisation enthalpy was supported by TEG for both PP composites. The heights of the exothermal peaks decrease gradually with the concentration of the nanofiller without any dependence on enthalpy. The effect probably results from the non-uniformity of the crystallization due to the size and distribution of the nanoparticles and agglomerates in the polymer. In any case, the crystallization exotherm became wider and lower at the higher concentration of the nanofiller.

From this point of view the crystallization of the PP/Cloisite composite fibres in the cooling regime was not clearly affected by the history of the samples (spun, drawn fibres) but only by the nature of the solid particles and compatibilisers. It was shown that Cloisite 15A is a more sufficient nucleating agent of PP crystallization when compared with Cloisite 30B. In this case, the

higher degree of disintegration of the Cloisite nanoparticles increased their nucleating effect. The difference in the melting temperature and melting enthalpy between the samples of the spun and drawn fibres disappears in the second heating. The results in Table 3 reveal the same values of the melting temperature $T_m=159^\circ\text{C}$ and the melting enthalpy $\Delta H_m=85-87 \text{ J/g}$ for the spun and drawn fibres comparable with the same quantities for the original spun fibres (Table 1). The small orientation of the spun fibres slightly shifts the melting temperature to a higher value. It is interesting that the shapes of the endotherm and exotherm are changed in dependence on the concentration of the nanofiller. The heights in the first heating of spun and drawn fibres are proportional to the melting enthalpy, which results in the same shape of the melting endotherm. In the cooling regime the heights of the exotherm peaks gradually decrease with the increases of the nanofiller concentration in the PP. To the contrary, in the second heating, the heights of the peaks of the melting endotherm gradually increase with the concentration of the solid particles at the approximately constant melting enthalpy. The results reveal that the solid nanoparticles of Cloisite affect the fine supermolecular structure of the PP and PP fibres and size and morphology of the structural elements, which affect the mechanical properties such as the modulus.

The shapes of the endotherms of the second heating are simple again, and they are more similar than those for the spun fibres. The difference consists in a narrower endotherm for the higher concentration of Cloisite. These phenomena are connected with the higher structural uniformity of polypropylene obtained in the cooling regime of the DSC apparatus (10°C/min) than that obtained in the spinning line at a take up of 400 m/min. The melting temperature of PP in the second heating is lower by about 159°C in comparison with the T_m in the first heating (161°C) (Fig. 1-4, Tables 1, 3).

4. Conclusions

The effect of the Cloisite 15A and Cloisite 30B commercial organoclays on the thermal

parameters of the PP/organoclay composites and composite fibres was investigated. The parameters were correlated with the elastic modulus of the PP composite fibres.

- The reinforcing effect of both organoclays for spun-undrawn fibres expressed by the elastic modulus gradually increase with the concentration of organoclay in the matrix of the PP fibres.
- The elastic modulus of the spun fibres passes through the maximum within an organoclay concentration of 0.1-1.0 wt% and is in accordance with the change in the melting enthalpy of the fibres.
- The reinforcing effect of both organoclays is supported by the compatibilisers-dispersants for the spun and drawn fibres.
- Both organoclays affect the supermolecular structure of the PP fibres. They act as nucleating agents and improve the structural non-uniformity of the fibres.

Acknowledgement: Funded by the APVT (project 20-011404) and VEGA (project 1/2475/05) Slovak grant agencies

5. References

- [1] Kaempfer D., Thomann R., Mulhaupt M.: Polymer 43, 2002, 2909
- [2] Morgan A. B., Haris J. D.: Polymer 44, 2003, 2313-2320
- [3] Benetti E. M., Causin V., Marega C., Marigo A., Ferrara G., Ferraro A., Cousalvi M., Fantinel F.: Polymer 46, 2005, 8275-8285
- [4] Young Tang, Yuan Hu, Lei Song Ruowen Zong, Zhon Gui, Zuyao Chen, Weicheng Fan:

Polymer Degradation and Stability 82, 2003, 127-131

- [5] Bertini F., Canetti M., Audisio G., Costa G., Falqui L.: Polymer Degradation and Stability 91, 2006, 600-605
- [6] Gilman J. W.: Appl. Clay Sci. 15, 1999, 31-49
- [7] Gianeli W., Ferrara G., Camino G., Pellegatti G., Rosenthal J., Trombini R. C.: Polymer 46, 2005, 7037-7046
- [8] Fagelman K. E., Guthrie J. T.: Dyes and Pigments 69, 2006, 62-73
- [9] Modesti M., Lorenzerri A., Bon D., Besco S.: Polymer Degradation and Stability 91, 2006, 672-680
- [10] Marcinčin A., Ujhelyiová A., Marcinčin K., Alexy P.: J. Thermal Anal. 46, 1996, 581-595
- [11] Ujhelyiová A., Marcinčin A., Kišš M., Marcinčinová T.: J. Thermal Anal. 46, 1996, 619-626
- [12] Marcinčin A.: Progr. Polym. Sci 27, 2002, 853-913
- [13] Broda J., Gawłowski A., Slusarczyk C., Włochowicz A., Fabia J.: Dyes and Pigments 74, 2007, 508-511
- [14] Pavlíková S., Thomann R., Reichert P., Müllhaupt R., Marcinčin A., Borsig E.: J. Appl. Polym. Sci. 89, 2003, 604-611
- [15] Mlynarčíková Z., Borsig E., Legéň J., Marcinčin A., Alexy P.: J. Macromol. Sci, Part A: Pure and Appl. Chem. 42, 2005, 543-554
- [16] Mlynarčíková Z., Kaempfer D., Thomann R., Müllhaupt R., Borsig E., Marcinčin A.: Polymers for Advanced Technologies 16, 2005, 362-369

Received: September 2007

Vplyv organoílu Cloisite na termické vlastnosti a modul elasticity polypropylénových nanokompozitných vlákien

Translation of abstract:

Effect of Cloisite organoclay on the thermal properties and elastic modulus of polypropylene nanocomposite fibres

V tomto príspevku boli skúmané termické vlastnosti PP/organoíl kompozitných vlákien použitím DSC analýzy. Bol študovaný vplyv komerčného organoílu Cloisite 15A a Cloisite 30B na tavenie a kryštalizáciu PP kompozitných vlákien a PP kompozitov v cykle ohrev-chladenie-ohrev. Zároveň boli stanovené štruktúrne parametre PP ako kryštalinita, morfológia a nukleácia. Termické parametre boli korelované s modulom elasticity PP/organoíl kompozitných vlákien.

THE EFFECT OF NANO TiO₂ ON THE BARRIER PROPERTIES AGAINST ULTRAVIOLET RADIATION IN POLYPROPYLENE FIBRES

Dulíková M.¹, Ujhelyiová A.¹, Brejka O.², Strecká Z.¹, Michlík P.²

¹*Institute of Polymer Materials, Faculty of Chemical and Food Technology,
Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
Slovak Republic, anna.ujhelyiova@stuba.sk*

²*Institute of Man-Made Fibrous Materials, Štúrova 2, 059 21 Svit, Slovak Republic*

The shielding effect against UV radiation of various types of nanoTiO₂ in polypropylene fibres with and without dispersants was investigated. The unmodified and modified PP fibres with the various types of nanoTiO₂ with and without dispersants were prepared. The UPF of unmodified and modified PP fibres was estimated using a modified method of the UPF evaluation of textile fabrics on the basis of measured transmittance through the model sample. The thermal characteristics of the unmodified and modified PP fibres were evaluated by DSC analysis, too.

1. Introduction

The improved properties of synthetic, mainly polypropylene (PP), fibres are possible to ensure by various modifications. Nowadays, a very popular modification is the addition of nanoparticles into the PP fibres, which causes an improvement of their properties, such as the tenacity, Young's modulus [1, 2], sorptive properties, and dyeability [9-11], as well as the barrier properties against UV radiation [3-8, 12-13]. The addition of different nanoadditives (titanium dioxide TiO₂, calcium carbonate CaCO₃, Cloisites, zinc oxide ZnO, silicates, etc.) into the PP fibres provides improved barrier properties against UV radiation [6-8].

As a white pigment, TiO₂ is widely used for its efficiency in scattering visible light, and imparting whiteness, brightness, and high opacity when incorporated into a plastic material. In some cases, an organic treatment is deposited on the surfaces of the TiO₂ particle to improve compatibility, dispersability, workability or durability. White pigments provide opacity by scattering visible light; coloured pigments provide opacity by absorbing light. This scattering is possible because the white pigment is able to bend light. As the light passes through

or near the pigment particles, the light is refracted and diffracted, or scattered. Titanium dioxide, especially the rutile form, has such a superior hiding power, which results from a comparison of the refractive index of rutile TiO₂ to the refractive indexes of anatase TiO₂ and other commercial white pigments and polymer systems. In general, the greater the difference between the pigment's refractive index and that of the polymer matrix in which it is dispersed the greater the scattering of the light [4].

Well - dispersed nanoadditives - nanoTiO₂ - in the polymer matrix can improve other properties of these fibres related to the dispersion of the nanoparticles using dispersants. Therefore, different dispersants are used for a better dispersion of the nanoparticles in a polymer matrix and provide, e.g., better barrier properties of PP/nanoTiO₂ fibres at once.

The main reason for improving the barrier properties of fibres is harmful sun radiation and its dangerous effects on human skin, including an increase in skin cancer. Suitable protection could be provided by proper clothes. The qualitative protection of clothes depends on the textiles and/or fibres from which the clothes are made. Reliable protection can only be achieved by dense and thick textiles, which unfortunately are

unsuitable for summer days. It is important that the fibres of which the clothing consists should be a barrier to UV radiation (UVR). Hence, the fabric's construction, its warp and weft threads, and the thickness of the fabric are important factors in the penetration of UVR through textiles. The fibres developed against UVR should enable the comfortable wearing of clothes in the summer months and protect the skin against the harmful effects of sun radiation, too.

Moreover, the factors which influence the barrier properties of textiles can be divided into chemical and physical parameters. From a chemical point of view, the type of fibre, its structure (molecular, supermolecular), UV absorbers, dyestuff, etc., are important parameters. Linear density, the porosity of the textiles, their thickness and different nanoadditives belong among the physical parameters. Moisture and colour as well as the elasticity of the fabric are important factors, too. The UPF is the rate of the evaluation of the barrier properties of textiles or clothes. The higher the UPF, the better protective properties the textiles have. The UPF is the ratio of the radiation which penetrates the skin without textiles to the radiation which penetrates the skin with textiles. The transmittance of textiles is measured by a spectrophotometer, i.e., the IN VITRO method [5].

Current papers have presented the improved barrier properties using TiO_2 or nanoTiO_2 additives [7, 8]. This paper observes the effect of the various types and concentrations of nanoTiO_2 in the presence of various dispersants on the barrier properties of PP fibres against ultraviolet radiation as measured by a spectrophotometer on the simulated samples of fabrics.

2. Experimental

2.1 Materials

- Polypropylene TG 920 (PP), MFI = 10.5 g/10 min (Slovnaft Co.)
- Powdered Polypropylene TATREN HPF, MFI = 10 g/10 min (Slovnaft Co.)
- The characteristics of various types of the nanoTiO_2 used are in Table 1
- Dispersants:

- N – 1010
- Licowax PP 230 – polypropylene wax, non polar, softening point 163 °C, density at 23 °C = 0.89 g/cm³ viscosity at 140°C = 1700 mPa.s (Clariant)
- Luwax A – low-density polyethylene wax, melting point = 98 – 108°C, melt viscosity at 120°C = 950 – 1550 mm²/s, density at 23°C = 0.91 – 0.93 g/cm³ (BASF)
- Ceridust 3620 – polyethylene wax, non – polar, drop point = 125°C, density at 23°C = 0.97 g/cm³, particle size ~ 8.5 [d₅₀ (μm)], ~ 13 [d₉₀ (μm)]

2.2 Preparation of fibres

Preparation of the masterbatch and composite fibres

The composite PP fibres modified by various types of nanoTiO_2 with and without dispersants were prepared in two steps:

- a) Mixing the powder polymer components of the masterbatch (MB) in a high speed mixer. The powder mixtures were melted using a twin-screw extruder (Werner Pfleiderer) $\phi=28$ mm at 225°C. The extrudate was cooled and cut into blend chips.
- b) The composite PP fibres modified by various types of nanoTiO_2 were prepared by the melt spinning of the polymer mixture of PP and masterbatches, using laboratory spinning equipment with $2 \times \phi = 16$ mm extruder. The parameters of the spinning process were: temperature 270°C and take up speed of 200 m.min⁻¹. The nanoTiO_2 content in the composite PP fibres is 0.05 and 0.6 wt. % without a dispersant as well as with dispersants (1.5% N – 1010, 4% Licowax PP 230, 4% Luwax A and Licowax PP 230 + 2% Ceridust). The undrawn fibres were drawn using the laboratory drawing equipment. The draw ratio was $\lambda = 3.0$ at a temperature of 110°C. The linear density of the drawn multifilaments was $T_{dt} = 130$ dtex x f40.

2.3 Methods used

Thermal properties of fibres

The thermal characteristics of the unmodified and modified PP fibres were evaluated by a DSC 7 apparatus (Perkin Elmer) using the following procedure. A sample of the original fibre was

heated at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ from $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Thus, a melting endotherm of the original sample with a melting temperatures T_m and melting enthalpy ΔH_m was obtained., A nitrogen atmosphere was used in the measurements.

Barrier properties of fibres

The sample for the measurement of the transmittance of the fibres was prepared as follows: small frames with cuts were used; the distances between the cuts were 0.75 mm. The fibre was reeled on a frame; therefore, a fabric was simulated. Then, a Libra S12 spectrophotometer was used for measurement of the transmittance through the prepared sample. The transmittance of one fibre was measured in different positions of the frame in the spectrophotometer (different places of the sample) and was reeled on the frame, seven times.

The spectrum $T\text{ }(\%) = f\text{ }(\lambda)$ was received by the software and, consequently, the UPF factor was evaluated.

3. Results and discussion

The barrier properties estimated by the UPF factor were measured for PP fibres modified by various types with different contents of nanoTiO₂ in the presence of different dispersants. The results obtained are shown in Figs. 1-3.

The UPF factor of the modified PP fibres with the 0.05 as well as the 0.6 % wt. nanoadditives without dispersant is higher than the PP fibre (Figs. 1, 2). The increase of the nanoTiO₂ in the modified PP fibre increases their UPF factor. From the types of nanoTiO₂ used without dispersants at a content of 0.6 % wt., the UV Titan P-580 provided the greatest change in UPF of these fibres. The effect of the various types of nanoTiO₂ on the UPF of the modified PP fibres decreases as follows: UV TITAN 580 > Hombitec S-100 > UV TITAN P-160 > UV TITAN X190.

The evaluation of the UPF factor for the PP fibres modified by various types and contents of nanoTiO₂ in the presence of different dispersants was shown in the different effects of these dispersants on barrier properties (Figs. 1-3).

The UPF factors of the modified PP fibres with 0.05 % nanoTiO₂ in the presence of the N-1010 and Licowax P230 dispersants are higher than the unmodified or modified PP fibres without a dispersant (cca 10-15 %, Fig. 1). But the presence of the Luwax A and (Licowax P230+Ceridust) dispersants in the PP modified fibres does not change or decrease their UPF factors in comparison with the unmodified fibres.

The increase in the nanoTiO₂ content in the modified PP fibres with all the dispersants used except for the N-1010 dispersant does not affect their UPF factors. The best barrier properties of the modified PP fibres evaluated on the basis of the UPF factor, which increased about 100 %, were obtained with the use of 0.6 % nanoTiO₂ of UV Titan X-190 and UV Titan P-170 with the dispersant N-1010.

It is possible to assume, that the barrier properties of fibres also depend on the morphological structure, especially their crystalline phase. The thermal properties obtained (melting and crystallisation temperatures and melting and crystallisation enthalpies) of the fibres estimated by the DSC 7 fy Perkin Elmer are presented in Tables 2 and 3. If the unmodified PP fibre created a thermogram with a single peak with a melting temperature of stable α -modification, than all the modified PP fibres with or without dispersants form a double peak with melting temperatures of about 155 and $166\text{ }^{\circ}\text{C}$. These temperatures correspond with the creation of the α - β -modification ($155\text{ }^{\circ}\text{C}$) and α -modification ($166\text{ }^{\circ}\text{C}$) of PP [14, 15]. The different modifications of the PP fibres does not affect the melting temperature of the prepared fibres, which is in essence uniform for all the samples.

The presence of nanoTiO₂ as well as the dispersants in the fibres observed decreases the melting enthalpies of these fibres and changes their crystallinity in comparison with the unmodified PP fibres (Tables 2, 3). With a nanoTiO₂ content of 0.05 wt. % in the modified PP fibres the crystallisation behaviour of PP is very influenced by the type of nanoTiO₂ as well as the dispersant used. The UV TITAN P-580 decreases the melting enthalpy of the modified PP fibres without dispersant the least; the

Hombitec S-100 decreases it by about 3-4 %, but the UV TITAN P-170 decreases it about 10 %. The effect of dispersant in the presence of nanoTiO₂ on the thermal behaviour is still difficult to understand. Like the nucleation agents of PP at its crystallisation in the modified PP fibres in the presence of nanoTiO₂ all the used dispersants act together with the UV TITAN P-170 except for the Licowax PP 230 at the UV TITAN P-580 and Hombitec S-100. The same results were also obtained with the nanoTiO₂ content of 0.6 wt. %. The thermal and crystallisation behaviour is a very difficult process in the preparation of fibres in the presence of various types of nanoTiO₂ with as well as without different dispersants. There is a great deal of significance in the chemical structure of dispersants and their affinity to the nanoTiO₂ used, on which can depend the crystal's modification.

From a comparison of the UPF and melting enthalpies of the fibres observed, it can be said that the fibres which have higher melting enthalpies have a higher UPF factor and vice-versa. It can be expected that the higher content of the crystalline phase better protects the transition of UV radiation through fibre and/or textile materials. Therefore, it is necessary when preparing PP fibres with improved barrier properties to use nanoadditives and/or dispersants which would absorb the UV radiation as well as decrease the crystallinity of the PP.

4. Conclusions

From the results presented of the evaluated properties of the PP fibres modified by nano TiO₂, it can be concluded that:

1. A higher nanoTiO₂ concentration between 0.05 - 0.6 wt.% increases the barrier properties of modified PP fibres;
2. NanoTiO₂ UV Titan P-580 at a 0.6 % wt. in PP fibres increases the barrier properties the most;
3. The most significant synergistic effect of nanoTiO₂ and dispersant on the barrier properties of modified PP fibres was obtained with the use of UV Titan P-170

and UV Titan X-190 with the addition of the N-1010 dispersant;

4. NanoTiO₂ as well as nanoTiO₂ and the dispersant (all used) in the modified PP fibres change their thermal behaviour upon spinning (a decrease in their melting enthalpy and the creation of crystal modification).

Acknowledgements: Support of the National Grant Agency of Slovakia APVT - Grant No 20-011404 and VEGA 1/4456/07 is appreciated.

5. References

- [1] Tjong Z. S. C.: Material Science and Engineering R 53, 2006, 73-197
- [2] Marcinčin A., Hricová M., Hoferíková A., Vlákna a textil (Fibres and Textiles) 13 (1-2), 2006, 3-8
- [3] Sarkar A.K.: Textiles for UV protection. Vol. 13, 2005, Colorado: Woodhead Publishing, 354-377
- [4] Palacin F.: Textilveredlung 31, 1996, 235
- [5] Hilfiker R., et al.: Textile Research Journal 66, 2, 1996, 62-69
- [6] Hanke D., et al: UV protection by textiles. Chemical Fibers International 47, 1997, 130
- [7] Katangur P., Prabir P.K., Warner S.B.: Nanostructured ultraviolet polymer coatings. Polymer Degradation and Stability 91, 2006, 2437-2442
- [8] Allen N.S., et al.: Degradation and stabilization of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. Polymer Degradation and Stability 85, 2004, 927-946
- [9] Wang C.C. et al.: Journal of Colloid and Interface Science 273, 2004, 80
- [10] <http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp01/C01-D20-A1.pdf>.
- [11] <http://www.ntcresearch.org/pdf-rpts/AnRp02/C01-D20-A2.pdf>.
- [12] <http://www.specialchem4polymers.com/ti-titanium-Dioxide/>
- [13] Sarkar A.K., BMC Dermatology 2004, 4-15
- [14] Ujhelyiová A., Marcinčin A.: DSC Analysis of Fibre-Forming Polyethylene-Polypropylene Blend I. Vlákna a textile (fibres and Textiles) 6, 1, 1999, 2-6

[15] Ujhelyiová A., Marcinčin A., Legén J.: DSC Analysis of Fibre-Forming Polyethylene-Polypropylene Blend II. Vlákna a textile (fibres and Textiles) 6, 3, 1999, 114-118

Received: November 2007

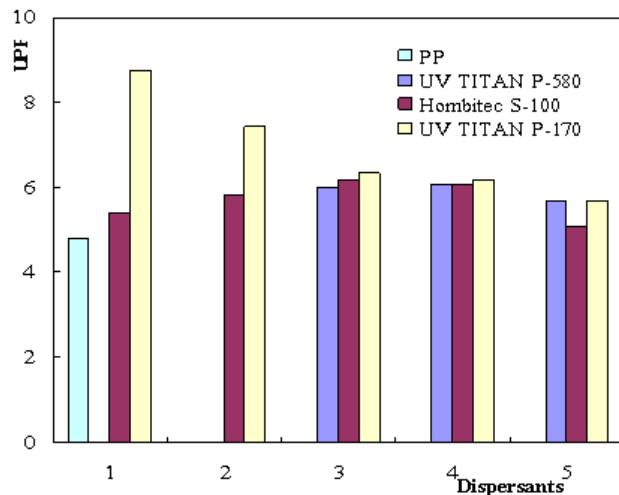


Fig.1 UPF of unmodified and modified PP fibres with a content of 0.05 wt. % nanoTiO₂ and different dispersants 1 – without dispersant, 2 – N – 1010, 3 – Licowax PP 230, 4 – Luwax A, 5 – Licowax PP 230 + Ceridust

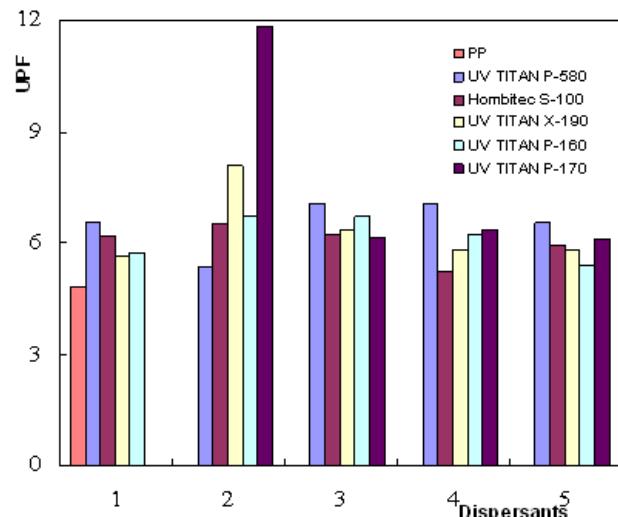


Fig.2 UPF of unmodified and modified PP fibres with a content of 0.6 wt. % nanoTiO₂ and different dispersants 1 – without dispersant, 2 – N – 1010, 3 – Licowax PP 230, 4 – Luwax A, 5 – Licowax PP 230 + Ceridust

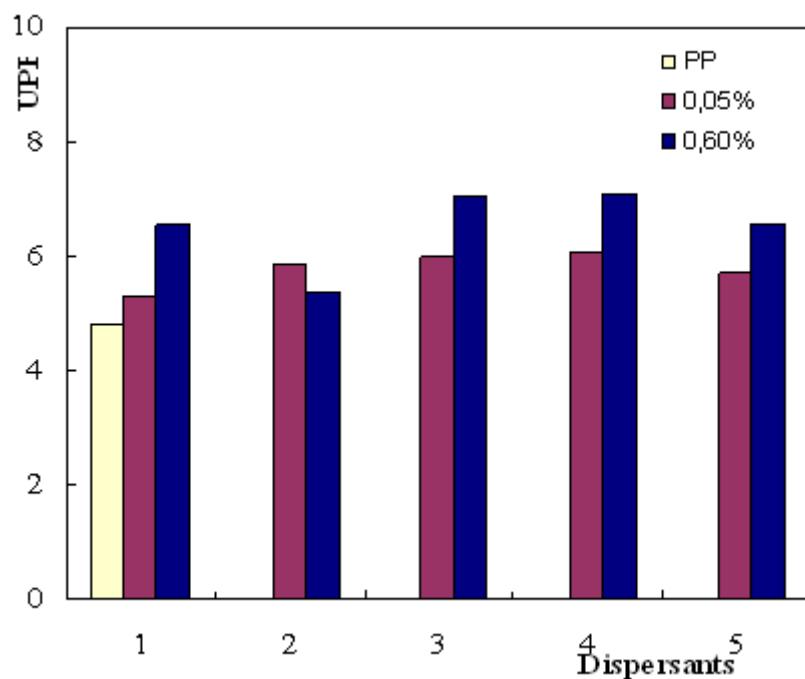


Fig.3 UPF of unmodified and modified PP fibres with a different content of 0.05 and 0.6 wt. % of nanoTiO₂ (UV TITAN P-580) and different dispersants 1 – without dispersant, 2 – N – 1010, 3 – Licowax PP 230, 4 – Luwax A, 5 – Licowax PP 230 + Ceridust

Table 1 Types of dispersants used

	Hombitec S-100	UV TITAN P-160	UV TITAN P-170	UV TITAN X-190	UV TITAN P-580
Content of TiO ₂	~88	~80	~78	~45	~76
Anorganic surface modification	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ , Sh ₂ O ₄
Organic modifier of surface	Stearic acid	silicone	silicone	silicone	*
Size of particles [nm]	15	17	14	15	30
Specific surface [m ² /g]	50	*	70	20	60-72
Shape of particle surface	*	stick	stick	*	Oval
Type of TiO ₂	anatas	rutil	rutil	rutil	rutil

* N.A. (not available)

Table 2 Thermal properties of unmodified and modified PP fibres with a content of 0.05 wt. % nanoTiO₂ and with different dispersants (heating rate = 10°C/min)

Type of nanoTiO ₂	Type of dispersant	T _m , °C	ΔH _m , J.g ⁻¹
PP	-	166.8	109.8
UV TITAN P-580	-	155.0 165.5	108.4
	1.5% N - 1010	154.8 166.3	99.3
	4% Licowax PP 230	155.0 167.0	110.2
	4% Luwax A	154.8 164.7	106.6
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.0 163.0	106.5
	-	155.8 166.7	106.3
Hombitec S-100	1.5% N - 1010	155.8 165.8	103.2
	4% Licowax PP 230	156.7 167.3	103.6
	4% Luwax A	155.5 166.8	103.1
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.3 166.0	101.4
	-	161.7	99.2
UV TITAN P-170	1.5% N - 1010	155.6 165.0	106.2
	4% Licowax PP 230	158.4 160.5	101.8
	4% Luwax A	161.7	96.6
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.1 165.0	103.5

Table 3 Thermal properties of unmodified and modified PP fibres with a content of 0.6 wt. % nanoTiO₂ and with different dispersants (heating rate = 10°C/min)

Type of nanoTiO ₂	Type of dispersant	T _m , °C	ΔH _m , J.g ⁻¹
PP	-	166.8	109.8
UV TITAN P-580	-	156.4 167.2	105.8
	1.5% N - 1010	155.0 166.3	109.2
	4% Licowax PP 230	155.8 165.0	106.2
	4% Luwax A	155.1 165.8	103.3
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	156.1 163.5	102.2
	-	155.5 166.2	94.6
	1.5% N - 1010	156.8 166.7	107.8
Hombitec S-100	4% Licowax PP 230	156.1 166.0	101.5
	4% Luwax A	165.3	93.0
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.6 167.3	106.4
	-	161.0	
	1.5% N - 1010	154.8 162.7	106.2
UV TITAN X-190	4% Licowax PP 230	155.3 164.5	103,1
	4% Luwax A	154.8 164.7	101.6
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.0 163.2	97.5
	-	156.1 166.3	104.5
	1.5% N - 1010	155.8 166.7	104.5
UV TITAN P-160	4% Licowax PP 230	155.8 166.3	102.9
	4% Luwax A	156.1 166.2	101.1
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	155.9 164.7	109.2
	-		
	1.5% N - 1010	155.8 164.8	101.9
UV TITAN P-170	4% Licowax PP 230	156.3 166.3	102.2
	4% Luwax A	155.9 166.0	101.1
	Licowax PP 230 + 2% Ceridust	156.1 166.0	104.5
	-		
	1.5% N - 1010		

Vplyv nano TiO₂ na bariérové vlastnosti polypropylénových vlákien proti UV žiareniu

Translation of abstract :

The effect of nano TiO₂ on the barrier properties against ultraviolet radiation in polypropylene fibres

Bol sledovaný tieniaci efekt rôznych typov a obsahu nanoTiO₂ v PP vláknach voči UV žiareniu s použitím a bez použitia dispergátorov s rozdielnym obsahom vo vlákne. Boli pripravené PP vlákna s 0,05 a 0,6 % hm. nanoTiO₂ a s 0 – 4 % hm. disperátora. U vzoriek bol hodnotený UPF na základe merania prechodu UV žiarenia cez modelové vzorky vlákien. Tiež boli hodnotené termické charakteristiky a ich vzťah medzi UPF a nadmolekulovou štruktúrou vyjadrenou stupňom kryštalizácie.

PREPARATION AND PROPERTIES OF CARBOXYMETHYLSTARCH ESTER AND ITS BLENDS WITH POLYETHYLENE

Mazíková V.¹, Sroková I.¹, Mošková D.³, Sasinková V.²,
Janigová I.³, Csomorová K.³, Ebringerová A².

¹ Trenčín University of A. Dubček, Faculty of Industrial Technologies, I. Krasku 491/30,
020 01 Púchov, Slovakia,

² Slovak Academy of Sciences, Institute of Chemistry, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava, Slovakia
³ Slovak Academy of Sciences, Polymer Institute, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovakia

e-mail: mazikova@fpt.tnuni.sk

A water insoluble carboxymethylstarch ester with a higher degree of substitution was prepared by esterification of carboxymethylstarch (CMS) with lauroylchloride in DMF / pyridine and 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. The newly prepared lauroylated CMS (LaCMS) with DS_{La} = 2.45 was characterised by FTIR spectroscopy and DSC methods. The CMS esters exhibited a higher degree of thermal stability than the initial material. The lauroylated CMS was subsequently mixed at various proportions (from 1-50wt%) with a low density of polyethylene (LDPE) in the "Brabender" device, and blends were prepared. The blends were characterized by ATR spectroscopy. The mechanical properties and degradation of the blends were tested. The blends showed comparable mechanical properties to the LDPE with a LaCMS content of 10wt%. The biodegradation rate is very slow - the blend with the 50 wt% LaCMS achieved the greatest weight loss of 1.67%.

1. Introduction

During the last year, many research activities have been focused on the development of non-food applications of polymers from raw materials.

The most interesting material from agroresources is starch. Starch is inexpensive, totally biodegradable, available in large quantities from certain crops and is produced in greater quantities than the current market demand [1-3].

Research dealing with the use of starch for the preparation of new materials can be classified into three types: first, as a filler in blends with synthetic polymers [4]; a second approach is to mix extruded thermoplastic starch with a partly hydrophobic polymer [5], and the third approach uses it as an original thermoplastic polymer [6].

Starch can be used as a filler in blends with synthetic polymers. However, due to the hydrophilic nature of starch, blends with

hydrophobic plastics have poor mechanical properties due to poor interfacial adhesion [7].

One way to increase the compatibility of starch in PE blends is the use of a compatibiliser containing groups capable of hydrogen bonding with starch hydroxyls [8]. The disadvantage of those blends is the lower biodegradation rate of compounds applied as a compatibilizer e.g., poly(ethylene-co-acrylic acid) [9, 10].

The last consideration leads us to the development of new starch-based materials. This modified starch is expected to exhibit an increased hydrophobic character due to the incorporation of the ester groups by increasing the compatibility of the modified CMS with LDPE and, as a consequence, the mechanical properties that are the opposite of the blends with starch.

The conventional hydrophobization is esterification with higher fatty acids chloride or esters. The esterification to the higher DS leads to

thermoplastic and hydrophobic materials [11, 12-15].

In this paper LDPE/ LaCMS blends were prepared, and their thermomechanical properties, morphology and biodegradability were tested.

2. Experimental

2.1 Materials

The *O*-(carboxymethyl) starch (CMS) with DS=0.3 used in the study was a gift from Prof. Th. Heinze, Friedrich- Schiller University (Jena, Germany).

N,N-dimethylformamide (DMF), Pyridine, 4-Dimethylaminopyridine (4 DMAP) and Lauroylchloride (LaCOCl) were commercial products from Sigma-Aldrich Chemical Co. (Steinheim, Germany).

The low density polyethylene (LDPE RA 2-19) was of industrial grade purity from Slovnaft (Bratislava, Slovakia).

2.2 Synthesis of lauroylated carboxymethylstarch

The modification of hemicelluloses with various acyl chlorides, as described by Fang [16], was applied for the esterification of the CMS.

The 0.3 mol CMS swelled in DMF for 2h under stirring at an ambient temperature. The reaction was started by the addition of pyridine and 0.15 mol of lauroyl chloride dissolved in DMF and 4-DMAP as a catalyst. The reaction proceeded for a 5 h at 70°C. The reaction product was precipitated into ethanol and was kept over night at a laboratory temperature. After that it was filtered and purified with acetone in Soxhlet apparatus for 8 h.

The mass LaCMS after drying was 1.67g acquired from 1g CMS. The resulting ester was obtained as a pale paste, which solidified to form a brittle thermoplastic material.

2.3 Melt blending

The LaCMS was melt blended with LDPE in a Plasticorder PLE 331 (Brabender, Ge).

Prior to mixing, the polymers were dried in a vacuum oven by heating at 90°C for 24h.

The mixing was performed at 170°C, at a full-load speed of 35 cm⁻¹. The torque was 6-11 Nm.

The polymer blends were prepared on a Fontune-Holand press at 140°C and 40 kN for 2 min.

2.4 FTIR and ATR measurement

The FT-IR spectra in the KBr pellets of the LaCMS and initial CMS were obtained on the NICOLET Magna 750 spectrometer with a DTGS detector and OMNIC 3.2.software using 128 scans at a resolution of 4 cm⁻¹.

An ATR (Attenuated Total Reflectance) accessory with a ZnSe crystal was used for measurement of the blends.

2.5 Thermal analysis

The thermal transition of the LaCMS ester was studied using differential scanning calorimetry (DSC) on a Mettler Toledo DSC 821^e. The temperature was increased from -30 to 350°C, at a heating rate of 10°C/min, in a nitrogen atmosphere.

2.6 Mechanical properties

The mechanical properties were obtained on an Instron 4301 instrument according to the STN ISO 527 method, at a 50 mm/min crosshead speed. The elongation at break and Young's modulus were evaluated.

2.7 Weight Loss Percent (WLP)

The degradation of the prepared polymer samples (3x3cm) during soil burial for 8 weeks was also followed. The LDPE/LaCMS blends were tested using microorganisms in activated compost containing straw, gypsum and composed manure at a percentage of 1 : 11 : 81. The samples were in the form of thin films, which were prepared by hot pressing. Before and after preparation they were dried in a vacuum. After the first, third, fifth and eighth weeks, they were weighed to measure the weight loss of the starch. The morphology of the samples before and after testing was obtained on a stereomagnifier with 7 up to 50 multiple extensions.

3. Result and discussion

The new hydrophobized CMS ester (LaCMS) with $DS_{La} = 2.45$ was prepared by classical esterification of the CMS and characterized by FTIR spectroscopy.

The FTIR spectral data of the initial and hydrophobized CMS are shown in Fig. 1. The initial CMS contains a carboxymethyl group, which are partially protonated (-COOH), giving a very weak $\nu(CO)$ band at 1735 cm^{-1} and a strong band of the carboxylate form (-COO $^-$) at 1596 and 1415 cm^{-1} . Significant differences in the bands' intensity were observed at 1742 cm^{-1} , which can be attributed to the $\nu(CO)$ vibrations of the ester groups and bands at 2854 or 2925 cm^{-1} , which are attributed to the stretching deformation of the methyl/methylene groups, respectively. The strong band at 3380 cm^{-1} (hydroxyl groups) of the CMS decreases after the esterification reaction due to the ester bond formation [17].

From the DSC measurements (Fig.2) it is evident that LaCMS with $DS_{La} = 2.45$ is an amorphous material, with $T_g = 51^\circ\text{C}$. The determined value of T_g is in accordance with the T_g values for higher hydrophobized derivatives of starch [11, 15]. Thermogram CMS exhibited gelatinization of endotherm at 119°C .

Higher hydrophobized CMS was used in the preparation of the LDPE blends with various contents of LaCMS (0-50wt%); the LDPE/LaCMS samples were prepared by press, and their thermomechanical properties were tested.

The ATR spectra in Fig. 3 confirmed the presence of LaCMS in the prepared blends showing absorption bands of the C-O-C group between 1028 - 1151 cm^{-1} , which correspond to the polysaccharide backbone and CO vibration band of the ester group at 1739 cm^{-1} .

In general, the mechanical properties are dependent on such factors as filler volume, the filler particle's size and shape, and the degree of adhesion of the filler to the polymer matrix [18]. It should be noted, however, that the elongation at break mainly depends on the interfacial adhesion. However, blends with various contents of LaCMS shown in Fig 4 retained acceptable elongation properties for the LDPE/LaCMS

blends up to 10 wt%. When the content of LaCMS in blends is over 25 wt%, the elongation at break rapidly decreased. This is a rather usual phenomenon observed in incompatible polymer blends.

The modulus also supports the explanation that the stiffer LaCMS caused a decline of the mechanical properties. As shown in Fig 5, increasing the contents of lauroylated CMS reduced the modulus. This result is due to the stiffening effect of the starch granules [19]. The stiffening effect of starch compared to the semi-crystalline LDPE is higher as a consequence of the presence of hydrogen bonding in the starch [20].

In our blends the weight loss is significant only in the blend with 50% wt% LaCMS (Fig.7). Nevertheless, only 1.67% of the whole mass was consumed.

The results obtained from the degradation of the PE/starch blends suggested that the microbes consumed the starch and created pores in the materials, increased the surface area of the PE matrix and created susceptible groups for its biodegradation [20-22].

The photographs of the films shown in Fig. 6 demonstrated that the degradation of the starch particles in the samples with a content of LaCMS 5wt% is very low.

5. Conclusion

Lauroylated O-carboxymethylstarch with a high degree of esterification (2.45) was prepared, blended with LDPE, and tested. These blends exhibited interesting thermomechanical behavior and a higher elongation at break compared to the LDPE.

LDPE/ LaCMS blends prepared with contents of LaCMS 1-10 wt% showed comparable mechanical properties to the LDPE as well as the LDPE/ starch blends.

In general, the blends exhibited slightly higher degradation compared to the LDPE.

Acknowledgements: This work was realized with the support of the Slovak Grant Agency VEGA, project No. 2/6131/26, and the Agency for Support of Science and Technology, project APVT-51-015802.

6. References

- [1] Shogren R. L., Fanta G. F., Doane W. M.: Starch/Stärke 45, 1991, 276
- [2] Marcaurelle L.A., Bertozzi C.R.: Chem. Eur. J. 5, 1999, 1384
- [3] Whistler R. L.: History and future expectation of starch use. In Starch, Chemistry and technology, 2nd Ed., Academic Press: New York 1984, 1-9
- [4] Griffin G. L. J.: US Patent 4,016,117, 1977
- [5] Butterfly S.R.L.: Int. Pat. WO 90/10671, 1990
- [6] Tomka I.: Adv. Exp. Med. Biol. 302, 1991, 627
- [7] Griffin G. L. J.: US Patent 4,125,495, 1978
- [8] Jasberg B., Swanson C., Nelsen T., Doan W. M.: J. Polym. Mater. 9, 1992, 153
- [9] Imam S. H., Gould J. M., Kinney M. P., Ramsay A. M., Tosteson T. R.: Cur. Microbiol. 25, 1992, 1
- [10] Matzions P., Bikiaris D., Kokkou S., Panayiotou C.: J. Appl. Polym. Sci. 79, 2001, 2548
- [11] Aburto J., Thiebaud S., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.: Carbohydr. Polym. 34, 1997, 101
- [12] Fringant., Rinaudo M., Foray M.F., Bardet M.: Carbohydr. Polym. 35, 1998, 97
- [13] Parandoosh S., Hudson S.M.: J. Appl. Polym. Sci. 48, 1993, 787
- [14] Jane J., Gelina R.J., Nikolov Z.L., Evangelista R.L.: US Patent 5,059,642, 1991
- [15] Sagar A.D., Merril, E. W.: J. Appl. Polym. Sci. 58, 1995, 1647
- [16] Fang J. M., Sun R. C., Fowler P., Tomkinson J., Hills C. A. S.: J. Appl. Polym. Sci. 74, 1999, 2301
- [17] Goheen S. M., Wool R. P.: J. Appl. Polym. Sci. 41, 1991, 2691
- [18] Willett J. L.: J. Appl. Polym. Sci. 54, 1994, 1685
- [19] Chandra R., Rustgi R.: Polym. Degrad. Stab. 56, 1996, 185
- [20] Park H. M., Lee S. R., Chowdhury S. R., Kang T. K., Kim H. K., Park S. H. and Ha CH.S.: J. Appl. Polym. Sci. 86, 2002, 2907
- [21] Thakore I. M., Iyer S., Desai A., Lele A., Devi S.: J. Appl. Polym. Sci. 7, 1999, 2791
- [22] Thiebaud S., Aburto J., Alric I., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.: J. Appl. Polym. Sci. 65, 1997, 705

Received: November 2007

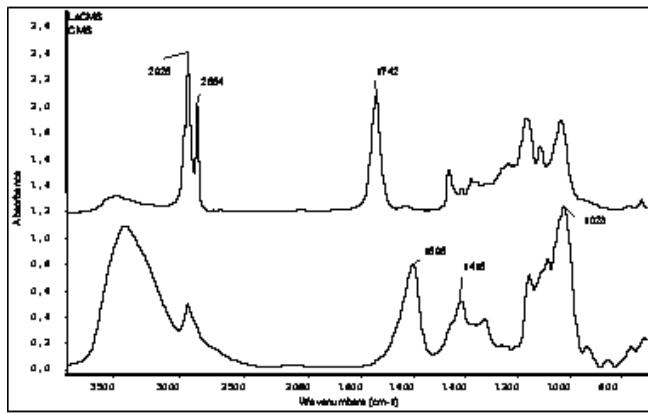


Fig.1 The FTIR spectra CMS and lauroylated CMS

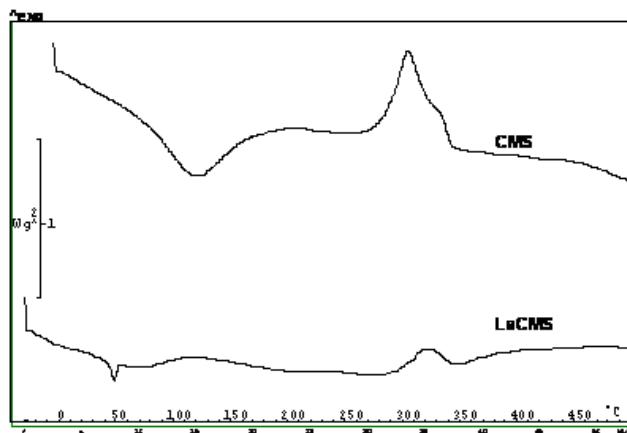


Fig. 2 DSC curves of CMS and LaCMS

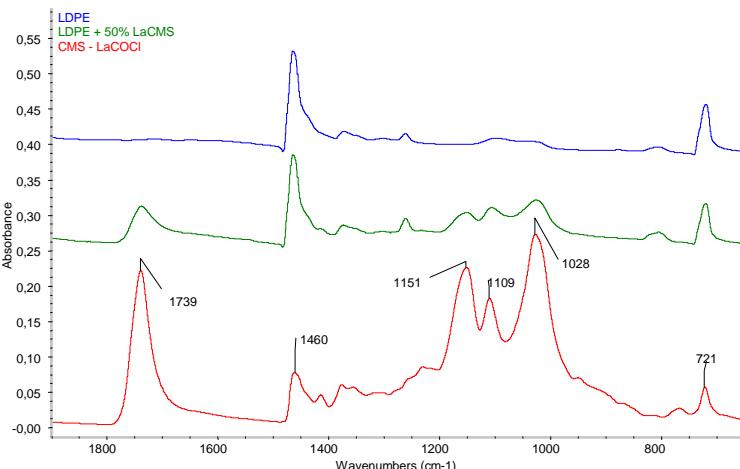


Fig. 3 The ATR spectra LaCMS, LDPE and LDPE/50% LaCMS blends

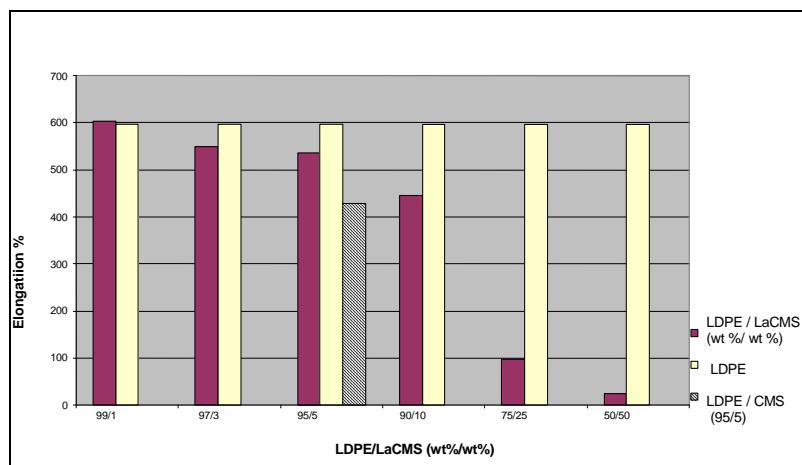


Fig. 4 Elongation at break of the LDPE/LaCMS blends and LDPE/CMS (95/5)

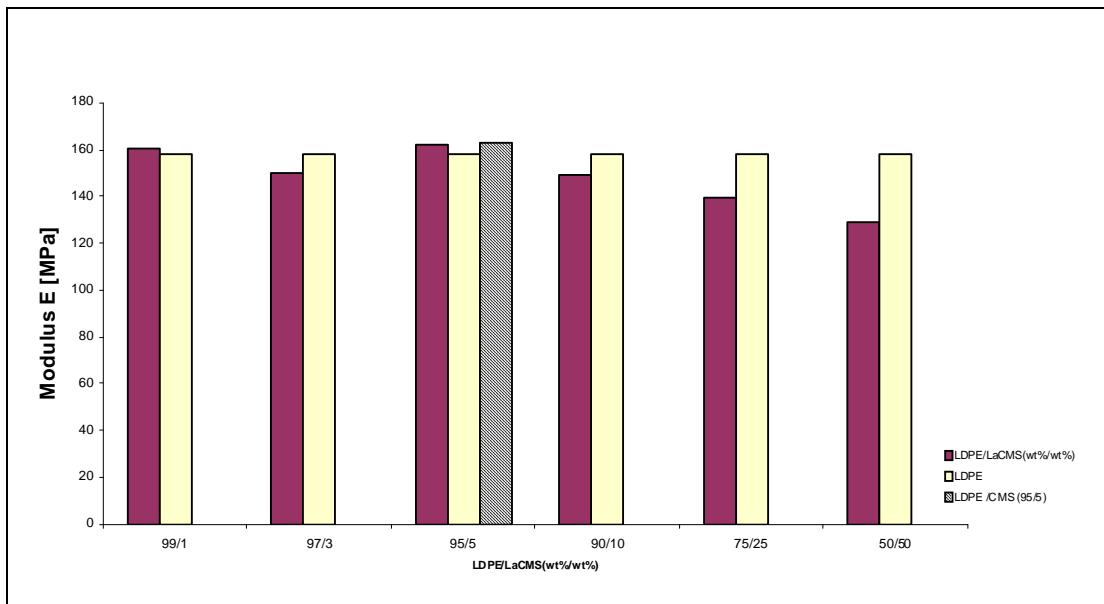


Fig. 5 Modulus of the LDPE/LaCMS blends and LDPE/CMS (95/5)

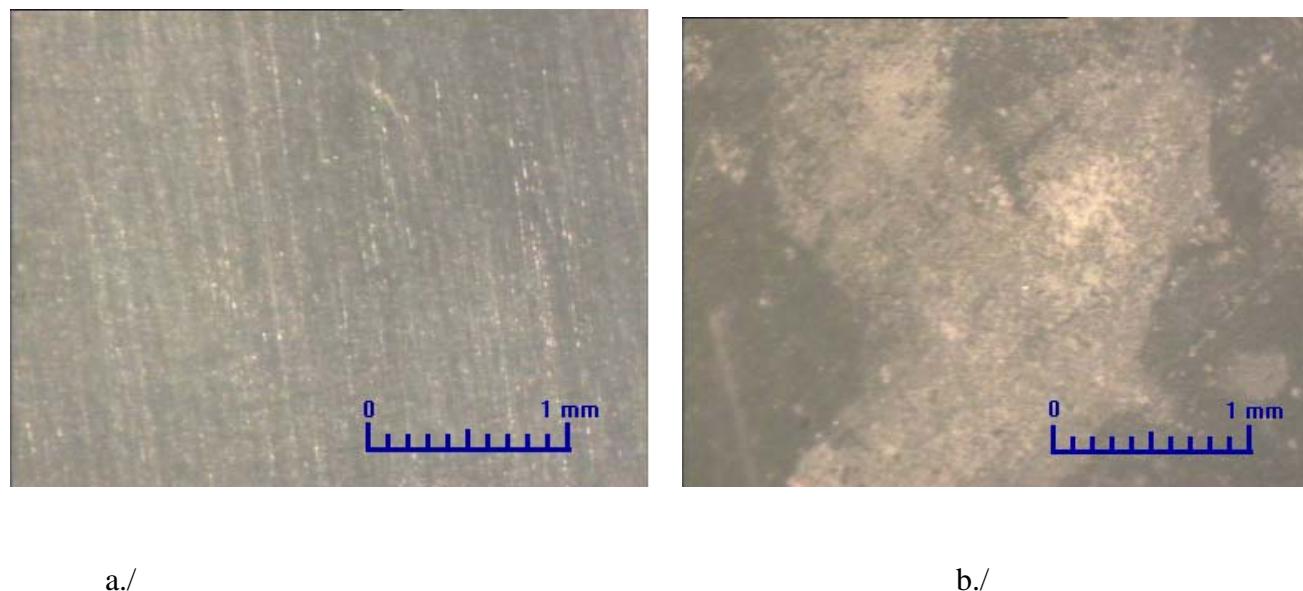


Fig. 6 Picture analysis of the LDPE/5 wt% LaCMS films in a soil burial test (8 weeks) before and after the test

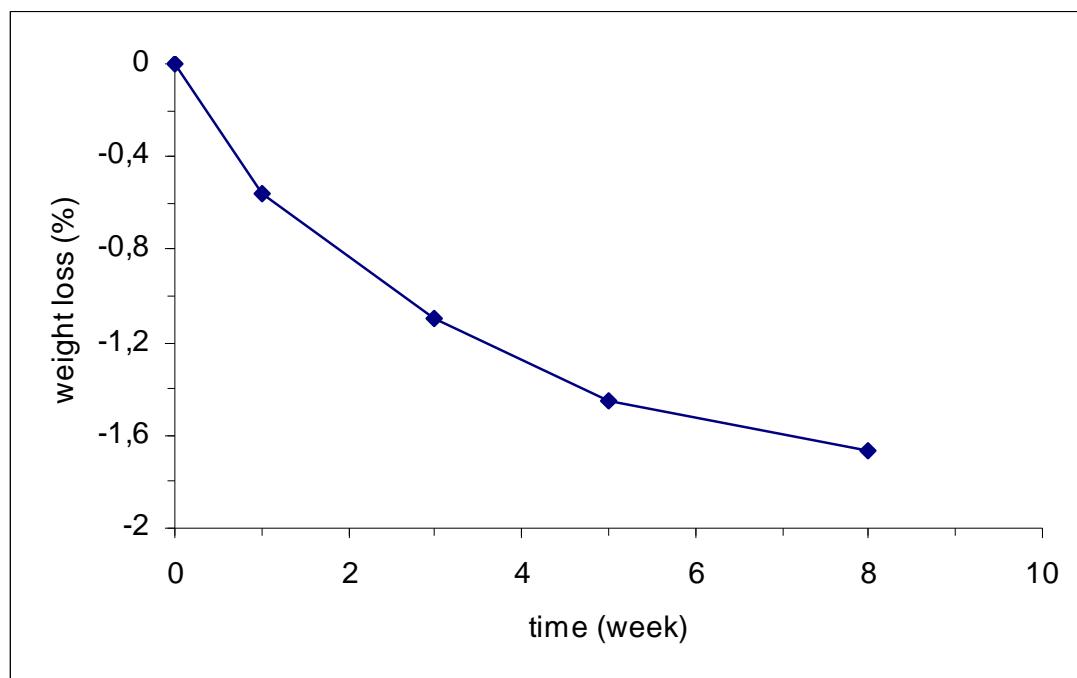


Fig. 7 Weight loss of LDPE/LaCMS (50/50) blends during the soil burial

ENZYMATIC SCOURING OF COTTON KNITTED FABRICS WITH ACID PECTINASE, CELLULASE AND LACASE

Jordanov I., Mangovska B.

*Faculty of Technology and Metallurgy, Sts. Cyril & Methodius University, R.Boskovic 16,
1000 Skopje, Macedonia
e-mail: jordanov@tmf.ukim.edu.mk*

A new acid pectinase for industrial application was introduced in enzymatic scouring. The working parameters were obtained through weight loss and water absorbency tests. Seed-coat fragments and Berger whiteness were also measured. Enzymatic scouring with BioPrep 3000L alkaline pectinase and alkaline scouring were also done for comparison. The percentage of seed-coat fragments increased after wet processing. Fabrics scoured with acid pectinase have a lower number of seed-coat fragments than those scoured with alkaline pectinase. For successful removal of seed-coat fragments, the cellulase (Cellusoft L and Denimax BT) for reduction and lacase (DeniLite II) enzymes for discoloration of seed-coat fragments were introduced in combination with NS 29048 acid pectinase. Knitted fabrics treated with a mixture of Denimax BT and NS 29048 have the lowest number of seed-coat fragments without serious destruction. DeniLite II did not discolor seed-coat fragments.

Keywords: Pectinase, Cellulase, Lacase, Cotton, Enzymatic scouring.

1. Introduction

The cotton fiber is a single biological cell, the upper end of which tapers to a point, whilst the lower end is open where it has been removed from the seed by a gin. Cotton fibers are structurally differentiated into concentric zones and a hollow central core known as the lumen. The outermost layer is known as the cuticle, and it is a noncellulosic thin film. Beneath this there is a primary wall, composed mainly of cellulose, in which the fibrils are arranged in a criss-cross pattern. Further towards the centre there is a secondary wall composed of cellulose, which constitutes the bulk of the fiber. It is differentiated into three discernible zones [1].

Raw cotton contains, in addition to cellulose, the usual constituents of a vegetable cell. These are oil and wax, pectoses and pectins, proteins and similarly related nitrogen components, organic acids, mineral and natural coloring matter. These noncellulosic components create a physical hydrophobic barrier on the surface of the fibers (cuticle), which protects the fiber from the

environment throughout development, and they provide lubricating effects during mechanical textile processing. The cuticle gives a soft touch to the fiber and reduces the friction forces during spinning. This is why cotton is submitted to mechanical processes as are spinning and very often knitting and weaving as raw cotton [2, 3]. After spinning, seed-coat fragments are present in the yarns. They gave an undesirable look to knitted and woven goods.

The common industrial removal of the impurities mentioned above is conventionally carried out by treating the yarn or fabric with a sodium hydroxide solution in the presence of chelating agents and surfactants at a boiling temperature for one to two hours. More precisely, the scouring process is based on the reaction between the cotton noncellulosic substances and sodium hydroxide. These working conditions saponify or emulsify the waxes and fats, turn pectin into a soluble sodium pectat, proteins into soluble sodium salts of different amino acids, solubilize the ash and dissolve hemicelluloses with a low DP [4]. During the scouring process

the intra and intermolecular hydrogen bridges of the cellulose are cleaved, and the polar hydroxyl groups of the polysaccharides are solvated and the fiber swells; this facilitates transport of the impurities from the interior of the fiber to the outside. The swelling process helps to loosen the attachment of the seed-coat fragments from the yarns, knitted goods or fabrics and thus eliminates some of them. It also softens and preconditions some of the seed-coat fragment materials entrapped in the yarns. In fact, the diluted alkali swells the seed-coat fragment material and opens up the cell structure to access the hydrogen peroxide in the bleaching that takes place later, thus discoloring them.

Although alkaline scouring is effective and the cost of sodium hydroxide is low, the process is costly, because it consumes large quantities of energy, water, and auxiliary agents. The potential for environmental contamination and depletion of natural resources is also serious. The strict pH and temperature requirements for alkaline scouring are damaging to cotton; cellulose is susceptible to oxidation damage, which might result in a lower DP and higher strength loss [5].

Several attempts have been made to replace conventional alkaline scouring with enzymatic systems that work under milder conditions. The enzymes used are biological catalysts usually derived from a fungal or bacterial source, which primarily functions by prompting the hydrolysis of specific substrates, a process by which water-insoluble material is converted to water soluble products and washed away. These materials, wax, pectin substances, and proteins all exist in an amorphous state, and they are combined together with the primary cellulose wall, accounting for only a very small percentage of the cotton fiber's weight. There are also micro pores or cracks existing on the cotton surface, which allow enzymes to get closer to the substrates. Thus, the cotton surface is much more easily hydrolyzed enzymatically than the fiber's main body [6].

Ian Hardin and Younghua Li introduced cellulase, pectinase, lipase and protease and their mixtures as scouring agents. Pectinases appear to be the most suitable enzymes for this purpose; they break pectin down to low molecular water soluble oligomers and thereby improve the absorbency of the textile material, without

causing cellulose destruction [7]. Pectinases in combination with cellulases give better scouring results than only pectinases, but with damage to the cellulose [8]. Added mechanical agitation and a properly selected surfactant help scouring with enzymes [6]. Nonionic surfactants are compatible with pectinase enzymes and scouring.

Michelle Hartzell-Lawson and her coworkers also introduced cellulases, pectinases, lipases and proteases as enzymes in scouring processes. They concluded that 2 x 2 pretreatment in boiling water opens the surface of the cotton, enlarged cracks and micro pores and positively affected enzymatic scouring with pectinases. The most useful are combinations of pectinases and cellulases, but with increased damage to cellulose [9]. They also studied different types of mechanical agitation as ways to improve scouring efficiency [10]. Proteases were also studied in cotton scouring. Four out of ten are suitable for bioscouring [11]. The 2 x 2 pretreatment in boiling water also increased the efficiency of enzymatic scouring with the selected proteases also [12].

All the investigations mentioned above are made with enzymes for laboratory use, and the treatment time is much longer. Emilia Csisar and her coworkers demonstrated that cellulase enzymatic treatment prior to the alkaline scouring enhanced the degradation of the seed-coat fragments and significantly increased whiteness [13]. The seed-coat fragments came from spinning the blowroom waste, a combined waste produced during the mechanical step of cotton purification. Blowroom waste consists of the stalks, leaves and seed-coat fragments of cotton. Cellulase treatment prior to alkaline scouring also allowed for the reduction of hydrogen-peroxide consumption in the following bleaching step [14]. Further, for degradation of the seed-coat fragments, several commercial cellulase and xylanase enzymes were studied in the biotreatment process. Surface fibrils, small fibers, seed-coat fragments and water extractable materials were degraded, and with the increase of the concentration of enzymes and agitation, the decomposition of the cellulose components in the cotton's primary wall began [15].

Other researchers have also worked on replacing the traditional method with enzymatic

scouring [16-22]. They concluded that pectinases are the most useful for enzymatic scouring without cellulose destruction.

Over the last several years a new enzyme preparate appeared on the enzyme market. The new alkaline pectinase BioPrep 3000L has been isolated by Novozymes researchers. They noticed that BioPrep 3000L is an enzyme preparate for successful removal of pectin from the cotton's surface, with a lower degree of weight loss, processing time, temperature, effluent pollution and satisfactory wettability [23].

In our previous research work, the optimal parameters of scouring with the BioPrep 3000L alkaline pectinase were determined [24]. Alkaline scouring could be replaced by enzymatic scouring with BioPrep 3000L. Knitted fabrics made of enzyme-scoured yarns as well as knitted fabrics, terry cloth for towels and woven fabrics which were enzyme scoured had better quality parameters than those of alkaline [25-28]. One of the main disadvantages of scouring with alkaline pectinase is the lower degree of whiteness than alkaline scouring and the presence of seed-coat fragments on the fabric's surface.

The new NS 29048 enzyme acid pectinase for industrial enzymatic scouring was recently isolated by Novozymes. In this work we have tried to introduce scouring with NS 29048 acid pectinase and to compare the effectiveness of it with BioPrep 3000L and with alkaline scouring on a number of seed-coat fragments. For that purpose we used knitted fabrics made of carded cotton yarn because they had a larger number of seed-coat fragments, neps and non-seed impurities. In our research work we also tried to reduce the number of seed-coat fragments with several combinations of NS 29048 acid pectinase with different classes of cellulases or to discolor them with lacases.

2. Experimental

2.1 Material

The substrate used in this study was a knitted fabric made of plied ring-carded cotton yarn with a linear density of 50 tex. NS 29048 (acid pectinase), Bio Prep 3000L (alkaline pectinase), Cellusoft L (acid cellulase), Denimax BT (neutral

cellulase) and DeniLite II (laccase) enzymes were supplied by Novozymes Denmark.

2.2 Methods

All the experiments were performed in an Ahiba Turbomat TM-6 with an agitation speed of 700 rpm during the treatment. Determination of the scouring parameters of NS 29048, such as the concentration of enzymes, the pH, the scouring time and concentration of EDTA were done on the knitted fabric at 45 °C, with a liquid ratio of 50:1 in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI nonionic surfactant as a wetting agent.

The enzymatic scouring with BioPrep 3000L was carried out with 0.666 g enzymes/kg material, pH 9 (Na₃PO₄ – Merck-Germany), and 1 g/dm³ Kemonecer NI (KEMO-Croatia) at 55 °C for 30 min. After that 0.4 g/dm³ EDTA (Merck-Germany) was added; the temperature rose to 90 °C for 15 min to stop the enzymes' activity, and the knitted goods were rinsed at 90 °C for 10 min, at 70 °C for 10 min and once with cold distilled water.

Conventional alkaline scouring was carried out with 3.2 g/dm³ NaOH, 1 g/dm³ Kemonecer NI and 2 g/dm³ Cotoblanç HTD-N (CHT-Germany) as a washing agent at 100 °C for 60 min. The knitted goods were rinsed twice at 90 °C for 10 min and several times with cold water to complete the neutralization.

An attempt was made to reduce the seed-coat fragments by:

1. One bioscouring bath with NS 29048 and Cellusoft L. It was carried out with 0.625 g enzymes NS 29048/kg material, 1 g/dm³ Kemonecer NI, pH 4.5 (acetate buffer) at 45 °C, 0.3 and 0.5 % Cellusoft L for 30 min and 0.8 g/dm³ EDTA added at the end of the process.

2. One two-stage bioscouring bath with NS 29048 and Cellusoft L was carried out: bioscouring with 0.625 g enzymes NS 29048/kg material and 1 g/dm³ Kemonecer NI, pH 4 at 45 °C for 30 min. After that, the pH was adjusted to 4.5, 0.5 % Cellusoft L was added; the treatment was prolonged for 30 min; and after that, 0.8 g/dm³ EDTA was added.

3. A double bath bioscouring with NS 29048 and Cellusoft L was carried out: in the first bath bioscouring with 0.625 g enzymes NS 29048/kg material and 1 g/dm³ Kemonecer NI, pH 4, at 45

$^{\circ}\text{C}$ for 30 min followed by rinsing. In the second bath 0.5 % Cellusoft L was added, and the process was carried out at pH 4.5 for 30 min. After that 0.8 g/dm³ EDTA was added.

4. One two-stage bioscouring bath with NS 29048 and Denimax BT was carried out: bioscouring with 0.625 g enzymes NS 29048/kg material and 1 g/dm³ Kemonecer NI, pH 4, at 45 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min, adjusting the pH to 7 and adding 1.2 % Denimax BT. The treatment was prolonged for 30 min, and 0.8 g/dm³ EDTA was added at the end of process.

5. A double bioscouring bath with NS 29048 and DeniLite II was carried out: bioscouring with 0.625 g enzymes NS 29048/kg material and 1 g/dm³ Kemonecer NI, pH 4 at 45 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min followed by rinsing. In the second bath 9 % DeniLite II was added, and the process was carried out at pH 6.5 at 55 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min. After that, 0.8 g/dm³ EDTA was added.

After all the treatments, the temperature of the bath rose to 90 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min to stop the enzymes' activity. After that, the knitted goods were rinsed at 90 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min, at 70 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min, and once with cold distilled water.

2.3 Testing methods

After the different treatments the following parameters were tested:

The weight losses (W_L) of the knitted fabrics were inspected after the different treatments. The amount of weight losses were calculated according to equation 1:

$$W_L = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \cdot 100 (\%) \quad (1)$$

where:

W_L – the weight loss, %;

W_1 – the weight of the absolutely dry knitted fabrics before the treatments, g;

W_2 – the weight of the absolutely dry knitted fabrics after the treatments, g.

Water absorbency: drop test. The dried samples were tested using AATCC 39-1980 (evaluation of wettability) [29]. The time period (in s) between the contact of a water drop with the fabric and the disappearance of the water drop into the fabric was counted as the wetting time. The time of the drop's disappearance was the

average of ten measurements at different points of the fabric samples. When the time of the drop's disappearance is below 5 s, the fabrics have adequate water absorbency. A more rigorous standard is the time of the drop's disappearance below 1 s.

The concentration of Ca⁺² ions in the scouring bath was measured by a VARIAN MODEL SPECTRA 55 atomic absorption spectrophotometer.

The number of seed-coat fragments (SCF) and percentage of the changed number of seed-coat fragments were measured by a visual numbering of the seed-coat fragments on the defined areas before and after the treatments. The percentage of the changed number of seed coat fragments were calculated according to equation 2:

$$\% \text{SCF} = \frac{N_2 - N_1}{N_1} \cdot 100 (\%) \quad (2)$$

where:

% SCF – the percentage of changed numbers of seed-coat fragments, %,

N_1 – the number of seed-coat fragments on the knitted fabrics' surfaces before the treatments,

N_2 – the number of seed-coat fragments on the knitted fabrics' surfaces after the treatments, g.

Berger whiteness (W_B). The degree of whiteness was assessed by reflectance measured on a Spectraflesh SF 600+ spectrophotometer, light source D65.

Abrasion resistance on the knitted fabrics was tested on a Rubtester with F 180 sandpaper, given as the number of cycles for the whole appearance. The number of cycles for the whole appearance was the average of five measurements.

3. Results and discussion

3.1 Evaluation of the parameters of scouring with NS 29048 acid pectinase

As we previously mentioned, there are several factors that influence the successful use of enzymes such as the nature of the substrate, the type of enzyme used, the enzyme activity, the surfactants used and the parameters of the work. The parameters of the work include the defined temperature, the pH of the bath, the concentration

of the enzyme and the time of the treatment, the various additives, the bath ratio and the agitation.

Pectic substances are 0.9 to 1.2% of the whole fiber or 9% of the outer layer [7]. They are a cementing material for the cellulosic network in the primary wall between the cellulose and the waxes. They have a complex structure. The backbone of pectin is composed of α -1,4-linked D-galacturonan, occasionally interrupted by α -1,2-linked α -L-rhamnopyranose residues. The homo-galacturonan parts of the polymer are defined as "smooth" regions, while the rhamnose-rich zones are called "hairy" regions. In the smooth region, D-galacturonic acid is either methyl-esterified or non-esterified, depending on its location in the cotton fiber [30]. Non-esterified pectin forms calcium bridges.

Pectinases can degrade the pectin in cotton fibers. There are several major classes of pectin-degrading enzymes: pectin methyl esterases, pectin lyases, and pectate lyases. Pectin methyl esterases catalyze the de-esterification reaction of the methyl group of pectin-producing pectic acid [7]. Pectin lyase catalyzes the cleavage of α -1,4-glycosidic linkage in pectin. Pectate lyase catalyzes the cleavage of α -1,4-glycosidic linkage in pectic acid. These last two enzymes cleave the linkages by β -elimination and generate products with 4,5-unsaturated residues at the non-reducing end. Polygalacturonase catalyzes the cleavage of α -1,4-glycosidic linkage in pectic acid by hydrolysis [21].

Acid pectinases are polygalacturonases [21]. They can be endo-polygalacturonases and exo-polygalacturonases. Endo-polygalacturonase randomly hydrolyses the polygalacturonic acid backbone, while exo-polygalacturonase cleaves the polygalacturonic acid backbone starting from the non-reducing end.

We received the NS 29048 (acid pectinase) without detailed information of its constituents and polygalacturonase activity. We were informed that it has its highest activity in the temperature range between 40 and 50 °C so we choose 45 °C, as the mid-point of the recommended temperature interval.

From our previous work [23] on the optimization of the parameters of the bioscouring

of cotton with BioPrep 3000L as well as from the reported research work [31], we chose the concentration of the non-ionic surfactant to be 1 g/dm³.

The parameters of work with NS 29048 were examined by varying the concentration, pH of the bath, time of treatment with a temperature of 45 °C, a liquid ratio of 50:1, an agitation speed of 700 rpm, the concentration of Kemonecer NI 1 g/dm³ and 0.4 g/dm³ EDTA (added at the end before raising temperature to 90 °C to stop the enzyme activity and to emulsify the waxes) were constant.

In the first step, cotton knitted fabric was treated with 1.25 and 12.5 g/kg NS 29048 at pH 5 for 60 min, and the degree of scouring followed through the weight loss and water absorbency (drop test, time of disappearing water drop into the textile). The results given in Fig. 1 indicated a weight loss of 4.09 and 3.35 % for 1.25 and 12.5 g/kg NS 29048 and a water absorbency of 3.89 s and 1.75 s respectively.

The main goals in cotton pretreatment are to arrive at a satisfactory absorbency and removal of seed-coat fragments. As the water absorbency values in both cases were below 5 s, the conclusion was that the concentration of NS 29048 could be reduced.

In the second step, the concentration of NS 29048 was varied between 0.4 to 1.25 g/kg and pH 4 and 5. The results from Fig. 2 indicated a weight loss between 3 and 4 % and better water absorbency at pH 4. The best results were received at pH 4 and 0.625 g/kg NS 29048.

In the third step of the experiment, enzymatic scouring was done at pH 4, and an attempt was made to reduce the time of scouring from 60 to 30 and 15 min; the results are given in Fig. 3. The weight loss was again around 3%, and the time of the disappearing water drop into the textiles was below 5 s. The treatment of 15 min also gave good values for water absorbency but the uniformity of scouring was better on the specimen treated for 30 min. A concentration of 0.625 g/kg was taken as optimal.

All the experiments mentioned above were obtained in the presence of Kemonecer NI as a wetting agent and 0.4 g/dm³ EDTA as a chelating agent added at the end of the scouring to chelate the Ca⁺² ions before raising the temperature

to 90 °C to denature the enzymes and emulsify the waxes. Based on previous studies, 85% of the carboxyl groups in the pectic substances of cotton are methylated [7]. The last investigation showed that cotton pectin appears to be composed almost entirely of polygalacturonic acid exhibiting calcium cross linkages at 80-95% of the galacturonic acid subunits [32]. As the hydrolysis of the pectin with NS 29048 was done in an acid medium, we did not know the extracted concentration of the Ca^{+2} ions after that process. The concentration of extracted Ca^{+2} ions in a bath after enzymatic scouring with NS 29048, BioPrep 3000L and alkaline scouring was measured by atomic absorption spectroscopy, and the results are given in Table 1. The results indicated that the concentration of Ca^{+2} ions after scouring with NS 29048 in acid media was twice as high as after scouring in a mild alkaline medium with BioPrep 3000L. Thus in the next experiment we varied the concentration of EDTA, and the results given in Table 2 showed that 0.8 g/dm³ of EDTA was enough for chelating Ca^{+2} ions and successful emulsification of waxes giving fabrics a good uniformity of hydrophilic properties.

Chelating agents (EDTA) can be added at the beginning and end of the scouring process before raising the temperature, to stop enzyme activity and to emulsify the waxes. Added EDTA at the beginning could create an enzyme-EDTA complex with decreased enzyme activity. So it was of interest to investigate the influence of the wetting agent, buffer, EDTA and the time of adding the EDTA (at the beginning or end of the process). The results are given in Table 3. Treatment in the buffer caused some weight loss, but poor wettability. Treatment in the wetting agent and buffer improved wettability by four times, compared with the treatment in the buffer, but it was still far away from good wettability. The buffer, wetting agent and EDTA added at the end decreased the time of the disappearing drop of water to 12.8 s. Only the buffer and EDTA, added separately (at the beginning or end), did not improve the wettability. When the bath contained all the components (including the enzyme) and when EDTA was added at the beginning, the time of the disappearing water drop into the textile was 5.35 s and was higher

than when EDTA was added at the end, when this value is 1.2 s.

As can be seen from the results in Figs. 1, 2, 3 and Tables 1, 2 and 3, the parameters of the work with NS 29048 are: a liquid ratio of 50:1, a concentration of enzyme 0.625 g/kg material, pH 4, temperature 45°C, time of treatment 30 min, in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI and 0.8 g/dm³ EDTA added after 30 min of treatment.

3.2 Removing seed-coat fragments by various combinations of enzymatic scouring

The production of high-quality textiles that meet the highest standards of the cotton industry has been a central and ongoing challenge in cotton research. Cotton yarns can be spun in two different ways: ring and open-end by carded or combed processes. If it is produced by the carded process, it contains a larger number of seed-coat fragments, neps and non-seed impurities. These impurities are successfully removed during the combing process, giving the yarn a very fine degree of uniformity and a good quality [33]. Seed-coat fragments are imperfections that severely decrease a textile's quality at the consumer level and, therefore, have immense economic consequences. Seed-coat fragments are part of the outer layer of a cotton seed, and they are formed from mature or immature seeds during mechanical processing. They are usually black or brown and may or may not have fibers and linters attached. The seed-coat fragments are composed of waxes, pectins, proteins, sugars and other components [34]. Waxes are located in the outer layer, and pectin chains that are cross-linked with Ca^{+2} ions are located below them. The concentration of Ca^{+2} ions in seed-coat fragments is several times higher than the concentration in the cotton fiber [30]. Seed-coat fragments are the most resistant impurities of cotton. In the traditional chemical processes, their removal requires more concentrated chemical solutions and higher temperatures and longer periods of treatment than the elimination of other impurities from raw cotton. In practice, however, the total seed-coat fragments are not removed, and the residual part is only bleached in modern preparatory processes [28]

After determination of the parameters of work

with NS 29048, scouring with NS 29048, BioPrep 3000L and alkaline scouring for comparison were also done. Besides weight loss and water absorbency, the number of seed-coat fragments was measured, and the results are given in Fig. 4. During the scouring, seed-coat fragments diffuse from the inside towards the outside of the yarn or fabric. This is the reason for increasing the number of seed-coat fragments after wet processing. The highest increase was found on knitted fabrics scoured with BioPrep 3000L, then on the fabric scouring with NS 29048, and the lowest increase on the alkaline scoured.

During the alkaline scouring in a high pH medium, at a high temperature of 100 °C, besides increasing the seed-coat fragments, the swelling process helps to loose the attachment of the seed-coat fragments from the yarn or knitted goods or fabrics and thus eliminates some of them. A high alkaline condition also softened and preconditioned some of the seed-coat fragment materials entrapped in the yarns and degraded some of them.

Pectin substances in plants usually form aggregates with calcium ions that cross link pectin chains to each other. Therefore, a decrease of the calcium content may promote the degradation of the seed-coat fragments. That is why the number of seed-coat fragments on acid pectinase-scoured cotton is lower compared with alkaline pectinase scoured cotton. In mild alkaline conditions (pH 9), Table 1, the extraction of Ca⁺² ions are lower than in an acid media, and the separation of a degraded galacturonic or oligogalacturonic chain is prohibited. It led to the heavier degradation of seed-coat fragments after enzymatic scouring by BioPrep 3000L. Seed-coat fragments after alkaline and alkaline pectinase-scoured cotton knitted fabrics are darker in shade compared with seed-coat fragments after acid pectinase scouring.

Although the number of seed-coat fragments of NS 29048 scoured knitted fabrics was lower than that of BioPrep 3000L scoured, it was still higher than alkaline scoured. So in the next experiment an attempt was made to reduce the number of seed-coat fragments with combinations of acid pectinase NS 29048, Cellusoft L (acid cellulase), Denimax BT (neutral cellulase) and

DeniLite II (laccase). NS 29048 was chosen as a result of the lower number of seed-coat fragments and its better compatibility with other enzymes chosen for removing the seed-coat fragments.

Some writers have recently demonstrated that cellulase treatment prior to alkaline scouring enhanced the degradation of seed-coat fragment impurities of cotton fabrics and made the residual seed-coat fragments more accessible to chemicals [13].

The term “cellulose” refers to a group of enzymes that act synergistically to hydrolyze cellulose. Cellulases perform a specific catalytic activity on the 1,4-β- glucosidic bonds of the cellulose molecule. The hydrolysis of this bond cleaves the molecule into smaller parts that may be further reduced. Commercial cellulases, which are usually produced by the submerged fermentation of *Trichoderma reesei*, are multi-component enzyme systems typically containing one or more exo-cellulobiohydrolases, multiple endo-gluconases, and β-glucosidases. Exo-cellulases act on cellulose polymer chain ends and primarily produce cellobiose. Endo-cellulases act randomly along cellulose polymer chains, breaking very long polymers into shorter ones. β-glucosidases act on short, soluble oligosaccharides to produce primary glucose [35]. Synergism between the different components in the cellulases system has been documented, but a detailed explanation of their mechanism and kinetics is not completely understood.

We used two different classes of cellulase enzymes. The first was commercial cellulase complex enzyme Cellusoft L composed of endo and exo cellulases in a ratio of 91% to 9%, and the second was Denimax BT enriched with exo cellulases.

The results of these enzymatic combination treatments followed through weight loss, water absorbency, whiteness, number of seed-coat fragments and abrasion resistance of knitted fabrics are given in Table 4. The best results were obtained with NS 29048 and Denimax BT; the percentage of increasing the seed-coat fragments was near the percentage of alkaline scoured. These specimens also have a lower weight loss, good wettability and better abrasion resistance than the specimens scoured with NS 29048 and Cellusoft L. Cellusoft L is a multi component

cellulase enriched with endogluconases, while Denimax BT is enriched with exogluconases. It is generally accepted that the enzymatic hydrolysis of cellulosic fibers is initiated by the random attack of endogluconases in the amorphous cellulose, while exogluconases have a central role in degrading crystalline cellulose. As a result, celooligosaccharides of various DP are produced, which are hydrolyzed to glucose [36]. Denimax BT probably acts on the fibers that crosslink the seed-coat fragments to a fabric's surface and removes them. DeniLite II did not give good results. It did not discolor the seed-coat fragments.

4. Conclusions

In summarizing the results, the following conclusions can be made:

- The parameters of work for scouring with acid pectinase NS 29048 are: liquid ratio of 50:1, concentration of enzyme 0.625 g/kg material, pH 4, temperature 45°C, time of treatment 30 min, in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI and 0.8 g/dm³ EDTA added after 30 min of treatment.
- Adding DeniLite II did not discolor seed-coat fragments but decreased whiteness and abrasion resistance.
- Adding Cellusoft L reduced the number of seed-coat fragments, but also reduced the abrasion resistance.
- Adding Denimax BT reduced the number of seed-coat fragments but did not reduce the abrasion resistance of the cotton fabrics.

5. References

- [1] Freytage R., Donzé J.-J.: *Handbook of Fiber Science and Technology*, Vol. 1, Chemical Processing of Fibers and Fabrics, Fundamentals and Preparation, Part A, edited by M. Lewin and S.B. Sello, Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1983
- [2] Hardin I.R, Li Y., Akin D.: Enzyme Applications for Fiber Processing, ACS Symposium Series ACS, Washington, D.C., 1998, 190-203
- [3] Koo J., Park J., An S.: Properties of Special Yarns Based on Raw and Dyed Cotton. *Textile Res.J.*, 73(1), 26-30, 2003

- [4] Perkin W.S.: *Textile Coloration and Finishing*. Caroline Academic Press, Durham, North Carolina, 1996
- [5] Buschle-Diller G., et al.: Effects of Scouring with Enzymes, Organic Solvents, and Caustic Soda on the Properties of Hydrogen Peroxide Bleaching Cotton Yarn. *Textile Res. J.*, 68(12), 1998, 920-929
- [6] Li Y.: Hardin I.R., Enzymatic Scouring of Cotton-Surfactants, Agitation, and Selection of Enzymes. *Textile Chemist and Colorist*, 30, (9), 1998, 23-29
- [7] Li Y., Hardin I.R.: Treating Cotton with Cellulases and Pectinases: Effect on Cuticle and Fiber Properties. *Textile Res. J.*, 68(9), 1998, 671-679
- [8] Li Y., Hardin I.R.: Enzymatic Scouring of Cotton: Effects on Structure and Properties. *Textile Chemist and Colorist*, 29, (8), 1997, 71-76
- [9] Hartzell M.M., Hsieh Y.-L.: Enzymatic Scouring to Improve Cotton Fabric Wettability. *Textile Res. J.*, 68(4), 1998, 233-241
- [10]Hartzell-Lawson M., Durrant S.K.: The Efficiency of Pectinase Scouring with Agitation to Improve Cotton Fabric Wettability. *Textile Chemist and Colourist & American Dyestuff Reporter*, 32, (8), 2000, 86-90
- [11]Hsieh Y.-L., Cram L.: Proteases as Scouring Agents for Cotton. *Textile Res. J.*, 69(8), 1999, 590-597
- [12]Lin C.-H., Hsieh Y.-L.: Direct Scouring of Greige Cotton Fabrics with Protease. *Textile Res. J.*, 71(5), 2001, 425-434
- [13]Csizsár E., Szakács G., Rusznák I.: Combining Traditional Cotton Scouring with Cellulase Enzymatic Treatment. *Textile Res. J.*, 68(3), 1998, 163-167
- [14]Csizar E., Szakacs G., Rusznak I.: Bioscouring of Cotton Fabrics with Cellulase Enzymes. *ENZYME APPLICATIONS IN FIBER PROCESSING*, ACS Symposium Series #687, edited by K.E.L Ericsson and A. Cavaco-Pinto, American Chemical Society, Washington DC, 1998, 204-211
- [15]Csizsár E., Urbánski K., Szakács G.: Biotreatment of Desized, Cotton Fabric by Commercial Cellulase and Hylanase Enzymes. *Journal of Microbial Catalysis*, (11), 2001, 1065-1072
- [16]Sawada K., Tokino S., Ueda M., Wang X.Y.: Bioscouring of Cotton with Pectinase Enzyme, *JSDC*, 114, 1998, 333-336
- [17]Buchert J. et al.: Scouring of Cotton with Pectinases, Proteases and Lipases. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 32, (5), 2000, 48-52

- [18]Traore M.K., Buschle-Diller G.: Environmentally Friendly Scouring Processes. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 32, (12), 2000, 40-43
- [19]Sangwatanaroj U. et al.: Cotton Scouring with Pectinase and Lipase/Protease/Cellulase. *AATCC REVIEW*, 3, (5), 2003, 17-20
- [20]Karapinar E. and Sariisik M.O.: Scouring of Cotton with Cellulases, Pectinases and Proteases. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 12, (3), 2004, 79-82
- [21]Calafell M., Garriga P.: Effect of Some Process Parameters in the Enzymatic Scouring of Cotton Using an Acid Pectinase. *Enzyme and Microbial Technology*, 34, 2004, 326-331
- [22]Tavcer Forte P., Presa P.: Pretreatment of Cotton with Pectinases and Peracetic Acid, *Tekstil*, 53(3), 2004, 110-118
- [23]Etters J.N.: Cotton Preparation with Alkaline Pectinase: An Environmental Advance, *Textile Chemist* 1, (3), 1999, 33-36
- [24]Jordanov I., Mangovska B., Optimal Parameters of Enzymatic Scouring and Compared with Alkaline Scouring, *Tekstil*, 50(10), 2001, 501-508
- [25]Jordanov I., Mangovska B.: Enzymatic and Alkaline Scouring on Cotton Yarns and Characterization of Knitted Goods Made of Them. *Tekstil*, 52(3), 2003, 104-110
- [26]Mangovska B., Demboski G., Jordanov I.: Structural Characterization of Cotton Knitted Fabrics after Enzymatic and Alkaline Scouring. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 23, 20004, 19-28
- [27]Jordanov I., Mangovska B.: Enzymatic Scouring of Terry for Towels. *Vlákna a Textil*, 11(2), 2004, 43-49
- [28]Mangovska B., Jordanov I.: Pad-Roll Bioscouring Process for Cotton-Woven Fabrics. *AATCC Review*, 6, (3), 2006, 33-36
- [29]AATCC Technical Manual, Vol. 55, 1980, 286
- [30]Perez S., Mazeau K., Herve D.P.: The Three-dimensional Structures of the Pectic Polysaccharides. *Plant Physiology and Biochemistry*, 38, 2000, 37-55
- [31]Csiszár E., et al.: Enzymes and Chelating Agent in Cotton Pretreatment. *Journal of Biotechnology*, 89, 2001, 271-279
- [32]Gamble G.H.: Effect of Elevated Temperatures on the Chemical Properties of Cotton Fiber Pectin. *Textile Res. J.*, 73(2), 2003, 157-160
- [33]Jacobsen K.R., et al.: Neps, Seed-Coat Fragments, and Non-Seed Impurities in Processed Cotton. *The Journal of Cotton Science*, 5, 2001, 54-67
- [34]Himmelsbach S.D. et al.: Chemical Structural Investigation of the Cotton Fiber Base and Associated Seed-coat: Fourier-Transform Infrared Mapping and Histochemistry. *Textile Res. J.*, 73(4), 2003, 281- 288
- [35]Sarkar A.K., Etters J.N.: Enzymatic Hydrolysis of Cotton Fibers: Modeling Using an Empirical Equation. *The Journal of Cotton Science*, 8, 2004, 254-260
- [36]Heikinheimo L., Buchert J.: Synergistic Effects of *Trichoderma Reesei* Cellulases on the Properties of Knitted Cotton Fabrics. *Textile Res.J.*, 71(8), 2001, 672-677

Received: November 2007

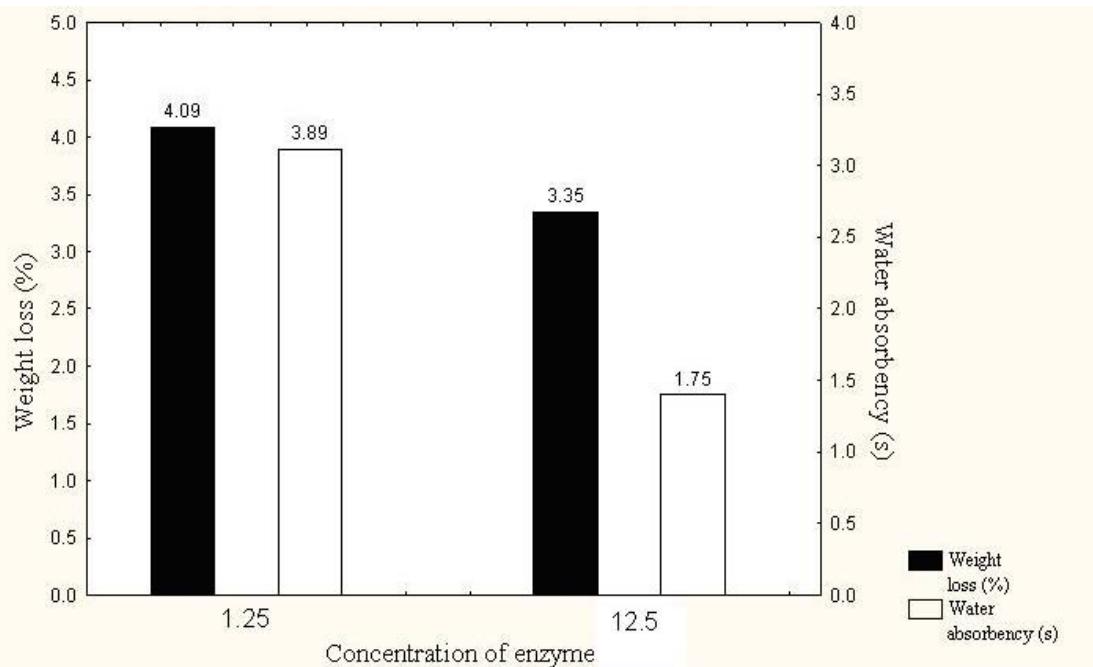


Fig.1 Influence of the concentration of acid pectinase NS 29048 on the weight loss and water absorbency after scouring in a bath with a liquid ratio 50:1, pH 5, at 45 °C, 60 min in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI and 0.4 g/dm³ EDTA added at the end of the process.

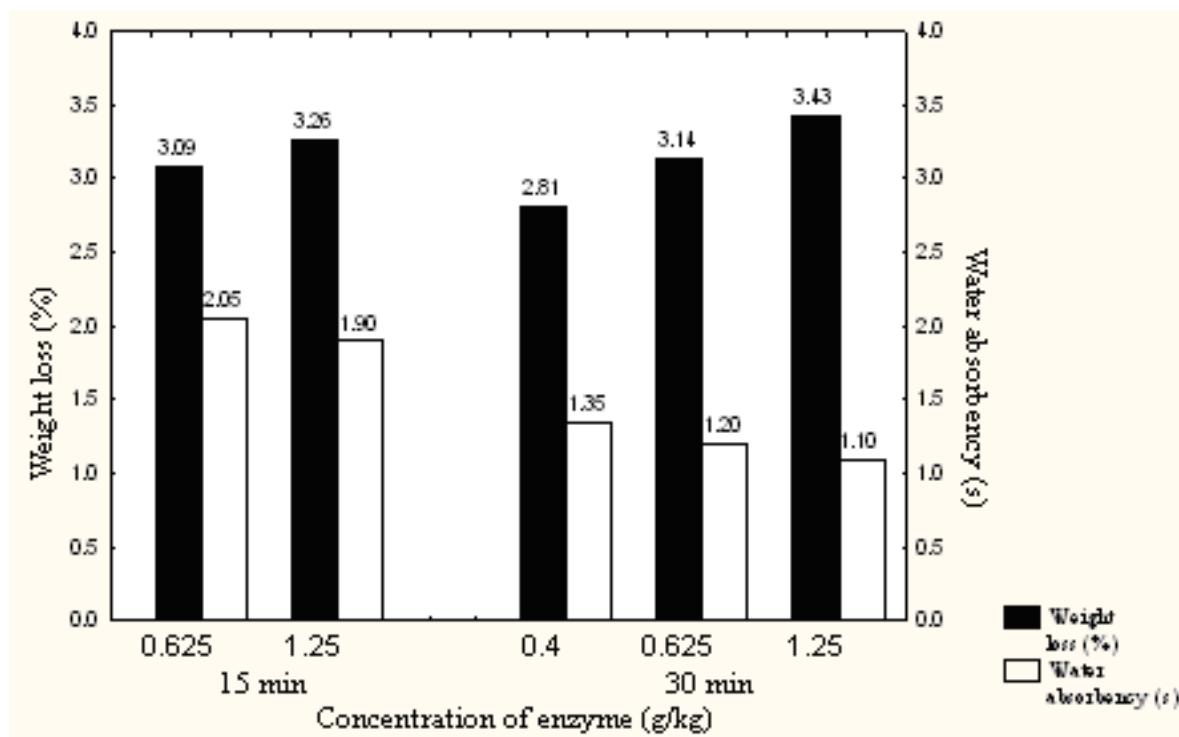


Fig. 2 Influence of the concentration of acid pectinase NS 29048 and pH of the bath on the weight loss and water absorbency after scouring in a bath with a liquid ratio 50:1, at 45 °C, 60 min, in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI and 0.4 g/dm³ EDTA added at the end of the process.

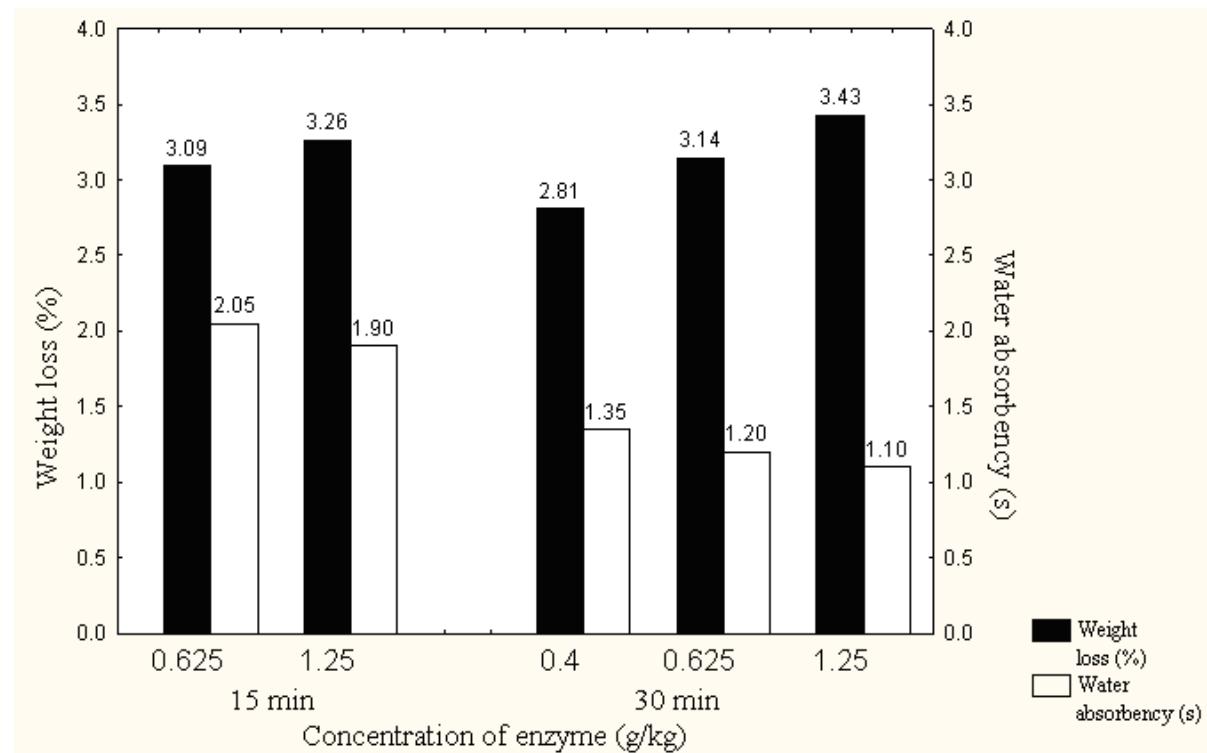


Fig. 3 Influence of the time of scouring and concentration of acid pectinase NS 29048 on the weight loss and water absorbency after scouring in a bath with a liquid ratio 50:1, pH 4, at 45°C, in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI and 0.4 g/dm³ EDTA added at the end of the process.

Table 1 Concentration of Ca⁺² ions in a bath after different scouring methods.

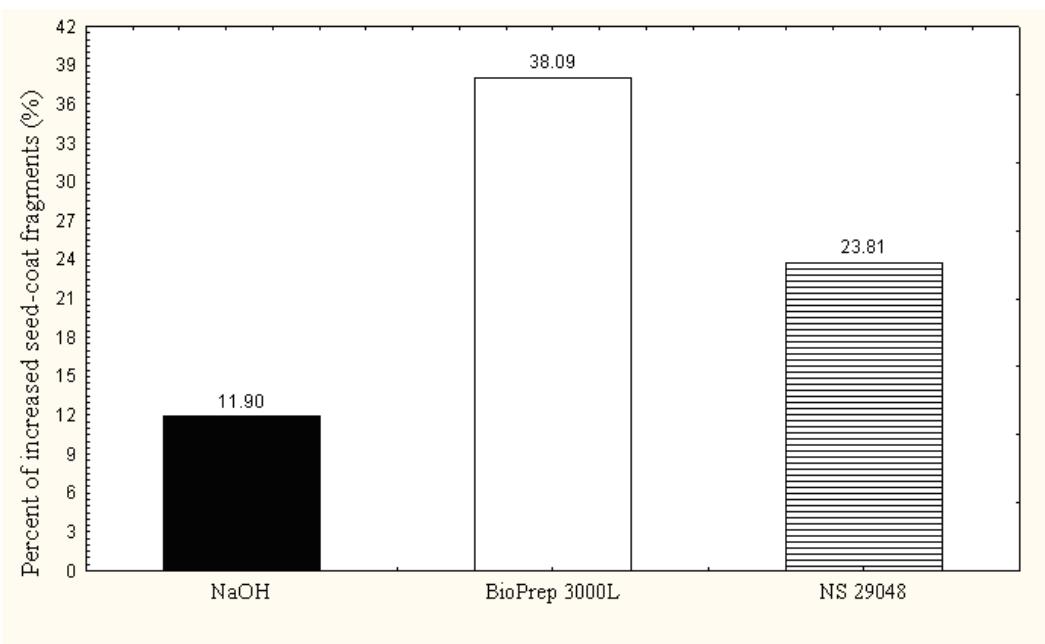
Scouring process	Ca ⁺² (mg/dm ³)	pH of the bath
Alkaline, NaOH	0.3	12
Alkaline pectinase, Bio Prep 3000L	1.5	9
Acid pectinase, NS 29048	2.94	4

Table 2 Influence of the concentration of EDTA (added at the end of the process) on the weight loss and water absorbency, after scouring in a bath with a liquid ratio 50:1, 0.625 g/kg NS 29048, pH 4, at 45 °C, 30 min, in the presence of 1 g/dm³ Kemonecer NI.

Concentration of EDTA (g/dm ³)	W _L (%)	Water absorbency (s)	CV of water absorbency (%)
0.4	3.38	2.3	26.43
0.8	3.31	1.25	22.50
1.2	3.41	1.17	24.99

Table 3 Influence of the components of a scouring bath on the weight loss and water absorbency (liquid ratio 50:1, 0.625 g/kg NS 29048, pH 4, at 45 °C, 30 min, 1 g/dm³ Kemonecer NI, 0.8 g/dm³EDTA)

Components of scouring bath	W _L (%)	Water absorbency (s)	CV of water absorbency (%)
Buffer	3.02	300	13.26
Buffer, Kemonecer NI	2.75	75.10	14.50
Buffer, Kemonecer NI, EDTA at the end	2.94	12.8	18.86
Buffer, EDTA at the beginning	3.10	300	-
Buffer, EDTA at the end	3.13	300	-
Buffer, Kemonecer NI, enzyme, EDTA at the beginning	3.14	5.35	13.51

**Fig. 4** Percentage of increased seed-coat fragments after different scouring methods**Table 4** Influence of different enzymes or their combinations on the weight loss, water absorbency, Berger whiteness, seed-coat fragments and abrasion resistance on cotton knitted fabrics.

Scouring	W _L (%)	Water absorbency (s)	W _B (%)	Percent of increased SCF (%)	Abrasion resistance (°/hole)
Control			9.9		394.7
Alkaline	5.07	<1	41.1	11.90	285.0
BioPrep 3000L	3.87	5.12	30.1	38.09	427.3
NS 29048	3.82	2.90	26.6	23.81	450.0
NS 29048, 0.3% Cellusoft L, one bath	4.28	2.33	28.5	16.67	466.6
NS 29048, 0.5% Cellusoft L, one bath	4.32	1	28.63	13.45	395.0
NS 29048, 0.5% Cellusoft L one bath two stages	4.22	<1	28.90	14.67	307.0
NS 29048, 0.5% Cellusoft L, double baths	4.44	<1	27.30	15.93	300.7
NS 29048, 1.2% Denimax BT, one bath two stages	3.77	1	28.50	12.65	518.7
NS 29048, 9% DeniLite II, double baths	3.36	9.54	19.80	19.04	320.7

Enzymatické pranie bavlnených pletených textílií kyslými pektinázou, celulázou a lacázou

Translation of abstract:

Enzymatic scouring of cotton knitted fabrics with acid pectinase, cellulase and lacase

Pre komerčné použitie bola do enzymatického prania zaradená nová kyslá pektináza. Pracovné podmienky boli získané pomocou úbytku hmotnosti a testu absorpcie vody. Fragmenty obalov semien a Bergerova belost' boli tiež merané. Enzymatické pranie s alkalickou pektinázou BioPrep 3000L a pre porovnanie i alkalické pranie boli urobené.

Obsah fragmentov obalov semien stúpal s mokrým procesom. Textílie prané s kyslou pektinázou majú nižší počet fragmentov obalov semien ako prané alkalickou pektinázou. Pre úspešné odstránenie fragmentov obalov semien boli do pracieho roztoku pre redukciu zavedené celulázy (Cellusoft L a Denimax BT) a pre odfarbenie fragmentov obalov semien lacáza DeniLite II v kombinácii s kyslou pektinázou NS 29048. Pletené textílie opracované zmesou Denimax BT a NS 29048 majú najnižší počet fragmentov obalov semien bez podstatnejšej deštrukcie. DeniLite II neodfarboval fragmenty obalov semien.

DYEING TEXTILE FABRICS WITH PLANT DYES

Suprun N., Kolosnichenko M., Suvorova O.

*Kiev National University of Technologies and Design
01011, Kiev, Nemirovicha-Danchenko Str., 2
e-mail: ekma@iptelecom.net.ua*

Issues about the possibility, advisability and advantages of the application of plant dyes for textiles in comparison with synthetic dyes are discussed. After studying the peculiarities of "folk" dyeing technology, the compounding and conditions of carrying out prior operations and dyeing for woolen and different kinds of cellulose yarn were determined. The color light resistance for sun and artificial irradiation and the stability of color as a result of different physical and chemical influences was estimated by standard methods.

1. Introduction

Within the framework of a global problem - consumer safety, the safety of the environment (drains, atmosphere emissions), safety at the stage of utilization of production - a question not only about the quality of products made from textiles, but also about their safety, becomes quite real [1]. Everything made by man with the application of synthetic materials could theoretically more or less be a hazard for him and the environment. This relates both to textiles and to various products made from them. Consumers, especially in the highly-developed countries of Western Europe and North America are very interested in ecologically clean production, including ecologically clean clothing. This is caused by the fact that a significant part of synthetic dyes, which have completely superseded natural ones in textile manufacturing and arts and crafts, have appeared to be rather toxic – carcinogenic or causing allergies. It is well known that the technological processes of dyeing textile materials are harmful, because the vapors from dyes get into the air and parts of dyes get into waste water and the soil. Some synthetic dyes migrate from clothes through the skin into the organism of a person during their use, which causes harmful effects [2, 3]. Besides, it is necessary not to forget that the raw materials from which synthetic dyes are derived (coal, oil) cannot be restored to nature and can be considered deficient.

Ecologically clean textiles, especially those for bedclothes and children's clothing, find more and more wide applications. Ecologically clean production output can form a positive image for a firm and attract buyers. The number of consumers ready to pay extra for such goods is growing.

Organic agriculture is becoming more and more popular all over the world. It develops in harmony with nature, helps to restore the structure and fertility of the soil, and allows for the production of ecologically safe plants, including cotton. It is carried out without the application of chemical fertilizers, pesticides and genetically modified organisms. Instead, farmers use only organic fertilizers and natural ways of protecting the plants. The demand for ecological production exceeds the offer in the international market; its price is constantly increasing. The aspect of social responsibility also is becoming important: buyers realize that by getting ecologically clean production, they contribute to the protection of the environment.

In the manufacturing of textile materials "the zone of risk" can become any stage of the technology [4]. At the stage of producing plant fibers, herbicides and pesticides can be used during cultivation and harvest (especially of cotton); these can be chemical (antimicrobial) substances, which are used for sterilization of the raw wool. For chemical fibers, it is possible to allocate monomers and additives, which can then migrate to a person's skin. But the special

attention of ecologists is attracted to the stage of dying textile materials. A number of azo dyes and also dyes derivative of benzidine have appeared to be carcinogenic; they are forbidden to apply in civilized countries. An interdiction on a number of dyes was introduced into practice in the Russian Federation. Unfortunately, now in Ukraine practically no organization exists which keeps up on the safety of products made from textiles.

Synthetic dyes are not only often toxic to humans, but also are difficult to biologically decompose, which create problems with cleaning waste water. Substances which can be potentially unsafe to humans, can be used at the stage of finishing textiles. This is an especially urgent issue for formaldehyde-containing reagents [5].

Taking into account all the above-stated problems, it is no wonder that the interest in natural dyes has considerably increased all over the world now.

Natural dyes were used for dyeing textile fabrics till the middle of the 19th century. The oldest dyes from ancient times are indigo, specks, purple, carmine, kermes, crocus and henna. Some of them are popular even now. In some industrial sectors – food processing, perfumes, cosmetics, pharmaceuticals - natural dyes have not been fully replaced by synthetic ones. Natural dyes are ecologically pure and harmless to the human body as they are a component of nature. They give a variety of colors and shades, which are also possible to change by changing the conditions of dyeing and using various stains.

Many dyes are derived from waste products of various branches of industries - food, the woodworking industry, pharmaceuticals, and forestry. The raw material for natural dyes is restored in nature. Selection, cross-pollination and genetic engineering can considerably increase the dyeing ability of plants. The stability of painting by natural dyes, as a rule, is high enough. The museum collections of many countries of the world have carpets, Gobelins, clothes and other products from painted textiles, the age of which are hundreds of years old, but which have preserved the beauty of their initial colors.

Certainly, natural dyes are not standardized. Most difficulties come from the insufficient dying ability of plants, which is approximately 10-25

times less than that of synthetic dyes, and also a longer dyeing process. Coloration, which can be received with the help of plant dyes, is not "constant" and depend on the region and conditions of the cultivation of the plants, their maturity, and time of gathering. All these facts cause difficulties with the standardization of colorations received from plant dyes.

In some countries of Western Europe and America, programs have been created for the development of the agricultural production of dyes from plant and bacterial origins. Scientific research has shown that just by using European madder, Indian blue and cochineal, it is possible to receive more than 100 colors and shades on materials made from cellulose fibers and more than 200 shades on materials made from woolen fibers.

The manufacture and application of plant dyes has a good future for Ukraine too. This is caused by numerous factors, first of all, the presence of raw material, the experience of previous generations in dyeing with natural dyes, opportunities to receive these dyes from industrial waste, and the simplicity and ecological safety of their manufacture and application.

At Kiev National University of Technologies and Design, the Faculty of Material Science together with the Faculty of Design is carrying out work on the possible use of plant dyes for dyeing, printing and hand painting of textile materials. The basic direction of this work in its first stage is studying the experience of "folk" technology and peculiarities of folk dyeing in different regions of Ukraine. On the base of this knowledge and with the help of the achievements of modern chemistry and modern fabric technology, suitable modern methods of dyeing for various kinds of textile fibers and yarns, and also textile fabrics must be developed.

The peculiarities of folk dyeing methods with different plants are that the components in the composition (dyes, stains, subsidiary chemicals), their concentration, temperature of dyeing and time treatment are orientated towards a small textile industry and to the work-shop conditions of artists. This correspondingly influences the chosen parameters of the processes of preparation for dyeing.

The represented work has been analyzed. During preliminary researches in the laboratory,

the dyeing ability of several kinds of the most widespread and accessible dyeing plants (bark of oak, onion peels, buckthorn, flowers of horse chestnut, etc.) was studied on woolen, cotton, linen and hemp yarns and textile materials and also on jute fibers. Optimum modes and chemical reagents for carrying out the preparatory operations for dyeing woolen and different kinds of cellulose yarns were determined. The technique of receiving the broths of plant dyes has been developed; a module of the bath, temperature, time characteristics and technology of carrying out the dying operations on the laboratory equipment was determined. Recipes and the techniques of treating with mordant (preliminary and simultaneous with dying) have been developed.

Dyeing technology with the chosen plant dyes consists of two stages – the making of a dye decoction from dry plants and dyeing the textile fabric. The preparation for dyeing depends on the kind of textile and the level of the fiber's purification. This includes the decoction, washing, bleaching and mercerization of the cotton or flax yarn, carbonization and bleaching of wool yarn, and washing the chemical fibers from the yarn. Before dyeing, all admixtures from the yarn must be removed; otherwise, they will be badly steeped and will have a low ability to adsorb a dye.

2. Experimental

For preparation of a solution for the decoction of cotton yarn, soda ash was dissolved in water at a temperature of 40°C (concentration: 5 g/l). Then the lea of the yarn was placed in a bath (the module of the bath: 1:30) and was left for easy boiling and hashing within 45 minutes. After that, the yarn was carefully washed and placed in the following bleaching solution: hydrogen peroxide (4 g/l) + silicate of sodium (30 g/l) + caustic soda (2 g/l), for 2 hours at a temperature of 95°C. Mercerization of the bleached yarn was carried out during 1 minute in a solution of NaOH (250 g/l); after that, the yarns were washed in hot and then in cold water with the addition of an acetic acid and was dried. Linen yarn was decocted in a solution of soda ash with a concentration of 15 g/l, and then bleached in two stages; in the first stage - in a solution of H₂SO₄ (2 g/l) at a temperature of 40°C followed by neutralization in

a solution of soda ash; in the second stage - in a solution of hydrogen peroxide (7 g/l) + silicate of sodium (10 g/l) + soda ash (5 g/l) at a temperature of 90°C for 90 minutes. The process of mercerization was the same as for the cotton yarn.

The decoction of the woolen yarn was made in a solution of washing powder (1 g/l) followed by mixing for 15 minutes at 50°C. After rinsing, carbonization was carried out. The yarn was placed at room temperature in a solution of 60 g/l of concentrated sulfuric acid, wrung out and, not rinsed, but dried first at room temperature, and then at 100°C for 30 minutes. After such treatment the vegetative additives become black and charred; the yarn was frayed by hand for their removal. Then the yarn was carefully washed and boiled (30 minutes in hot steam). The bleaching of the wool yarn was carried out in a solution of 30 % of hydrogen peroxide (30 g/l) + silicate of sodium (6 g/l) + ammonia (2 g/l) + acetic acid (2 g/l). The threads were in this solution at room temperature for 20 minutes and then for 2 hours at a temperature of 60°C.

Most plant-dyeing substances require staining with metal salts, mainly aluminum and chromium. Combined with plant dyes, they produce a stronger color on textiles. We used dyeing with simultaneous staining. Yarn was placed in a dye bath heated to 40-45°C and dyed at this temperature for 10-20 min. Then the bath was filled up with formic or acetic acid and mordant solutions. For 20-30 minutes the bath was gradually heated to boiling and then dyed at a slight boiling for 1-1.5 hours. By changing the stains we received a wide color spectrum using the same plant dyer. The staining process was made in the presence of an acid solution. The staining increased the color's stability to light and washing.

3. Results and discussion

The wide spectrum of painting on woolen and cellulose yarns achieved positive results. Part of the yarn was painted by the method of setting knots on the length of the yarn before dying, which allows for interesting color effects. The yarn and fibers painted by natural dyes were used for the manufacturing of experimental samples of knitted textiles.

During the exploitation of textile materials, they are influenced by light beams, moisture, different mechanical forces and various chemical agents. Under the influence of these factors, physical and chemical changes in the structure of dyes occur and also a breach in the fastness of their connection with the fibers and threads. This leads to irreversible changes in the color of a material and the shading of surfaces, which come into contact with it. For all the samples, the color's light resistance to the sun and artificial irradiation, the color's stability under different physical and chemical influences, dry and wet friction, and the effects of washing and sweat were estimated by standard methods.

A test of the stability of colouring was made according to GOST 9733 by a visual method that compared the degree of change in the initial colouring of a material and the degree of shading of a white material after corresponding effects from scales of grey and dark blue standards. The standard scale of grey colours consists of five pairs of grey samples with various degrees of contrast between the dark sample, the constant for all the pairs, and samples of lighter colouring. The second scale of colours consists of five pairs of samples with various degrees of contrast between the white sample, the constant for all the pairs, and samples of grey colour of various intensities of colouring. For each pair of standard samples a certain quantity of points (from 1 to 5) corresponds, from which point 5 means a higher degree of stability of colouring for a pair with a contrast equal to zero. The evaluation was written down in the form of a vulgar fraction, in the numerator of which is an estimation of the change in the initial colouring, while the denominator is an estimation of the shading of the white material. The scale of dark blue standards permits estimating the stability of colouring subject to the effect of light and weather in points from 1 to 8 (point 8 - the highest degree of the stability of the colouring). As was shown by the tests carried-out, the degree of stability of colors to various kinds of effects is defined as a fibrous structure, a kind of plant dye and, in particular, a staining formula. On the average, the received values vary

from 3 to 4 (on the grey standard scale) and from 5 to 7 (on the scale of the dark blue standard).

4. Conclusions

The wide variety in Ukraine of natural dyes for textiles, technology, the compounding and conditions of carrying out preparatory operations and dyeing for woolen and different kinds of cellulose yarn were determined. Color stability under different physical and chemical influences, and a color's light resistance to the sun and artificial irradiation was estimated by standard methods for knitted textiles made from dyed yarn. This work seems to be important in view of the worldwide trend to produce products, which are safe for the consumer.

5. References

- [1] Produnchuk M.G., Senenko L.G., Kravchuk O.P.: Modern problems of the safety of textiles and clothes within the frameworks of harmonization with the demands of the standards in the EC. Modern problems of toxicology, (4), 2004, 4-6
- [2] Kotomenkova O.G., Vinogradova A.V., Ermilova I.A.: About an estimation of the safety of fibrous textile materials. "The consumer market: quality and safety of goods and services: international materials are scientific". Thesis of practical conference. Oryol 2001, 14-15
- [3] Grushko Ya.M., Timofeeva S.S.: Dyes and their harmful action on organisms. Hygiene and sanitation (8), 1983, 48-50
- [4] Kričevskij G.E.: Chemical technology of textile materials. Volume 3. Finishing of textiles. Institute for textile and light industry, Moscow 2001, Russia
- [5] Kyselev A.M. Ecological aspects of processes of the finishing of textile materials. Russian Chemical J. (1), 2002, 20-30

Received: October 2007

Textílie farbené rastlinnými farbivami

Translation of abstract:

Textile fabrics dyeing with plant dyes

Sú diskutované otázky možnosti, vhodnosti a výhod použitia farbív z rastlín pre farbenie textílií v porovnaní so syntetickými farbivami. Po štúdiu zvláštností „ľudovej“ farbiacej technológie boli stanovené zloženie a podmienky predoperácií a farbenia pre vlnené a rôzne druhy celulózových priadzí. Stabilita vyfarbenia pre slnečné a umelé osvetlenie a rôzne fyzikálne a chemické vplyvy boli stanovené štandardnými metódami.

IZOLÁCIA PRÍRODNÝCH FARBÍV Z KORENINOVEJ PAPRIKY *CAPSICUM ANNUUM L.*

Skalková P.¹, Miníková S.¹, Sroková I.1, Tóth T.²

¹*Trenčianska univerzita A.D., Fakulta priemyselných technológií, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov,
Slovenská republika, e-mail: skalkova@fpt.tuni.sk,*

²*Výskumný ústav zeleninársky, Andovská 6, 940 01, Nové Zámky, Slovenská Republika*

Olejoživice sa získavajú extrakciou s vhodným rozpúšťadlom. Používajú sa v priemysle korenín a majú predpoklady na ďalšie využitie. Na izoláciu olejoživice z koreninovej papriky bola použitá macerácia pri nižšej teplote a extrakcia uskutočnená pri teplotách do 60 °C. Keďže najviac pigmentu sa nachádza v olejovej časti papriky, ako najvhodnejšie rozpúšťadlo pri izolácii olejoživice z paprikového meliva sa použil acetón. Uvedenými metódami sa získali pigmenty obsahujúce škálu červených karotenoidov (farbivo kapsantín a kapsorubín) a v malom množstve karotén. Koncentrácia pigmentu v paprikovom melive a olejoživici sa stanovila spektorfotometrickým meraním a výsledky sa vyhodnotili štatisticky Sudentovým testom. Výťažok olejoživice použitím macerácie sa pohybuje od 10,6 – 13,3 %. Soxhletovou extrakciou sa získalo menej olejoživice (9,3 – 11,2 %), čo je spôsobené stratami pri energeticky náročnejšej extrakcii.

1. Úvod

V súčasnosti sa vo viacerých odvetviach priemyslu používajú prevažne syntetické farbívá pre rôzne účely. Vyriešil sa tak problém širokej farebnej škály s dôrazom na stálofarebnosť v rôznych prostrediach a na svetle, odolnosť, spôsob nanášania, atď. Používajú sa na farbenie rôznych substrátov, rôznymi spôsobmi. Pretože ich chemická výroba, ale aj ich používanie pri farbení najrôznejších substrátov, ale hlavne v textilnom priemysle vedú k zaťažovaniu životného prostredia, najmä vôd po ich aplikácii, je snaha nahrádzať syntetické farbívá v niektorých odvetviach ekologickými prírodnými farbivami. Pozornosť na seba pútajú rastliny obsahujúce prírodné farbívá vhodné pre ekologicke farbenie textilu, papiera, dreva a podobných substrátov, najmä pre deti [1]. Dôležitým zámerom je nájsť čo najoptimálnejšie podmienky prípravy, materiálovo i energeticky nenáročné postupy izolácií farbív z rastlinných zdrojov s minimálnym dopadom na ekológiu.

Koreninová paprika (*Capsicum annuum L.*) poskytuje červené plody. Z nich sa po určitých technologických úpravách (fermentácia po zbere, sušenie) získava červené vyfarbené melivo, všeobecne známe ako významný ingredient

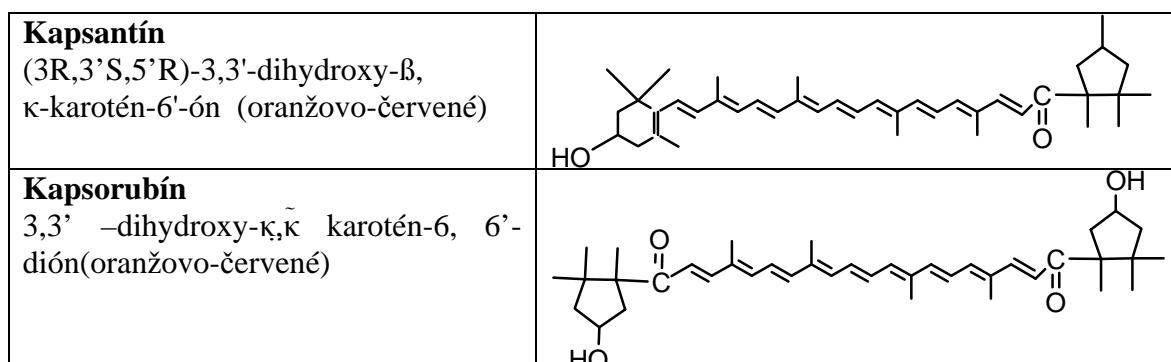
v potravinárskom priemysle. Kvalita meliva sa posudzuje úrovňou zastúpenia prírodného farbiva zo skupiny karotenoidových farbív, kapsantínu [2]. Z dôležitých látok obsiahnutých v plodoch papriky sú to ešte minerálne látky, vláknina a pod. Hlavnými farbivami červených plodov (fyziologická alebo botanická zrelosť) sú kapsantín a kapsorubín, ktoré spôsobujú charakteristické červené sfarbenie dozretých plodov. Existujú odrody papriky, ktoré v botanickej zrelosti majú žltú alebo oranžovú farbu. V týchto prípadoch kapsantín a kapsorubín nie sú dominujúcimi farbivami [3]. Paprika obsahuje pomerne vysoké množstvo flavonoidov, označovaných aj ako vitamín P. Dôležitú skupinu látok papriky tvoria prchavé aromatické látky [2].

Karotenoidy majú veľký význam v potravinárskej technológii z hľadiska ich nutričných, farmakologických a farbiacich vlastností. Papriková *olejoživica* je v poslednej dobe komerčne dostupná a obsahuje pomerne vysokú koncentráciu karotenoidového pigmentu získaného z prírodných zdrojov. Paprika (*Capsicum annuum*) je definovaná ako prášok-suché, červené korenie. Extrakcia papriky hexánom [3] a jemu podobných rozpúšťadiel produkuje paprikovú olejoživicu, ktorá sa skladá z karotenoidových pigmentov a lipidov.

Hlavnými predstaviteľmi červených karotenoidov sú kapsantín a kapsorubín, charakterizované štruktúrami s pentagonálnymi kruhmi, oranžové zafarbenie spôsobuje κ -karotén, a žlté dáva violaxanthin.

Počas dozrievania plodov sú hydroxylové skupiny karotenoidov esterifikované, čo nemá vplyv na ich chromatické vlastnosti, ale mení sa

ich polarita. Neesterifikované molekuly sú ľahko rozpustné v hexáne, ale esterifikáciou sa stávajú vysoko lipofilné a dobre rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlach. Zmena polarity umožňuje využitie extračného procesu s organickými rozpúšťadlami na získanie paprikovej olejoživice [3].



Obr. 1 Štruktúra kapsantínu a kapsorubínu [3]

Priemyselne najviac používaným extrakčným rozpúšťadlom je hexán. Vo všeobecnosti treba podotknúť, že pre extrakciu je veľmi dôležité zopakovať proces niekoľko krát tak, aby sa získal akceptovateľný výťažok olejoživice. Často používaným procesom je diskontinuálna extrakcia s recyklovaným extrakčným rozpúšťadlom. Nevýhodou tejto metódy je, že po extrakcii je nutné odpariť rozpúšťadlo, čo môže spôsobiť degradáciu a izomerizáciu karotenoidov [4].

Vplyvom svetla pri laboratórnej teplote dochádza ľahko k cis-trans izomerizácii zložiek. Pri teplotách pod 60 °C, bola rýchlosť destrukcie frakcie žltého farbiva vyššia ako červeného. Nad 60 °C, bolo poradie lability dvoch zlomkov obrátené a frakcia červeného farbiva sa tým stala nestabilnou. Pôsobením svetla pri laboratórnej teplote dochádza k rozpadu štruktúry karotenoidov, molekuly strácajú nutričné, medicínske a farbiace vlastnosti [5].

V súčasnej dobe sa vyvíjajú nové extrakčné procedúry poskytujúce viaceré výhody oproti tradičným metódam. Perspektívou alternatívu na izoláciu karotenoidov je extrakcia superkritickým CO₂ (SCF-CO₂), uskutočnená pri nízkych teplotách, čím sa zamedzí degradácii karotenoidov počas ich izolácie. Ďalšou výhodou

je náhrada organických rozpúšťadiel za CO₂, čo spôsobuje nižšie zaťaženie životného prostredia. Farbivo izolované pri nižších tlakoch pozostáva výhradne z κ -karoténu, zatiaľ čo farbivo získané pri vyšších tlakoch obsahuje väčší pomer karotenoidov (kapsorubín, kapsantín, zeaxantín, α -cryptoxantín) a malé množstvo β -karoténu. Autori tejto metódy porovnávali SCF-CO₂ extrakciu s tradičnými extrakčnými metódami v acetóne a hexáne z hľadiska izolácie olejoživice, obsahu pigmentu v olejoživici a farbivosti [6].

Pre stanovenie červeného a žltého izochromatického karotenoidného farbiva v paprike a olejoživici, založený na UV - spektrofotometrickom meraní pri dvoch charakteristických vlnových dĺžkach bol aplikovaný Lambert - Beerov zákon pre viaczložkové zmesi. Vlnové dĺžky 472 a 508 nm boli vybrané ako najvhodnejšie paralelé stanovenia v acetónovom extrakte z práskových paprík. Experimentálnym zistením zo špecifických absorpcných koeficientov pre dve farebné zložky pri 472 a 508 nm, sa výpočtami stanovili koncentrácie z dvoch častí, celkový obsah farbiva a vzťah medzi dvoma frakciami. Nepresnosť v stanovení z izochromatických zlomkov spektrochromatickou metódou bola < 5

% pri porovnaní výsledkov s výsledkami získanými z HPLC analýzy [7, 8].

Cieľom tejto štúdie bolo izolovať červené farbivo kapsantín z meliva koreninovej papriky (*Capsicum annuum*, L.), nájsť vhodné extrahovadlo, sledovať vplyv teploty a času na výťažok farbiva pri extrakcii a macerácií. Uvedenými metódami sa izolovalo väčšie množstvo farbiva, ktoré sa použilo na farbenie prírodných substrátov (vlna, bavlna, prírodný hodváb, papier, polylaktidové vlákna).

2. Experimentálna časť

2.1 Použité materiály, chemikálie a zariadenia

Capsicum annuum L. - zhomogenizované vzorky papriky úroda 2005 - AA, AB, BA, BB (Výskumný ústav zeleninársky, Nové Zámky, Slovenská Republika). *Vlnené česance* (Merina, a.s. Trenčín), *polylaktidové strižové vlákna, PL – 32* (VUCHV, Svit), štandardná bavlnená tkanina, *prírodný hodváb* (Coloria, Bratislava). *Etanol*, *acetón* (Slavus s.r.o - Bratislava, Slovenská Republika) a *Slovasol O*(VÚTCH – Chemitex, s.r.o., Slovenská Republika).

Papriková olejoživica sa získala z extraktov odparením rozpúšťadla na vákuovej odparke, INGOS - RVO 200, koncentrácia pigmentu sa stanovila spektrofotometricky na SPECORD UV VIS, CARL ZEISS, Jena.

2.2 Izolácia kapsantínu extrakciou v Soxhletovej aparatúre

Vzorka koreninovej papriky (1 g) sa extrahuje v Soxhletovej aparatúre acetónom (200 ml) pri 60 °C, 7 h podľa postupu, ktorý popísali autori Jarén-Galan a kol. [6]. Počas extrakcie sa z varnej banky v rôznych časových intervaloch odoberala vzorka v objeme 2,5 cm³ a vnesla sa do 50 cm³ odmernej banky, doplnila acetónom a merala sa intenzita zafarbenia fotometricky. Z absorbancie A pri 469 nm sa vypočíta koncentrácia kapsantínu v paprikovom melive [12].

Z extraktu koreninovej papriky sa po odparení rozpúšťadla atmosférickou destiláciou získala červená viskózna kvapalina – olejoživica, v ktorej sa stanovil obsah kapsantínu *Wp* v g.kg⁻¹ spektrofotometricky a na základe kalibračnej krivky z obr. 4. Získané výsledky sa spracovali

štatisticky Studentovým testom a sú uvedené v Tab.2.

2.3 Izolácia kapsantínu maceráciou

Vzorka koreninovej papriky (0,5 g) sa maceruje acetónom (50 ml) v kužeľovej banke podľa postupu, ktorý popísali autori Jarén-Galan a kol. [6]. Obsah sa viackrát za deň pretrepáva a nechá stáť v tme 24 h. Počas macerácie sa v rôznych časových intervaloch z hornej vrstvy opatrne pipetuje vzorka v objeme 2,5 cm³ a vnesie sa do 50 cm³ odmernej banky a doplní acetónom, stanoví sa koncentrácia kapsantínu v paprikovom melive fotometricky.

Z macerátu koreninovej papriky sa po odparení rozpúšťadla atmosférickou destiláciou získala červená viskózna kvapalina - olejoživica. Obsah kapsantínu *Wp* v g.kg⁻¹ v paprikovej olejoživici sa stanovil analogicky ako v 3. 2., výsledky sú uvedené v Tab.2.

2.4 Testovacie metódy

Vlhkosť v koreninovej paprike (1 g) sa stanovila gravimetricky v sušiarni pri 60 °C, 1 h. Sušenie sa opakovalo do konštantnej hmotnosti [12].

Farbenie prírodných substrátov (hodváb, vlna, bavlnená tkanina a polylaktidové vlákno) pozostávalo zo 4 farbiacich kúpeľov (c = 0,06 %) o objeme 200 ml vody a 0,12 g olejoživice. Vzorky sa farbili 60 minút pri teplote 50 °C [10, 11].

Vysušené a zafarbené vzorky sa po 24 h vyprali pri 50 °C, 10 minút. Prací kúpeľ pozostával z 0,5 % vodného roztoku Slovasolu [12].

3. Výsledky a diskusia

Pred izoláciou farbiva maceráciou a extrakciou Soxhletovou aparátúrou sa stanovil obsah vody v % v štyroch vzorkách koreninovej papriky. Z Tab. 1 vidno, že priemerný obsah vody vo vzorkách koreninovej papriky sa pohybuje od 4,25 – 5,2 %.

Tabuľka 1 Paralelné stanovenie obsahu vody (%) v koreninovej paprike

Vzorka	Obsah H ₂ O (%)	Priemerný obsah H ₂ O (%)
AA	5,4 4,8	5,1
AB	5,1 5,3	5,2
BA	4,1 4,4	4,25
BB	4,2 4,7	4,45

Koncentrácia získaného pigmentu v paprikovom melive a v olejoživici závisí hlavne od dvoch parametrov, a to do kvality samotného

Tabuľka 2 Výsledky spektrofotometrického stanovenie koncentrácie pigmentu v paprikovom melive a v olejoživici pri 469 nm v acetóne

Spôsob izolácie	Druh papriky	W _p pigmentu v paprikovom melive (g.kg ⁻¹)	Výťažok olejoživice (%) ^a	W _p pigmentu v olejoživici (g.kg ⁻¹)	Výťažok pigmentu v olejoživici (%) [*]
Macerácia v acetóne	AA	2,458 ± 0,031	10,6	3,177 ± 0,037	88,3
	AB	2,793 ± 0,279	13,2	3,921 ± 0,167	98,9
	BA	2,768 ± 0,135	12,3	3,672 ± 0,046	96,9
	BB	2,808 ± 0,190	13,2	3,683 ± 0,057	94,1
Ex	AA	1,086 ± 0,242	9,3	1,495 ± 0,311	87,4
	AB	1,562 ± 0,343	10,8	1,623 ± 0,168	86,5
	BA	1,524 ± 0,217	10,1	1,739 ± 0,783	93,8
	BB	1,611 ± 0,189	11,2	1,757 ± 0,388	92,4

^{*} prepočítané cez materiálové bilancie

^a vážkovou metódou

Cieľom tejto štúdie je izolovať pigment z extraktov a macerátov koreninovej papriky vo forme olejoživice, stanoviť farbivosť papriky, koncentráciu pigmentu v olejoživici a následne % obsah pigmentu v olejoživici vhodnou metódou. Z literatúry [6] sú známe tri typy metód izolácie kapsantínu z koreninovej papriky hexánom, acetónom a SCF-CO₂.

Na izoláciu olejoživice obsahujúcej oranžovočervené farbivo kapsantín z koreninovej

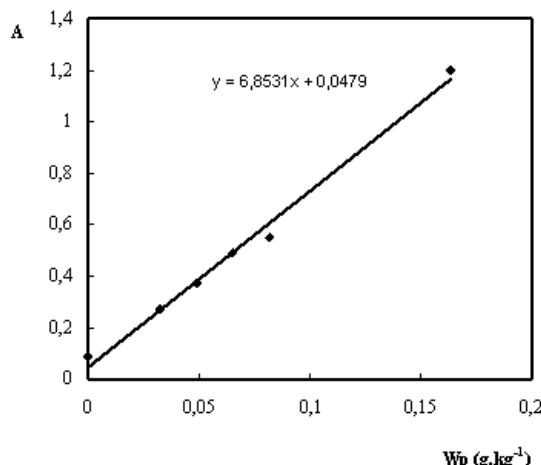
plodu a od použitej extrakčnej techniky. Vzhľadom k plodom, organické rozpúšťadlá sú schopné extrahovať všetky lipofilné časti, ako sú pigmenty a olejovú časť paprikového oplodia a semien. Olej je v plode zastúpený vo väčšom množstve ako pigmenty. Pigmenty sa nachádzajú v bunkových štruktúrach a sú veľmi ľahko prístupné rozpúšťadlám. Olej ľahšie extrahovateľný v skorších fázach procesu sa následne stáva bohatší na pigmenty [5].

V čerstvej a následne aj v sušenej paprike sa nachádzajú rôzne esterifikované pigmenty, a s výnimkou karoténu všetky sa vyskytujú vo forme mono- a diesterov. Esterifikácia – zrenie plodov nespôsobuje zmenu chromatických vlastností, ale kompletne mení chromatografické chovanie pigmentu.

papriky sme použili klasické metódy, extrakciu a maceráciu. Keďže najviac pigmentu sa nachádza v olejovej časti papriky, ako najvhodnejšie rozpúšťadlo pri izolácii olejoživice z papriky sme zvolili acetón.

Macerácia sa uskutočnila postupom uvedeným v experimentálnej časti pri laboratórnej teplote, 24 h. Stanovila sa koncentrácia pigmentu v maceráte, ktorá sa prepočítala a vyjadriala v g/kg paprikového meliva. Po odparení

rozpúšťadla destiláciou za atmosférického tlaku sa získal tmavočervený pigment vo forme olejoživice. Stanovilo sa tiež množstvo pigmentu v olejoživici spektrofotometricky a vyjadriло sa v g/kg.



Obr. 2 Kalibračná krivka kapsantínu v acetóne

Množstvo pigmentu v paprikovom melive (vid. Tab. 2) sa zistilo z kalibračnej krivky (Obr. 2) na základe zmeranej absorbancie a je vyjadrené ako obsah pigmentu v g / 1 kg paprikového meliva.

Pri stanovení množstva pigmentu v olejoživici sa obsah pigmentu prepočítal cez materiálové bilancie (1), pretože je potrebné zahrnúť proces odparenia rozpúšťadla a prípadné straty, ktoré mohli nastať počas odparovania rozpúšťadla atmosférickou destiláciou. Je rovnako vyjadrený ako obsah pigmentu v g / 1 kg olejoživice.

$$m_R \cdot X_R = m_z \cdot X_z \quad (1)$$

m_R - hmotnosť pigmentu a acetónu s hmotnostným zlomkom X_R

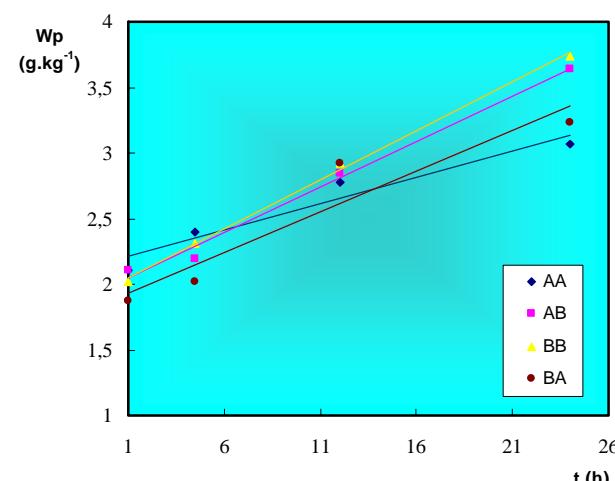
m_z - hmotnosť živice s hmotostným zlomkom X_z

Získané výsledky sa spracovali štatisticky Studentovým testom a sú uvedené v Tab. 2. Pri izolácii pigmentu maceráciou sa najviac pigmentu získalo zo vzorky AB, BB a BA. Najnižší obsah pigmentu sa získal maceráciou vzorky AA. Obsah pigmentu v paprikovom melive sa pohybuje od 2,458 – 2,808 g.kg⁻¹ a v olejoživici je od 3,177 – 3,921 g.kg⁻¹.

Extrakcia použitím Soxhletovej aparátury sa uskutočnila postupom uvedeným v experimentálnej časti pri teplote 60 °C, 7 h. Množstvo pigmentu v paprikovom melive a v olejoživici sa zistilo z kalibračnej krivky na základe zmeranej absorbancie a vyjadriło sa rovnako ako pri macerácii v g.kg⁻¹.

Získané výsledky sa tiež spracovali štatisticky a sú uvedená v Tab. 2. Pri izolácii pigmentu Soxhletovou extrakciou sa najviac pigmentu získalo z paprík AB, BB a BA. Rovnako, ako pri macerácii sa najmenej pigmentu získalo izoláciou zo vzorky AA. Obsah pigmentu v paprikovom melive sa pohybuje od 1,086 – 1,611 g.kg⁻¹ a obsah pigmentu v olejoživici je od 1,495 – 1,757 g.kg⁻¹.

Použitím Soxhletovej extrakcie aj macerácie koreninovej papriky s acetónom sa získali vysoké výťažky olejoživice vzhľadom na 100 %. V Tab. 2 sú uvedené a porovnané výsledky izolácie olejoživice z papriky extrakciou Soxhletovou aparátúrou a klasickou maceráciou s organickým rozpúšťadlom - acetón. Výťažok olejoživice použitím macerácie sa pohybuje od 10,6 – 13,3 %, čo je v dobrej zhode s literatúrou [6]. Soxhletovou extrakciou sa získalo menej olejoživice (9,3 – 11,2 %), čo je spôsobené stratami pri energeticky náročnejšej extrakcii. Uvedenými metódami sa stanovila koncentrácia pigmentu v paprikovom melive a v olejoživici. Použitím obidvoch metód sa potvrdilo, že najviac pigmentu sa nachádza v paprikových vzorkách AB, BB, AB a najmenej pigmentu sa získalo zo vzorky AA.



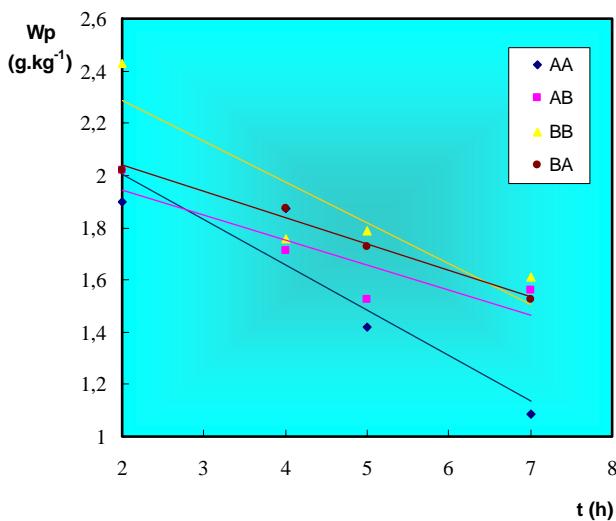
Obr. 3 Závislosť obsahu pigmentu z paprikového meliva od času macerácie

Ak porovnávame navzájom obidve metódy izolácie pigmentu z papriky, z Tab. 2 vidno, že izoláciou olejoživice klasickou maceráciou s acetónom sa dosiahli vyššie koncentrácie pigmentu v olejoživici ako Soxhletovou extrakciou.

Soxhletovou extrakciou sme vzorky papriky extrahovali acetónom pri teplote 60°C . Pre extrakciu je veľmi dôležité zopakovať proces niekoľko krát tak, aby sa získal akceptovateľný výťažok olejoživice. Nevýhodou extrakcie je jej energetická náročnosť, po extrakcii je nutné odpariť rozpúšťadlo, čo môže spôsobiť degradáciu a izomerizáciu karotenoidov [4].

Nad 50°C sa štruktúra červeného farbiva - kapsantínu stáva nestabilnou. Vystavením svetlu a vyšej teplote už okolo 60°C dochádza k rozpadu štruktúry karotenoidov, molekuly strácajú nutričné, medicínske a farbiace vlastnosti [5]. Tento fakt potvrdzujú aj výsledky zo stanovenia koncentrácie pigmentu v závislosti od času pri extrakcii a macerácii.

Z Obr. 3 a Obr. 4 vidno, že pri izolácii pigmentu z papriky metódou macerácie sa koncentrácia pigmentu s časom zvyšovala. Pri Soxhletovej extrakcii dochádza v priebehu procesu k výraznejšiemu poklesu izolovaného pigmentu v paprike v závislosti od času, čo je spôsobené degradáciou karotenoidov vplyvom vyšej teploty pri extrakcii.



Obr. 4 Závislosť obsahu pigmentu z paprikového meliva od času extrakcie

Na farbenie substrátov v ďalšej časti práce sa použili pigmenty vo forme olejoživice izolované odparením rozpúšťadla z macerátu atmosférickou Vlákna a textil 14 (3-4) 51-52 (2007)

destiláciou. Z literatúry [8, 10] je známe, že rastlinné farbivá sú vhodné na farbenie prírodných materiálov. Preto sa na farbenie použili vlnené česance, hodváb, bavlnená tkanina a polylaktidové strižové vlákna.

Červeným pigmentom prítomným v olejoživici zo 4 druhov paprík sa farbili jednotlivé substráty vo farbiacom kúpeli s koncentráciou $0,12 \text{ g pigmentu / } 200 \text{ ml H}_2\text{O}$. Získali sa vyfarbenia s rôznou intenzitou. Cieľom tejto časti práce bolo zistiť, či je farbivo fixované na substráte aj po praní. Po farbení sa síce dosiahlo pomerne sýte vyfarbenie u bavlnených a polylaktidových substrátov, menej sýte u vlny a hodvábu, ale po záverečnej operácii - praní sa farbivo vypralo. Porovnaním intenzity za farbenia bavlnených tkanín a polylaktidových vláken, sme zistili, že najintenzívnejšie za farbenie poskytujú olejoživice z papriky BA a AB. Najmenej intenzívne za farbenie substrátov sa dosiahlo olejoživicou z papriky AA. Predmetom ďalších prác môže byť pozornosť venovaná fixácii farbiva na substrátoch, aby sa zlepšili stálosťi v praní.

4. Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledovné závery:

Na získanie pigmentu z koreninovej papriky metódou extrakcie a macerácie je vhodné použiť ako rozpúšťadlo acetón, pretože sa dá ľahko odstrániť z extraktu odparením atmosférickou destiláciou.

- Koncentrácia pigmentov získaných maceráciou paprikového meliva sa pohybuje od $2,458 - 2,808 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, koncentrácia pigmentu v olejoživici po odparení rozpúšťadla z macerátu je od $3,177 - 3,921 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Koncentrácia pigmentov získaných extrakciou paprikového meliva acetónom sa pohybuje od $1,086 - 1,611 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a koncentrácia pigmentu v olejoživici po odparení rozpúšťadla z extraktu je od $1,495 - 1,757 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Porovnaním koncentrácie pigmentov získaných maceráciou a Soxhletovou extrakciou možno povedať, že najnižšie hodnoty sa získali pri extrakcii, čo je spôsobené vyššou teplotou pri extrakcii,

- pričom dochádza k degradácii pigmentu a k poklesu jeho obsahu v extrakte ako aj v olejoživici.
- Najnižší obsah pigmentu sa získal u vzorky AA.
 - Najvhodnejší a energeticky najmenej náročný spôsob izolácie červeného pigmentu z koreninovej papriky je macerácia acetónom pri laboratórnej teplote. Metódou sa získa viac pigmentu z meliva papriky, v porovnaní s extrakciou pri bode varu acetónu.
 - Macerácia acetónom a následné spektrofotometrické stanovenie je vhodná metóda na rýchle a orientačné stanovenie množstva pigmentu v paprikovom melive a v olejoživici.
 - Červený pigment získaný z koreninovej papriky vo forme olejoživice je vhodný na farbenie prírodných substrátov s jednorázovým použitím (celulóza, vlna, hodváb), ale nemá dostatočnú stálosť vo vode a po praní, preto sa musí nájsť vhodný spôsob fixácie farbiva na substráte, čo môže byť predmetom ďalšieho štúdia.

5. Literatúra

[1] Smernica komisie Európskych spoločenstiev, 95 / 45 / ES, Official Journal L. 226, 22 / 09 / 1995 P. 0001 – 0045

- [2] Belko I.: Látkové zloženie papriky, jej nutričná hodnota a význam v potrave. Výskumná správa, Výskumný ústav zeleninársky (2005)
- [3] Minguez-Mosquera M. I., Horneo-Méndez D.: J. Agric. Food Chem. 42, 1994, 38-44
- [4] Sweeney J.M., Marsh A.C: J. Nutr. 103, 1973, 20-25
- [5] Minguez-Mosquera M. I., Jarén-Galan M.: J. Sci. Food Agric. 67, 1995, 153-161
- [6] Jarén-Galan M., Nienaber U., Schwartz S.J.: J. Agric. Food Chem. 47, 1999, 3558-3564
- [7] Morais H., Ramos A. C., Tibor C., Forgacs E.: J. Chromatogr. A. 936, 2001, 139 - 44
- [8] Hornero - Méndez D., Minguez-Mosquera M. I.: J. Agric. Food Chem. 49, 2001, 3584 – 3588
- [9] Morais H., Rodrigues P., Ramos C., Forgacs E., Cserhati T., Oliviera J.: J. Agric. Food Chem. 46, 2002, 308 - 10
- [10] Mihalik B., Szomolányiová-Farkašová K.: Ručne farbené a maľované textílie. ALFA Bratislava 1983
- [11] Militký J., Kryštufek J.: Barvení akrylových vláken a směsí. SNTL, Praha 1986
- [12] Sroková I., Miniková S., Ebringerová A., Sasinková V., Heize T.: Tenside Surf. Det. 40, 2003, 73-76

Received: September 2007

Isolation of natural dyestuffs from red pepper *Capsicum annuum* L.

Preklad abstraktu:

Izolácia prírodných farbív z Koreninovej papriky *Capsicum annuum* L.

Oleoresins are produced by solvent extraction. These are used by spice industries and have a very high future potential. Oleoresin was fractionated by maceration at lower temperatures and by extraction at temperatures of up to 60 °C from paprika powder. We used as cosolvent acetone, because higher pigment yields are in oleoresin. Pigments isolated by these methods contained a good proportion of red carotenoids (capsorubin and capsanthin) and small amounts of -carotene. The pigment concentration in paprika powder and oleoresin was determined by spectrophotometric determination and the results were evaluated statistically by Student test. The yield of oleoresin using by maceration was 10,6 – 13,3 % and by extraction of Soxhlet, the yield of oleoresins was lower 9,3 – 11,2 %, that is occurred of loss by energetic more exacting extraction.

HOMOPOLYMÉRY METALOCÉNOVÝCH POLYOLEFÍNOV

Krištofič M., Ryba J., Vassová I.

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

Po objave monocentrálnych metalocénových katalyzátorov v roku 1980 sa začal produkovať vysoko stereoregulárny syndiotaktický polypropylén. Tento typ polypropylénu má úplne nové fyzikálne vlastnosti v porovnaní so stereoregulárnym a regioiregulárny polymérom pripraveným v roku 1960 s použitím Ziegler-Nattových katalyzátorov. Zlepšená stereoregularita a molová hmotnosť dovolili nájsť vynikajúce a jedinečné mechanické vlastnosti, najmä čo sa týka elastomérneho chovania napriek vysokej kryštalinité a relatívne vysokej teplote sklovitého prechodu. Fyzikálne vlastnosti závisia na kryštalizácii, ktorá je prísne spojená s mikroštruktúrou jedinej molekuly. V závislosti na katalyzátore a podmienkach polymerizácie je dnes možné „ušiť“ tacticitu a teplotu tavenia a pripraviť rôzne syndiotaktické vzorky polypropylénu s rôznymi fyzikálnymi vlastnosťami.

Stereoblokový polypropylén pripravený použitím metalocénových katalyzátorov sa skladá z alternujúcich stereoregulárnych a regioiregulárnych segmentov a kontrolou dĺžky izotaktických a ataktických segmentov možno získať polymérne reťazce s rôznomolekulovou mikroštruktúrou. Mikroštruktúra závisí na rôznych polymerizačných parametroch a je pre skúmanie jej regularity je dôležitá izotaktická pentáda [mmmm] a syndiotaktická triáda [rr].

Vývoj katalyzátorov od prvých syntéz umožňujúcich syndiošpecifickú polymerizáciu, štúdium kryštalickej štruktúry, polymorfného chovania a fyzikálnych vlastností syndiotaktického polypropylénu sú popísané v literatúre [1] a dovoľujú nájsť presné vzťahy medzi mikroštruktúrou reťazca, (najmä prítomnosť defektov stereoregularity a regioregularity), kryštalickou štruktúrou a fyzikálnymi vlastnosťami. Analýza mechanických vlastností syndiotaktického

polypropylénu poskytla možnosť identifikovať novú triedu termoplastických elastomérov, kde kryštality nereagujú jednoducho ako fyzikálne zauzlenia elastomérnej siete, ale aktívne prispievajú k elasticite. Elastické zotavenie je naozaj spojené s polymorfnou premenou v kryštalickej fáze z metastabilnej trans-planárnej formy III na stabilnejšiu špirálovú formu II. Táto premena zabezpečuje entalpickej príspevok k elasticite a zavádzajúca novú koncepciu entalpickej elasticity.

Rovnako prameň [2] sa zaobera polymorfizmom metalocénového izotaktického polypropylénu a analýzou mechanických vlastností a polymorfných transformácií polypropylénu s rôznom stereoregularitou, obsahujúcich len rr stereo-defekty počas plastickej deformácie. Termoplastické materiály s vysokou tuhostou alebo vysokou ohybnosťou môžu byť pripravené v závislosti na koncentrácií defektov. Vzťah medzi rôznym mechanickým správaním a pozorovanými rôznymi polymorfnými transformáciami počas ďahovej deformácie je uvedený. Elastické chovanie vzoriek s nízkou (izo)tacticitou a hodnoty zodpovedajúcich mechanických parametrov sa vzťahujú k štruktúrnym transformáciám prebiehajúcich počas ďahu. Forma γ prítomná v nedlžených vzorkách sa mení na α -formu a tá sa mení na mezomorfnú formu pri veľmi vysokej deformácii. Mezomorfná forma sa mení späť na kryštalickú α -formu po uvoľnení napätia a objaví sa elastická vratnosť. Kryštalizácia mezomorfnej formy na α -formu sa nepozoruje v prípade ohybných alebo tuhých plastických vzoriek, ktoré nevykazujú elastické chovanie. To poukazuje na to, že v elastomérnych vzorkách je elasticita pravdepodobne čiastočne spôsobená príspevkom entalpie spojenej s kryštalizáciou mezomorfnej formy do α -formy.

Funkcionalizácia polyolefínov bola od ich uvedenia na trh významným subjektom vedeckého výskumu s dopadom v priemysle. Avšak až v podobe nových metalocénových katalyzátorov sa dostavil významný pokrok. Publikácia [3] pokrýva nedávne výsledky pri funkcionalizácii polyolefínov, pričom je špeciálne zameraná na prechodnými kovmi katalyzované procesy syntézy štruktúrne dobre definovaných funkcionalizovaných polyolefínov, včítane polyolefínov s bočnými skupinami, polyolefínov s funkcionalizovanými koncovými skupinami a tiež očkované a blokové štruktúry.

Nové metalocénové katalyzátory používané pri polymerizácii propylénu rozširujú vlastnosti PP vyplývajúce z jeho charakteru ako materiálu s kryštalinitou pod 60 %, až po amorfnej vysoko elastický materiál. Pritom určitý dôvod unikátnych elastických vlastností takto nízko kryštalického PP nie je úplne a jednoducho vysvetliteľné. Práca bola zameraná na štúdium korelácie orientácie a jej zmeny počas uniaxiálneho dĺženia pri rozvoji textúry vlákna s makroskopickým chovaním napätie-predĺženie pomocou SAXS a WAXS metód. Snahou bolo vysvetliť podstatu fyzikálneho, nie chemického presieťovania týchto homopolymérov a podstatou štúdia bolo vydľžiť vysoko molekulové metalocénové PP s rôznou kryštalinitou (0–36 %) na rôzne deformačné stupne a zaznamenať počas dĺženia štruktúrne zmeny pomocou spomenutých RTG metód. Merania ukázali veľký potenciál týchto typov PP ako termoplastických kaučukovitých materiálov. Vysoká hustota presieťovania vydĺžených vzoriek ukazuje na to, že táto sieť je zodpovedná za elasticitu vzniklú napätiám a spôsobuje zmeny v morfológii a orientácii reťazcov [4].

Homopolyméry izotaktického PP zosyntetizované pomocou metalocénových katalyzátorov, vykazujú rôzne stupne izotacticity a molových hmotností (M_w) a boli podrobenej rôznej tepelnej úprave počas spracovania. Najdôležitejším faktorom ovplyvňujúcim štruktúru a vlastnosti týchto polymérov je stupeň izotacticity. Podmienky tepelnej úpravy, t.j. rýchlosť chladenia taveniny je tiež dôležitá a bol nájdený tiež jasný vplyv molovej hmotnosti pre vzorky s nižšími M_w . Tieto faktory vplývajú na termické vlastnosti, stupeň kryštalinity a preto aj štruktúrne parametre a viskoelastické chovanie

sa. Pomalé chladenie taveniny uprednostňuje tvorbu γ -fázy namiesto α -fázy. Nezávisle na pôvode (rastu) s rastom kryštalinity rastie dynamický modul, Youngov modul a hodnoty mikrotvrdosti [5].

Polymerizácia propylénu s novou kombináciou metalocénových katalyzátorov pripravených heterogénnou emulznou metódou v kvapalnom momomére v závislosti od podmienok dáva polypropylén s molovou hmotnosťou M_w v intervale 144–286 kg/mol pri kombinácii A+B a 200–390 kg/mol pri kombinácii A+C. (A+B = rac-dimethylsilanyl bis(2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)zirkonium dichlorid/rac-[etylénbis(2-(terc-butyl dimethylsiloxy)indenyl)]zirkonium dichlorid/metylaluminovan (MAO) a A+C = rac-dimethylsilanyl bis(2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)zirkonium dichlorid/rac-dimethylsilanyl bis(2-izopropyl-4-[3,5-dimetylfenyl]indenyl)zirkonium dichloride/MAO. Kombinácia A+B dáva užšiu distribúciu molovej hmotnosti ako A+C a bimodálna krivka s jasne oddelenými nízko- a vysoko- molekulovými polymérnymi frakciami bola zistená pri A+B [6].

Rôzna účinnosť katalyzátorov veľmi podobných katalyzátorov bola preukázaná v práci [7]. Katalytická aktivita homogénneho systému $\text{Me}_2\text{Si}(2-\text{Me-Ind})_2\text{Zr Cl}_2/\text{MAO}$ bola takmer 8 krát vyššia ako u in situ katalyzátora $\text{Me}_2\text{Si}(\text{R}^1\text{Ind})_2\text{Zr Cl}_2/\text{SMAO}/\text{AlR}_3^2$ na MAO modifikovanom silikou v spolupráci s kokatalyzátorom AlR_3^2 (38 oproti 4.6 kg PP/g kat h) a molová hmotnosť PP bola 3 krát vyššia (93 oproti 34 kg/mol). Molové hmotnosti polymérov vzniknutých pri in situ procese záviseli na povahе AlR_3 a na pomere Al/Zr. Všeobecne heterogénny systém produkoval PP s vyššou molovou hmotnosťou ako homogénny.

Štruktúra skupiny 4 ansa-metalocénových komplexov s chirálnymi substituentmi nesúcimi cyklopentadienylové ligandy bola stanovená a ich katalytická účinnosť hodnotená pri polymerizácii etylénu a propylénu. Izotaktický PP s (mmmm) usporiadáním na úrovni 60 % bol získaný použitím symetrických ansa-zirkónových katalyzátorov [8].

Metalocénový polypropylén vyzkazoval lepšiu imobilizáciu lipázy z *Candida antarctica* B

v porovnaní s komerčným Ziegler-Nattovým PP, čo sa vysvetľuje kombináciou väčších častíc a ich inému povrchu. Nízka mechanická odolnosť však bráni pri použití tam, kde sú systémy vystavené vysokému mechanickému namáhaniu. Pokrytie sklených guličiek s mPP vytvorí zmesný povrch a jeho acido-bázické opracovanie (pre vznik $-OH$ skupín na povrchu) zabezpečilo dostatočnú obnovu aktívneho povrchu a jeho využitie pre imobilizáciu, avšak neprináša taký veľký efekt ako samotný práškový metalocénový PP [9].

Nové metalocénové katalyzátory rozširujú pole vlastností PP, pretože majú kryštalinitu v rozsahu 0-60 % a sú teda semikryštalické. Metalocénové PP s podielom 0, 5, 18, 36 a 62 % kryštalického podielu boli študované kalorimetrickými, mechanickými a röntgenografickými metódami, ktoré potvrdzujú, že amorfné typy sú novou triedou nízkokryštalických polypropylénov. V závislosti od teploty bol korelovaný výskyt α - a γ -kryštalických modifikácií a diskutovaný vo vzťahu k fázovým zmenám [10].

Vplyv mikroštruktúry, molovej hmotnosti a morfológie na lokálne relaxácie bol porovnávaný u metalocénového PP, Ziegler-Nattového PP a troch metalocénových kopolymérov propylén-etylén, ktoré obsahovali iba izolované etylénové jednotky. Ziegler-Natta typ zabezpečuje široký rozsah molovej hmotnosti kde priemerná dĺžka izotaktického segmentu – n_1 a povaha prerušení izotacticity sa menia podľa dĺžky reťazca.. Metalocénové typy dovoľujú analyzovať vzorky v ktorých molová hmotnosť i n_1 sú v pomere, ale povaha defektov ostáva rovnaká. Spomedzi uvažovaných faktorov najmä mikroštruktúra a n_1 vplývali na kvalitu α -relaxácií [11].

Tri novo zosyntetizované izoštrukturálne komplexy tridentate [N,N,O] Schiffove bázy kovov 4 skupiny boli charakterizované a použité pri polymerizácii etylénu a propylénu. Výrazná produktivita polyméru bola dosiahnutá pri príprave polyetylénu a pri polymerizácii propylénu pri $-20^{\circ}C$ s katalyzátorom obsahujúcim $TiCl_3$ a komplex bol pripravený izotaktický PP obsahujúci 5 % izolovaných regioiregulárnych jednotiek v treo-konfigurácii. Táto veľmi neobvyklá mikroštruktúra ukazuje, že ako prvé tak i druhé monomérne včlenenie sa

udeje s tou istou „enantio“ selektivitou v rozpore s tým, čo sa pozoruje v prípade metalocénových katalyzátorov [12].

Práca [13] dopĺňa predchádzajúce výsledky štúdia vplyvu molovej hmotnosti a mikroštruktúry na termickú stabilitu nízkomolekulových izotaktických polypropylénov. Závislosť indukčného času (t_i) na molovej hmotnosti a mikroštruktúre bola skúmaná u nových vzoriek metalocénových izotaktických PP (MPP) s molovou hmotnosťou v rozsahu 65.000-182.000. Táto séria nových vzoriek zahŕňala i jeden etylé-propylén kopolymér (MEP) s obsahom etylénu 2.6 mol %. Podobne ako predchádzajúce výsledky ani tu samotná molová hmotnosť alebo mikroštruktúra neboli schopné vysvetliť rozvoj t_i vzoriek MPP. Na základe výsledkov získaných z MEP kopolyméru sa predpokladá, že miestny pohyb reťazca sa deje v oblastiach veľkého voľného objemu spojeného s prerušením propylénového segmentu hrá podstatnú úlohu v schopnosti medzifázy iniciovať oxidáciu. Táto hypotéza dovoľuje všeobecnejší pohľad na skutočný pôvod termo-oxidácie iPP, pretože integruje vplyv nájdených parametrov, najmä molovú hmotnosť a mikroštruktúru.

Stereochémia polymerizácie propylénu pri použití rôznych C_s a C_1 symetrických metalocénových katalyzátorov premostených cyklopentadienyl-fluorenylovými ligandami a ich vplyv na prípravu vysoko stereoregulárnych polypropylénov bola preštudovaná [14]. Zo štúdie vyplynulo, že iba frontálne umiestnenie fluorenylového ligandu je účinné pre zlepšenie syndioselektivity konečných katalyzátorov.

Katalyzátory zirconocen/metylaluminioxan premostené pentalénom sú popísané [15] ako užitočné pri polymerizácii etylénu, propylénu. Vykazujú vysokú termostabilitu až do polymerizačnej teploty $105^{\circ}C$. Pri teplote $30^{\circ}C$ sú získané polyetylény s molovou hmotnosťou 4 000 000 g/mol, pri teplote $90^{\circ}C$ s 500 000 g/mol. Distribúcia molovej hmotnosti je v rozsahu 2-15 v dôsledku stéricej izomérie pentalénového ligandu. Niektoré z komplexov sú aktívne pri polymerizácii propylénu. Takticitu získaných polypropylénov môže byť zmenená zo syndiotaktickej na izotaktickú nahradením cyklopentadienyllovým kruhom.

Pre štúdium špecifickej morfológie a mikroštruktúry je vhodná aj citlivá vibračná spektroskopia, ktorou bolo skúmaných 6 vzoriek metalocénových syndiotaktických PP v rozsahu 26 – 96 rr [16]. Boli pozorované zmeny v IR a Ramanových spektrách v pomaly chladených roztavených filmoch ako rôzne úrovne syndiotacticity spojené s troma typmi píkov: rozštiepenie, posun vlnovej dĺžky a zmena intenzity píku. Tiež bola pozorovaná všeobecná tendencia zvýšenia molekulového poriadku (napr. usporiadané konformácie reťazcov, zvýšená kryštalinita) so zvýšením stupňa syndiotacticity. Veľmi zaujímavé spektrálne chovanie je pozorované u vzoriek s priemernou stereoregularitou (49 rr). Predtým nepozorované píky sa objavili naznačujúc prítomnosť (ešte neidentifikovaných) „prechodných“ štruktúr – možno neusporiadaných modifikácií kryštalickej formy I. Zdá sa, že tento priemerný stupeň stereoregularity bude kritickým bodom alebo prahom (hranicou) pod ktorým PP reťazce nie sú schopné získať charakteristické špirálové alebo planárne cikcakovité konformácie.

Zdá sa, že flexibilita indenyl ligandov v metalocénových katalyzátoroch je klúčom k riadeniu tvorby defektov v stereoštruktúre. Typ a distribúcia defektov má podstatný vplyv na dĺžku izotaktických sekvencií a preto tiež na mechanické vlastnosti. Syntéza asymetrických ansa-metalocénových katalyzátorov, polymerizačný mechanizmus a chain-transfer reakcie sú študované [17], pričom ich prínos je v príprave materiálov s vlastnosťami medzi termoplastickými elastomérmi a húževnatými polypropylénmi.

Mostíky v ansa-metalocénových komplexných katalyzátoroch majú dôležitý vplyv na aktivitu katalyzátora a vlastnosti polyméru ako sú molová hmotnosť a takticita, najmä keď zmení štruktúra (framework) katalyzátora [18].

Výsledky ďalšej štúdie ukazujú na to, že katalytická účinnosť pri príprave metalocénových polymérov silno závisí na centrálnom atóme ansa-fluorenylamidodimetyl komplexov a tiež použitých kokatalyzátorov [19].

Porovnanie prípravy a vlastností membrán zo syndiotaktického metalocénového polypropylénu (sPP) pripravených termicky indukovanou fázovou separáciou a izotaktického

metalocénového polypropylénu (iPP) s podobnými molovými hmotnosťami bolo uvedené v ďalšom prameni [20]. Fázové diagramy sPPa iPP s difenyléterom ako rozpúšťadlom boli získané a 3 vzorky membrán z sPP a 3 vzorky z iPP boli pripravené a vyhodnotené vzhľadom na ich štruktúru pórov, prietoku plynu, rozdelenie tekutiny (bod bublín) a priepustnosť vody. Dve vybrané membrány, jedna z iPP a jedna zo sPP boli analyzované z hľadiska morfológie v hmote (difraccia X lúčov) a mechanických vlastností (pevnosť). Membrány boli pripravené za rovnakých podmienok, ale tie zo sPP mali menej navzájom spojených pórov a menej pôrovitý povrch ako tie z iPP. Všeobecne bola nájdená menšia permeabilita u sPP membrán, čo bolo prisúdené rozdielom v morfológii pórov. Analýza difraccie X lúčov ukázala, že sPP membrány mali vyšší obsah amorfnej fázy ako porovnávané vzorky z iPP a mechanický test odhalil zreteľné ďažné chovanie sa sPP vzoriek, čo pomohlo vysvetliť nižšie permeability sPP membrán a ich závislosť na tlaku.

Izotaktický Ziegler-Nattovský PP (iPPZN) a metalocénový typ PP (iPPM) boli, použité na zistenie vplyvu molovej hmotnosti a jej distribúcie na fázové diagramy (PP – difenyléter) systému a morfológiu membrán pripravených z týchto systémov [21]. Experimentálne bolo zistené, že molová hmotnosť a jej distribúcia vplývali na umiestnenie bodu zákalu a morfológiu membrán pripravených termicky indukovanou fázovou separáciou (TIPS). Vplyv na bod zákalu bol pričítaný entropickému a entalpickému vplyvu. Vplyv na morfológiu zasa zmenám pri perióde rastu a zmenám viskozity systému. Všetky tieto faktory sú vo vzťahu s typom katalyzátora použitého pri príprave iPP.

Na sledovanie vplyvu mikroštruktúry (tacticity) polypropylénu na fázové diagramy (PP-difenyléter) a morfológiu membrán syndiotaktického (sPP) a izotaktického (iPP) polypropylénu boli použité sPP a iPP s podobnou priemernou molovou hmotnosťou pripravené použitím metalocénových katalyzátorov [22]. Bolo experimentálne nájdené, že mikroštruktúra polypropylénu ovplyvňuje umiestnenie binodálnej krivky a morfológiu membrán pripravených termicky indukovanou fázovou

separáciou (TIPS). Vplyv na binodálnu krivku bola pričítaná na vrub stereochemickým efektom, tuhosti reťazca a lokálnemu uloženiu reťazca a v zásade najmä viskóznym efektom a zmenám v període rastu. Konečná morfológia sPP membrán sa vzťahovala na ohybnosť polymérneho reťazca a oblúčkovania vzorky počas extrakcie difenyléterom a sušenia vzorky.

Pozoruhodné katalyzátory pre živú polymerizáciu etylénu a syndioselektívnu polymerizáciu propylénu popísali autori v literatúre [23]. Charakteristika a mechanizmus živej polymerizácie pomocou bis(fenoxy-amín) Ti complexami (Ti-FI) kombinované s MAO (zvlášť jeho fluorované verzie) sú popísané a etylén polymerizuje spôsobom, ktorý sa dá prísne kontrolovať a pri teplotách až do 50 °C. Navyše, napriek tomu, že sú to C₂-symetrické katalyzátory fluorované Ti.FI/MAO katalyzátory umožňujú vysoko selektívnu živú polymerizáciu propylénu a sú v súčasnosti prvým príkladom katalyzátorov, ktoré dávajú živú a súčasne vysoko stereoselektívnu polymerizáciu propylénu.. Tieto fluorované katalyzátory dovoľujú pripraviť široký sortiment unikátnych živých polymérov. Na základe teoretických výpočtov i experimentálnych výsledkov možno usúdiť, že neobyčajné polymerizačné možnosti fluorovaných Ti-FI katalyzátorov vyplývajú so zaujímavej interakcii medzi ligandom a rastúcim polymérnym reťazcom a/alebo meniaci sa charakter katalyzátora spojený s 2,1-regiochémou. Je to v silnom kontraste so skupinou 4-metalocénových katalyzátorov založených na prísne organizovanej sieti ligandov.

Nové chirálne ansa-metalocénové katalyzátory [24] boli syntetizované a použité s kokatalyzátorom MAO pre izošpecifickú polymerizáciu propylénu. Vplyv polymerizačnej teploty na aktivitu polyreakcie, mikroštruktúru PP a vlastnosti polyméru boli sledované a porovnané s polymérom pripraveným s použitím bežného katalyzátora za rovnakých podmienok. Nový katalytický systém má pri polymerizácii propylénu vysokú aktivitu v intervale teplôt 50-70 °C tlaku 1 atm propylénu. Výhodou polyméru pripraveného novým katalytickým systémom je zvýšená stabilita pri zvýšených teplotách, vykazuje veľké zlepšenie

stereoregularity s [mmmm] = 92 % a T_m = 146 °C v porovnaní s bežným katalyzátorom, ktorý dáva [mmmm] = 82 % a T_m = 134 °C za tých istých podmienok polymerizácie. Regiošpecifičnosť nového katalyzátora je tiež lepšia ako porovnávaného.

Použitím stéricky tieneného, vysoko izošpecifického katalytickeho systému rac-Ma₂Si[2-Me-4-Naph-Ind]₂ZrCl₂/MAO bol zistený prenos reťazca na hliníkový kokatalyzátor ako predostný jav pri polymerizácii propylénu. Správnym nastavením polymerizačných podmienok včítane teploty a pomeru Al/Zr tento transfer zabezpečil prípravu hliníkom ukončeného izotaktického PP s vysokou selektivitou koncových skupín a regulovanou a úzkou distribúciou molovou hmotnosťou [25].

Syntéza symetrických alkylidénových premostených dvojjadrových zirkonocénových komplexov [MAO, trifenyl tetrakis (pentafluorfenyl)borátu-1 a tris (pentafluorfenyl)boránu-2] a vplyv ich štruktúrnych parametrov a rôznych kokatalyzátorov na homogénnu polymerizáciu propylénu boli popísané [26]. Dvojjadrové katalyzátory vykazovali vyššiu polymerizačnú aktivitu ked' boli aktivované MAO. Aktivácia s 1 dávala PP s vyšším stupňom izotacticity. V porovnaní s monojadrovými komplexami dvojjadrové, aktivované MAO dosahovali vyššiu aktivitu polymerizácie propylénu a získaný PP zabezpečili vyššiu molovú hmotnosť.

Nové premostené katalyzátory hafnia boli zosyntetizované a použité pri polymerizácii propylénu [27]. Tieto zlúčeniny boli v prítomnosti MAO aktívne katalyzátory pre polymerizáciu propylénu, pričom sa získali vyššie teploty tavenia (T_m = 160-161°C) a molové hmotnosti, hoci ich aktivity boli nižšie ako pri použití katalyzátorov zirkónu.

Päť druhov nových komplexných katalyzátorov zirkónu obsahujúcich 1-bifenyl-3,4-dimetyl cyklopentadienylové ligandy bolo zosyntetizovaných, charakterizovaných RTG difrakčnou metódou a použitých pri polymerizácii etylénu [28]. Tieto katalyzátory poskytovali s veľmi vysokou polymerizačnou aktivitou vysoko hustotný polyetylén. Vykazujú tiež dobrú aktivitu pri polymerizácii propylénu, ale poskytujú takmer ataktické, amorfne

polypropylény s máličko vyššou hodnotou [mmmm] pentád.

Zmeny v chovaní sa metalocénového izotaktického PP počas prvých štadií nízko teplotnej termooxidácie boli zaznamenané pomocou DSC a DMA metód [29]. DSC analýza potvrdila zmeny kryštalinity a karbonylov v pôvodnom metalocénovom PP (Polym Deg Stab **83**, 2004,509) ako i v indexe degradability. Podľa DMA analýzy sú s priebehom relaxácie a chemických reakcií spojené zmeny α - a γ -forem.

Analýza kryštalizačného chovania sa frakcií elastomérneho polypropylénu (ELPP) pripraveného s tetraalkyl zirkóniom na nosiči Al_2O_3 ukázala [30], že je zložený najmä z amorfínch frakcií (v éteri rozpustných - 40 % a v pentáne rozpustných - 26 %) a vykazuje elasticke vlastnosti v dôsledku vysokej molovej hmotnosti reťazcov všetkých frakcií a kryštalizácií izotaktických sekvenčí prítomných v stereoblokoch.

Boli zosyntetizované dve série polypropylénov s dvomi rôznymi metalocénovými katalytickými systémami a s rôznymi molovými hmotnosťami a ich izotermálna kryštalizácia z taveniny a chovanie sa pri tavení bolo študované pomocou DSC metódy. Kinetika tejto kryštalizácie bola analyzovaná pomocou rôznych makrokinetickej modelov (Avrami, Malkin, Urbanovici, Segal) a efektívna aktivačná energia vyjadrujúca izotermálnu kryštalizáciu bola stanovená approximáciou podľa Arrhenia zo získaných kryštalizačných konštant Avramiho rovnice [31].

Použitím rac-etylénbis(indenyl)zirkónium dichloridu/MAO katalytického systému bolo zosyntetizovaných 5 rôznych izotaktických metalocénových vzoriek s molovou hmotnosťou v rozsahu 3000 – 41000 [29]. Chemická a konfiguračná štruktúra boli študované pomocou ^{13}C NMR a FTIR, teploty tavenia a kryštalinita pomocou DSC α - a γ -relaxácie a teplota sklovitenia pomocou DMTA. Termická stabilita vzoriek bola sledovaná chemiluminiscenciou emitovanou počas termickej oxidácie. Získané výsledky boli porovnané s výsledkami získanými pre izotaktické Ziegler-Natta polypropylény s porovnatelnými molovými hmotnosťami [32].

NMR analýza bola použitá pre štúdium koncov reťazca, ich štruktúry a popis

mechanizmu ich polymerizácie u 3 typov metalocénových homopolymérov pripravených s katalyzátormi: Cp_2ZrCl_2 , $\text{En}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a $\text{iPr}(\text{C}_p)(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ [33].

Nepremostený metalocénový katalyzátor bis(2,4,6-trimetylindenyl)zirkónium dichlorid (I) bol zosyntetizovaný a jeho vplyv na polymerizáciu propylénu v porovnaní s bis(2,4,7-trimetylindenyl)zirkónium dichlorido (II) bol študovaný. Rozdiel v umiestnení metylových skupín mal len zdanlivý vplyv na polymerizačnú aktivitu i mikroštruktúru, ktoré boli takmer rovnaké v intervale teplôt polymerizácie 0 – 25°C [34].

Štúdium nízko teplotnej termickej degradácie metalocénového izotaktického polypropylénu (iPP) poukázalo na to, že zvýšenie T_m je spojené s kryštalickou asociáciou spôsobenou fyzikálnochemickými zmenami vytváranými v každom štadiu termickej oxidácie [35]. V prvom štadiu je to fyzická reorganizácia malej časti kryštalitov s najvyšším T_m počas indukčnej periody, pred akoukoľvek nevratnou chemickou zmenou a potom sú selektívne premiestnené v autoakceleračnom štadiu. Táto analýza ukazuje nielen to, že kryštalická fáza tohto iPP je vysoko metastabilná, ale tiež to, že zvýšenie T_m asociáciou je spojené s oxidáciou.

Význam homogénnych metalocénových stereošpecifických katalyzátorov spočíva v tom, že je možné pripraviť polypropylén vo forme stereoblokov, v ktorých predĺženie vytvorí dočasné presietenie, ako elastomérnu priestorovú štruktúru. Fakt, že tieto elastoméry sú termoplastické a teda reverzibilné zvyšuje význam určenia vzájomného vzťahu štruktúra – vlastnosti. V nasledujúcej literatúre [36] sú popísané závislosti ich fyzikálnych vlastností na obsahu izotaktických pentád, molovej hmotnosti a možnej kryštalizácii indukovanéj napätiom. Hodnotenie termických vlastností i mechanické testy, že sú to multifázové, húževnaté elastomérne materiály, ich moduly a pevnosť v tahu stúpajú so stúpajúcim obsahom pentád a so stúpajúcou molovou hmotnosťou. Merania napäťia a deformácie ukazujú na výskyt napätiom indukovanéj kryštalizácie, ale iba v jednom smere, nie v biaxiálne.

Tri nové C_s – symetrické ansa-hafnocénové komplexné katalyzátory boli zosyntetizované

a použité pri polymerizácii propylénu pričom sa získali čiastočne syndiotaktické polypropylény s veľmi vysokou molovou hmotnosťou [37]. Bol tiež sledovaný vplyv substitúcie metoxy- a methyl-substitúcie v mostíkoch na aktivitu, takticitu a molovú hmotnosť. Tieto katalyzátory v spojení s MAO boli aktívne do teploty polymerizácie 90 °C a produkovali 55.000 kg polyméru za hodinu na 1 mol katalyzátora. Molová hmotnosť získaných elastických polypropylénov dosahovala 2,2 milión g.mol⁻¹.

Kinetické štúdie syndiošpecifickej polymerizácie propylénu s iPr(Cp)/Flu)ZrCl₂ (I)/MAO pri teplotách 20, 40 a 70 °C a 5 atm, s rôznym mоловým pomerom MAO/I preukázali, že priemerná polymerizačná aktivita sa počas 60 min znižovala a čas potrebný na dosiahnutie maximálnej aktivity (t_{max}) sa znožoval so stúpajúcim pomerom MAO/I. Avšak pri mоловom pomere MAO/I = 10 000 katalytická aktivita prudko klesla na najnižšiu hodnotu pri akomkoľvek pomere MAO/I po 20 min polymerizácie. Stereoregularita bola silno závislá na polymerizačnej teplote a aktívne miesto izomerizácie bolo rozhodujúcim zdrojom pre stereoregularitu a bolo silno ovplyvnené polymerizačnou teplotou [38].

Použitie bežných kokatalyzátorov na podporu polymerizácie propylénu je popísané v literatúre [39]. Homopolymerizácia propylénu bola uskutočnená s Me₂Si(Ind)ZrCl₂ ukotvenom na komerčnom kremíku modifikovanom MAO (SMAO) technikou „in situ“. Saturačná úroveň bola dosiahnutá pri pomere 2.0 % hm. Zr/SMAO. Ukázalo sa, že katalytický systém je aktívny aj bez externého MAO ak sa aktivuje bežnými alkylaluminiovými kokatalyzátormi ako trietylaluminium (TEA), izopropenylaluminium (IPRA) a triizobutylaluminium (TIBA). Boli charakterizované pripravené polymery a zhodnotené povaha a koncentrácia kokatalyzátora na katalytickú aktivitu a na vlastnosti polypropylénu. Najvyššia katalytická aktivita bola pozorovaná pri použití IPRA – 1.4 kg PP/g kat.h.

Bis(fenoxy imín)titánové komplexy nie sú sice metalocénocé katalyzátory avšak v spojení s MAO môžu byť aktívne katalyzátory pri polymerizácii etylénu a prekvapivo produkujú aj syndiotaktický polypropylén [40]. Substitúcie na

fenoxyimínových ligandoch majú podstatný vplyv na polymerizáciu etylénu a propylénu. Najmä priestorovo objemné substituenty v polohe orto k fenoxyoxygénu sú základom pre dosiahnutie vysokej aktivity a vysokej molovej hmotnosti pri polymerizácii etylénu a vysokej syndioselektivity pri polymerizácii propylénu kontrolovanú koncami reťazcov. Najvyššia polymerizačná aktivita pre etylén – 3240 kg/mol kat.h bola dosiahnutá s komplexom majúcim terc-butyl skupiny v polohe orto k fenoxyoxygénu a predstavuje najvyššiu dokumentovanú pre nemetalocénové, na Ti založené katalyzátory. Navyše pripravený polypropylén vykazuje $T_m = 140$ °C a syndioselektivitu, $r_{rrr} = 83.7\%$ (pre komplex s trimethylsilyl skupinami v polohe orto ku fenoxyoxygénu), čím patrí medzi najvyššie pre polypropylén pripravený mechanizmom kontrolovaným koncami reťazcov. Tieto titánové komplexy sú teda zriedkavé príklady nemetalocénových katalyzátorov, ktorí sú užitočné pre polymerizáciu nielen etylénu, ale aj propylénu.

Binárny metalocénový katalyzátor na nosiči je popísaný v literatúre [41].

Lineárne viskoelastickej vlastnosti skupiny metalocénových homopolymérov propylénu boli sledované v časti „plató“ a v koncovej časti krivky [42]. V časti plató boli získané nízke hodnoty modulu okolo 4.8×10^5 Pa. Tieto výsledky sa líšia od tých, ktoré boli uvedené vo viacerých predchádzajúcich štúdiach pre konvenčný amorfny polypropylén. Ako bolo zdôraznené predtým pre metalocénové polyetylény, pozorované reologické chovanie bolo podané ako možné zníženie hustoty zapletenia a/alebo zvýšenia ohybnosti reťazcov vzhľadom k iným polymérom podobného chemického zloženia. Následne bol aplikovaný jestvujúci model (založený na zjednodušenej molekulovej dynamike), ktorý umožnil presný popis dynamického modulu vyplývajúceho zo znalostí distribúcie molových hmotností a materiálových reologických konštánt G_N^0 a η_0 . Táto metóda bola úspešne použitá na viaceré typy polyméru.

Pre posúdenie katalytickej aktivity ansa-premostených metalocénových katalyzátorov typu [(ligand1)-mostík(ligand2)]MX₂, (kde ligandy 1 a 2 boli rôzne substituované

cyklopentadienyl, indenyl alebo fluorenyl skupiny spojené navzájom cez SiMe₂ alebo C₂H₄ a M je Ti, Zr alebo Hf a X je halogén alebo alkyllová skupina) bol zavedený „parameter asymetrie“ (AP). Je to pomer van der Waalsovej plochy povrchu väčšieho ligandu a menšieho ligandu. Pre overenie platnosti tohto parametra bola pre polymerizáciu propylénu použitá séria takýchto syndioregulačných katalyzátorov a ukázalo sa, že keď vzrástie parameter AP pripravené polypropylény majú podstatne vyšiu syndiotakticitu. Je uvedený aritmetický vzorec pre výpočet AP nových katalyzátorov [43].

Viaceré metalocénové katalyzátory s centrálnym atómom Zr alebo Hf a kokatalyzátorom organoboránom v spojení s trialkylaluminiom umožňujú živú polymerizáciu propylénu pri nízkych teplotách (-50 a -78 °C)[44].

Výroba termopojených textílií zahŕňa vzájomné vzťahy početných premenných počas procesu. Rozvoj morfológie vlákien je ovplyvnený a riadený premennými pri zvlákňovaní. Vlastnosti textílií sú podstatne ovplyvnené vlastnosťami vlákien, z ktorých sú zložené, štruktúrou textílie a podmienkami pojenia. Pochopenie vzťahu medzi parametrami procesu a vlastnosťami je základom ak majú byť žiadane vlastnosti konečného výrobku predpovedané a vytvorené nastavením podmienok procesu prípravy. Vlákna a textílie z dvoch typov polypropylénu (mPP a ZNPP) spracovaných na pilotnej linke pre termopojenie boli porovnávané z hľadiska ich štruktúry a vlastností ako kryštalinita, dvojlom, hustota, termomechanická stabilita a mechanické vlastnosti. Ukázalo sa, že štruktúra a vlastnosti vlákien z metalocénového PP boli oveľa lepšie ako vlákien z klasického PP pripraveného s Ziegler-Natta katalyzátormi [45].

Pri účinnom pigmentovaní polypropylénu sú v súčasnej dobe nevyhnutné dispergačné činidlá, medzi ktoré sa úspešne zaradili aj mikronizované a metalocénové vosky, tak ako je to popísané v literatúre [46].

Fyzikálne vlastnosti metalocénového polypropylénu závisia na jeho mikroštruktúre, ktorá je daná striedaním stereoregulárnych a stereoiregulárnych (ataktických) segmentov v reťazci. Mikroštruktúra závisí na rôznych

polymerizačných parametroch a pre skúmanie jej regularity je dôležitá izotaktická pentáda [mmmm]. Závislosť fyzikálnych vlastností metalocénového PP na molekulovej mikroštruktúre bola skúmaná experimentálne i teoreticky (použijúc Metropolis Monte Carlo techniku). Ukázalo sa, že limitné viskozitné číslo a charakteristika polyméru sú silno ovplyvnené stereoregularitou polymérnych reťazcov, ktorá bola prisúdená možnému priestorovému tienieniu susediacich bočných metylových skupín. Závislosť fyzikálnych vlastností PP na inom usporiadaní ako je gyračný polomer, neprerušená dĺžka a mоловá tuhosť boli tiež skúmané ako funkcia rôznej stereoregulárnej mikroštruktúry. Ukázalo sa, že efekt plynúci z priestorového tienenia bočných (metylových) skupín je základným princípom pre závislosť mikroštruktúry od konfigurácie stereoblokového polypropylénu [47].

Teplota sklovitenia T_g amorfného podielu polyméru ako parameter elastického chovania sa priamo súvisí s veľkosťou voľného objemu vakancií. Meranie životnosti pozitrónov dáva obraz o priemernej veľkosti vakancií a v rade lineárnych poly(α-olefínov) polypropylén – poly-1-eikozán pripravených použitím metalocénových katalyzátorov bol najväčší priemerný objem vakancií nameraný pre poly-1-dodecén (0.205 nm³ pri T_g = 166 K) a najmenší pre polypropylén (0.117 nm³ pri T_g = 262 K). Súčasne bol navrhnutý model pre určenie T_g z experimentálne zistených objemov vakancií [48].

Možnosti využitia jestvujúcich stabilizátorov a stabilizujúcich systémov na UV stabilizáciu metalocénových polyolefínov sú posúdené (z praktického i teoretického aspektu) v ďalšej práci [49]. Dôležité je posúdiť znášanlivosť stabilizátorov pri najviac používaných koncentráciách. Zistilo sa, že nie je podstatný rozdiel medzi bežným vysokotlakým PE (PE-LD), lineárny nízko-hustotným PE (PE-LLD) a metalocénovým polyetylénom (m-PE). Pri polypropyléne nie je znášanlivosť taký problém ako u PE. Získané výsledky ukazujú, že skúmané UV absorbéry a tienené amíny (HALS) vykazujú porovnatelnú UV stabilitu u PE-LD, PE-LLD a m-PE. Podobné výsledky boli získané aj pre PP, pričom životnosť m-PP a tretej generácii konvenčných PP boli (pri umelých podmienkach)

porovnateľné. Pre PP UV stabilita stúpa lineárne s koncentráciou HALSu, pre m-PE a PE-LLD je účinnosť priamo úmerná druhej mocnine koncentrácie HALSu. Z týchto a ďalších doplňujúcich výsledkov vyplýva, že mechanizmus degradácie a stabilizácie, vypracovaný pre predošlé typy polyetylénu a polypropylénu je v podstate rovnaký aj pre metalocénové polyolefíny.

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0226-06.

Literatúra

- [1] De Rosa C., Auriemma F.: Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer Progres in Polymer Science 31, 2, 2006, 145-23
- [2] De Rosa C., Aurienma F., De Lucia G., Resconi L.: From stiff plastic to elastic polypropylene: Polymorphic transformations during plastic deformation of metallocene-made isotactic polypropylene. Polymer 46, 22, 2005, 9461-9475
- [3] Dong J-Y. and Hu Y.: Design and synthesis of structurally well-defined functional polyolefins via transition metal-mediated olefin polymerization chemistry. Coordination Chemistry Reviews 250, 1-2, 2006, 47-65
- [4] Boger A., Heise B., Troll C., Marti O., Rieger B.: Orientation of the α - and γ -modification of elastic polypropylene at uniaxial stretching. European Polymer Journal, Corrected Proof, Available online 4 June 2007
- [5] Arranz-Andrés J., Peña B., Benavente R., Pérez E., Cerrada M.L.: European Polymer Journal 43, 6, 2007, 2357-2370
- [6] Tynys A., Saarinen T., Bartke M., Löfgren B.: Propylene polymerisation with novel heterogeneous combination metallocene catalyst systems. Polymer 48, 7, 2007, 1893-1902
- [7] Franceschini F.C., Tavares T.T., Santos J.H.Z., Soares J.B.P., Ferreira M.L.: Comparative study of polypropylene

polymerization using $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{AlR}_3$ and $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$). Polymer 48, 7, 2007, 1940-1953

- [8] Goméz-Ruiz S., Prashar S., Sánchez-Barba L.F., Polo-Cerón D., Fajardo M., Antiñolo A., Otero A., Maestro M.A., Pastor, C.J.: Synthesis and catalytic applications of C_1 group 4 ansa-metallocene complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 264, 1-2, 2007, 260-269
- [9] Foresti M.L., Ferreira M.L.: Analysis of the interaction of lipases with polypropylene of different structure and polypropylene-modified glass surface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 294, 1-3, 2007, 147-155
- [10] Boger A., Heise B., Troll C., Marti O., Rieger B.: Mechanical and temperature dependant properties, structures and phase transitions of elastic polypropylenes. European Polymer Journal 43, 2, 2007, 634-643
- [11] Hoyos M., Tiemblo P., Goméz-Elvira J.M.: The role of microstructure, molar mass and morphology on local relaxations in isotactic polypropylene. The α -relaxation, Polymer 48, 1, 2007, 183-194
- [12] Paolucci G., Zanella A., Sperni L., Bertolasi V., Mazzeo M., Pellecchia, C.: Tridentate [N,N,O] Schiff-base group 4 metal complexes: Synthesis, structural characterization and reactivity in olefin polymerization. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 258, 1-2, 2006, 275-283
- [13] Hoyos M., Tiemblo P., Goméz-Elvira J.M., Rychlá L., Rychlý, J.: Role of interphase dynamics in the induction of the thermo-oxidation of isotactic polypropylene. Polymer Degradation and Stability 91, 7, 2006, 1433-1442
- [14] Razavi A., Thewalt U.: Site selective ligand modification and tactic variation in polypropylene chains produced with metallocene catalysts. Coordination Chemistry Reviews 250, 1-2, 2006, 155-169
- [15] Kaminsky W., Sperber O., Werner R.: Pentane substituted metallocene complexes

- for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1-2, 2006, 110-117
- [16] Sevegney M.S., Kannan R.M., Siedle A.R., Naik R., Naik V.M.: Vibrational spectroscopic investigation of stereoregularity effects on syndiotactic polypropylene structure and morphology. *Vibrational Spectroscopy* 10, 2, 2006, 246-256
- [17] Cobzaru C., Hild S., Boger A., Troll C., Rieger B.: „Dual-side“ catalysts for high and ultrahigh molecular weight homopolypropylene elastomers and plastomers. *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1-2, 2006, 189-211
- [18] Wang B.: Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effect of the bridges on the catalytic activities. *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1-2, 2006, 242-258
- [19] Nishii K., Hagihara H., Ikeda T., Akita M., Shiono T.: Stereo specific polymerization of polypropylene with group 4 ansa-fluorenlylamido dimethyl complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* 691, 1-2, 2006, 193-201
- [20] Yave W., Quijada R., Ulbricht M., Benavente R.: Syndiotactic polypropylene as potential material for the preparation of porous membranes via thermally induced phase separation (TIPS) process. *Polymer* 46, 25, 2005, 11582-11590
- [21] Yave W., Quijada R., Serafini D., Lloyd D.R.: Effect of the polypropylene type on polymer-diluent diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process: Part I. Metallocene and Ziegler-Natta polypropylenes. *Journal of Membrane Science* 263, 1-2, 2005, 146-153
- [22] Yave W., Quijada R., Serafini D., Lloyd D.R.: Effect of the polypropylene type on polymer-diluent diagrams and membrane structure in membranes formed via the TIPS process: Part II. Syndiotactic and isotactic polypropylenes produced using metallocene catalysts. *Journal of Membrane Science* 263, 1-2, 2005, 154-159
- [23] Furuyama R., Saito J., Ishii S., Makio H., Mitani M., Tanaka H., Fujita, T.: Fluorinated bis(phenoxy-imine)Ti complexes with MAO: Remarkable catalysts for living ethylene and syndioselective living propylene polymerization. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 20, 2005, 4398-4413
- [24] Yasin T., Fan Z., Feng L.: Effect of temperature on the isospecific propylene polymerization catalyzed by rac-dimethylsilylbis(2,4,6-trimethyl-1-indenyl) zirconium dichloride/methyl aluminoxane. *Polyhedron* 24, 11, 2005, 1262-1268
- [25] Fan G., Dong J-Y.: An examination of aluminium chain transfer reaction in rac-Ma₂Si[2-Me-4-Naph-Ind]₂ZrCl₂/MAO-catalyzed propylene polymerization and synthesis of aluminium terminated isotactic polypropylene with controlled molecular weight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 236, 1-), 2005, 246-252
- [26] Deppner M., Burger R., Weiser M., Al H.G.: Alkyldenverbrückte, symmetrische, zweikernige Metallocenkomplexe als Katalysatoren für die Propylen Polymerisation. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 1-2, 2005, 2861-2871
- [27] Iwama N., Hayahawa S., Kato T., Yasuko T., Sugano T.: Novel bridged bis-azulenyl and bis-tetrahydroazulenyl hafnocenes: Synthesis, structure and propylene polymerization behavior. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 9, 2005, 2220-2228
- [28] Lee M.H., Do Y.: Zirconocene complexes with a biphenyl substituted cyclopentadienyl ligand: Synthesis, characterization and olefin polymerization behavior. *Journal of Organometallic Chemistry* 690, 5, 2005, 1240-1248
- [29] Guisandéz J., Tiemblo P., Gómez-Elvira J.M.: Change of thermal and dynamic-mechanical behavior of a metallocene isotactic polypropylene during tow-temperature thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* 87, 3, 2005, 543-553
- [30] De Rosa C., Auriemma F., Spera C., Talarico G., Gahleitner M.: Crystallization properties of elastomeric polypropylene from alumina-supported tetraalkyl zirconium catalysts. *Polymer* 45, 17, 2004, 5875-5888

- [31] Thanomkiat P., Phillips R.A., Supaphol P.: Influence of molecular characteristics on overall isothermal melt-crystallization behavior and equilibrium melting temperature of syndiotactic polypropylene. European Polymer Journal 40, 8, 2004, 1671-1682
- [32] Goméz-Elvira J.M., Tiemblo P., Matisova-Rychlá L., Rychlý J.: Relaxations and thermal stability of low molecular weight predominantly isotactic metallocene and Ziegler-Natta polypropylene. Polymer Degradation and Stability 85, 2, 2004, 873-882
- [33] Kawahara N., Kojoh S., Matsuo S., Kaneko H., Matsugi T., Mizuno A., Kashiwa N.: Study on chain end structures of polypropylenes prepared with different symmetrical metallocene catalysts. Polymer 45, 9, 2004, 2883-2888
- [34] Yasin T., Fan Z., Feng L.: Synthesis of unbridged metallocene catalyst for propylene Polymerization. European Polymer Journal 40, 3, 2004, 517-522
- [35] Elvira M., Tiemblo P., Gómez-Elvira J.M.: Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study. Polymer Degradation and Stability 83, 3, 2004, 509-518
- [36] Rajan G.S., Vu Y.T., Mark J.E., Myers Ch.L.: Thermal and mechanical properties of polypropylene in the thermoplastic elastomeric state. European Polymer Journal 40, 1, 2004, 63-71
- [37] Kaminski W., Hopf A., Piel Ch.: C_s-symmetric hafnocene complexes for synthesis of syndiotactic polypropene. Journal of Organometallic Chemistry 684, 1-2, 2003, 200-205
- [38] Ko Y.S., Woo S.I.: Kinetic studies on the syndiotactic propylene polymerization catalyzed over iPr(Cp)(Flu)ZrCl₂. European Polymer Journal 39, 8, 2003, 1609-1614
- [39] Franceschini F.C., Tavares T.T., Greco P.P., Bianchini D., Stedile F.Ch., Galland G.B., Santos J.H.Z., Soares J.B.P.: Polypropylene obtained with in situ supported metallocene catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 202, 1-2, 2003, 127-134
- [40] Furuyama R., Saito J., Ishii S., Mitani M., Matsui S., Tohi Y., Makio H., Matsukawa N., Tanaka H., Fujita T.: Ethylene and propylene polymerization behavior of a series of bis(phenoxy-imine) titanium complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 1-2, 2003, 31-42
- [41] Marques M.F.V., Pombo C.C., Silva R.A., Conte A.: Binary metallocene supported catalyst for propylene polymerization. European Polymer Journal 37, 3, 2003, 561-567
- [42] Aguilar M., Vega J.F., Peña B., Martínez-Salazar J.: Novel features of the rheological behaviour of metallocene catalysed atactic polypropylene. Polymer 44, 5, 2003, 1401-1407
- [43] Siedle A.R., Theissen K.M., Stevens J.: A measure of metallocene catalyst shape asymmetry. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 191, 2, 1998, 167-175
- [44] Fukui Y., Murata, M.: Living polymerization of propylene and synthesis of atactic polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) using metallocene catalyst system. Applied Catalysis A: General 237, 1-2, 2002, 1-10
- [45] Bhat G.S., Nanjudappa R., Kotra R.: Development of structure and properties during sp unbonding of propylene polymers. Thermochimica Acta 392-393, 2002, 323-328
- [46] Hess R.: Modern dispersing agents for polypropylene. Plastics, Additives and Compounding 4, 5, 2002, 28-31
- [47] Madkour T.M., Soldera A.: Tacticity induced molecular microstructure dependence of the configurational properties of metallocene-synthesized polypropylenes. European Polymer Journal 37, 6, 2001, 1105-1113
- [48] Dlubek G., Bamford D., Henschke O., Knorr J., Alam M.A., Arnold M., Lüpke Th.: The local free volume in metallocene-catalysed poly(α -olefin)s: a positron lifetime Study. Polymer 42, 12, 2001, 5381-5388
- [49] Gugumus F., Lelli N.: Light stabilization of metallocene polyolefins. Polymer Degradation and Stability 72, 3, 2001, 407-421

Smart fibres, fabrics and clothing (Inteligentní vlákna, textilie a oděvy)

Editor: Tao X., Woodhead publishing, Cambridge, England, CRC press, Boca Raton USA

Předkládaný knižní titul je první svého druhu v textilní literatuře. Představuje výběr témat z poměrně nové oblasti inteligentních (chytrých) textilií. Kniha má 17 stran bibliografického a 316 stran odborného textu. Pro rychle rozvíjející se obor chytrých textilií jde o poměrně stručné zpracování oboru, soustřeďující se na nejdůležitější problematiku.

Prudký rozvoj vědy a technologie ve 20. století, nazvaný vědeckotechnická revoluce, ovlivnil nejen rozvoj inovací ve všech odvětvích průmyslu, ale zapůsobil na život každého z nás. Rozvoj mikro- a nanoelektroniky, nanotechnologie, informačních technologií, genetického inženýrství a dalších oborů ovlivnil techniku a myšlení celého světa. Tento rozvoj nanostruktur a nanotechnologií musel zákonitě proniknout také do textilních oborů. Výsledkem je pak nový interdisciplinární textilní obor, obor inteligentních a interaktivních (chytrých) textilií.

Knihu o 17 kapitolách zpracovalo 26 odborníků z Asie (Čína, Korea, Japonsko, Hong Kong), Ameriky (USA), Evropy (Švýcarsko, Německo, Finsko) pod vedením X. Taoa z Hong Kongské univerzity. Tematicky je rozdělena na čtyři části. První z nich tvoří první kapitola, která představuje koncepci a záměry knihy. Druhou část tvoří kapitoly od třetí po devátou, které se věnují inteligentním vláknům. Třetí část s kapitolami 10 až 12 je věnována již plošným textilním útvarům a konečně kapitoly 14. až 17. se zabývají inteligentními adaptivními soustavami ve vztahu k biologickým strukturám.

Nyní si povšimneme jednotlivých kapitol podrobněji. V první kapitole sám editor uvádí základní pojmy chytrých (inteligentních) textilií, které jsou dělené na pasivní, aktivní a interaktivní (adaptivní) chytré textilie. Jako model a vzor interaktivní (adaptivní) textilie je uváděna buňka živých organismů. Technologie chytrých textilií je zaměřena na čidla a na integrované procesy a výrobky. Druhá kapitola je zaměřena na elektroaktivní polymery, a to na aplikace neiontových polymerových gelů a umělých svalů.

V třetí kapitole najdeme pojednání o akumulaci tepla v textiliích a o jejich tepelné regulaci. Ve čtvrté kapitole je pojednáno o tepelně izolačních matriálech a textiliích. Poměrně krátká pátá kapitola obsahuje zpracování zesíťovaných speciálních vláknových substrátů, které představují multifunkční a mnohoúčelové inteligentní materiály. V šesté kapitole se autoři soustřeďují na hydrogelové 3D prostorové sítě, které jsou schopné reagovat na nejrůznější podněty, a to na elektrické pole, na změny pH, teploty, mechanického napětí, na působení různých chemikalií, které způsobují bobtnání a srážení gelové sítě. Využívá se jich k oddělování chemikalií a pro lékařské účely k dodávání léků. Nejvíce se osvědčily pro tyto účely gely směsi polyvinylalkoholu (PVA) s polymerem kyseliny akrylové (PAAc) tj. PVA/PAAc. Tyto směsi jsou připravovány polymeraci ultrafialovým zářením nebo technikou cyklického tavení. Vnější vlivy způsobují bobtnání a srážení gelů a tím se mění jejich propustnost, difuze a uvolňování absorbovaných látek.

Sedmá kapitola pojednává o propustnosti polymerových membrán vnějšími vlivy. Povrchy membrán jsou opatřeny zesíťovanými polymerovými PAAc a N-isopropylakrylamidovými (NIPAAm) vrstvami. Vrstvy se síťují ultrafialovým zářením nebo plazmaticky. Vrstvy slouží v lékařství např. k propouštění insulinu. PAAc a NIPAAm se nanášejí na povrch polyamidových a polysulfonových membrán. Propustnost membrán se řídí většinou změnou pH vnějšího roztoku. Kapitoly osmá, devátá a desátá jsou věnovány vláknovým braggovským mřížkám (VBM) jako čidel nejrůznějších podnětů, a to zvláště mechanických pnutí a teploty. Používají se pro měření vkládáním do kompozitů nebo i v textiliích. Lze jimi určovat vlhkost, chemické složení povrchů, působení chemikalií, vyčesávání, adhezi povrchových vrstev na rozhraní textilních kompozitů. Optická vlákna, které jsou základem VBM lze snadno vládat do

Knižné novinky

tkanin, pletenin i rounin (netkaných textilií). Optická vlákna jsou tvořena jádrem s velkým indexem lomu a pláštem s nižším indexem lomu proti jádru. Vlákno je navíc chráněno proti poškození ochrannou vrstvou. Braggovská mřížka se vytváří periodickou změnou indexu lomu, periodickou změnou absorpce, nebo vrypy na povrchu vlákna. Nejčastěji se využívá holografické vytváření periodických změn ve vlákně a technologií fázových masek. Periodické prostředí pak vytváří difrakční Braggovu mřížku. Působením vnějších vlivů se mřížka mění a tím mění i průchod světla. Z těchto změn pak určujeme hodnoty měřených veličin. V deváté kapitole je pak řešena otázka měření pnutí v materiálech na VBM. V desáté kapitole najdeme pak optická vlákna integrovaná v textilních kompozitech pro měření teploty, tlaku a dalších veličin užitím VBM zabudovaných do textilií. Je v ní popsáno současné měření teploty a axiálního a multiaxionálního pnutí s teplotou. Jsou v ní popsány spolehlivost a přesnost měření při užívání VBM.

11. kapitola pojednává o membránách vytvořených z dutých vláken sloužících jako separátory plynů. Problém tvorby membrán a jejich využití k separaci plynů je starý kolem 200 let. V roce 1940 se pokoušeli badatelé využít membrány k separaci izotopů UF_6 v jaderném výzkumu. Separace plynů UF_6 s izotopy uranu bylo málo účinné. Další pokrok v konstrukci účinných separačních membrán bylo vytvoření membrán s dutými vlákny, což je také předmětem 11.kapitoly.

12. kapitola nazvaná „vyšívaní a chytré textilie“ již svým názvem vypovídá o využití vyšívaní při konstrukci intelligentních textilií. V kapitole je ukázáno, jak lze vyšívaní plošných útvarů vhodně využít k uskutečnění chytrých textilií. Dříve užívané vyšívaní se v současnosti rozšířilo do technologie tvorby intelligentních textilií. Lze jím značkovat významná místa, případně vodivé kontakty v textiliích a uskutečňovat i plošné klávesnice pro počítačovou techniku implantovanou do interaktivních textilií.

13. kapitola je nazvaná „adaptivní a interaktivní textilie“. V době rozvinuté výpočetní techniky a informačních technologií se jeví realizovatelné implantovat tyto pokročilé techniky do textilií a získat tak průběžné informace o dějích v lidském

New Arrivals

těle, o informacích lidského těla s okolím s jejich trvalým záznamem a reakcí na zjištěné skutečnosti. S první vyvinutou intelligentní textilií v podobě oděvu se setkáváme pod názvem Georgia Tech Wearable Motherboard shirt. Jde o v oděvu nositelnou základní textilií vyvinutou pro vojenské účely, která má oznamovat proniknutí střely do těla vojáka nebo monitorovat jeho zdravotní stav. Využívání této intelligentní textilie se přeneslo i do medicíny. Pomocí ní lze snímat i elektrokardiogramy pacientů. Jde zatím o nejintelligentnejší a nejinteraktivnejší textilií.

14. kapitola je o konstrukci zimního obleku na sněžná vozidla. Vznikla na Finské univerzitě v roce 1998. Po ročních myšlenkových projektech se začalo s realizací. Tak vznikl chytrý oděv s elektronikou a monitorovacím zařízením k hodnocení tělesné teploty, tlaku, tepu, činnosti srdce a pod. při jízdách na sněžných dopravních prostředcích. V oděvu najdeme i vyhřívanou kapsu se sáčkem pro vodu k pití získanou z roztaveného ledu. Prototyp tohoto obleku, který vznikl kooperací všech vědeckých disciplín ukázal, že projekty budoucnosti se vyplatí. I když nebyly vyřešeny všechny požadavky na tento oblek budoucnosti jako je např. jeho praní a od elektrického vytápění oděvu bylo upuštěno.

15. kapitola pojednává o technologií biopochodů k získávání chytrých textilií a oděvů. Najdeme v ní pochody úpravy vlny pro její lepší omak, blížící se mohéru, enzymatické úpravy bavlny, vlny k získání bělosti a lesku a úpravy dalších přírodních i syntetických vláken.

16. kapitola nese název intelligentní polymery určené pro biolékařské šití. Rozvoj těchto polymerů se datuje rokem 1970. Jde o vývoj v živočišných tkáních degradovatelných polymerů. Ukázalo se, že biodegradovatelné textilie s tvarovou pamětí jsou vhodnými kandidáty k jejich implantaci. Polymerové materiály s tvarovou pamětí v sobě kombinují vysokou elasticitu až 150 % s vysokou degradovatelností, takže jsou výhodné pro chirurgická použití. Jejich výroba je zatím v několika kilogramových množstvích.

17. kapitola s názvem textilní výstuhy v tkáňové technologii se zabývá s možnostmi nahradit nejrůznější živočišných, zvláště pak lidských tkání. Často se užívá pro tyto materiály pojmu lékařské textilie. Podle užití se dělí na tři skupiny:

Knižné novinky

1 na zdravotní a hygienické textilie, 2. na mimotělové použití v lékařských zařízeních (umělé ledviny, umělá játra, plíce a pod.), 3. chirurgické textilie a) neimplantovatelné, b) implantovatelné (kostní náhrady, srdeční chlopň, umělá kůže apod.). Implantovatelné textilní struktury jsou vedeny v tabulce stejně tak jako různé textilní výstuhy užívané v tkáňové technologií. V kapitole je definovaná také ideální tkáňová výstuha. A najdeme v ní i tkáňové výztuhové materiály. Pro lékařské účely se proto jeví textilie jako nejvhodnější materiály.

New Arrivals

Předkládaná knižní publikace představuje přehled zpracování současné rozsáhlé textilní problematiky v poměrně stručném rozsahu. Další rozšíření pro práci na témaech jednotlivých kapitol umožňují citace ke každé kapitole, kterých je zastoupeno v celé knize na 800. Knihu lze doporučit všem, kteří se zabývají rozvojem textilní vědy a průmyslu.

Lubomír Sodomka, lubomir.sodomka@volny.cz

Acoustic Emission in Friction (Akustická emisia pri frikcií)

Editor: Baranov, V., Kudryavtsev, E., Sarychev, G., Schavelin, V., Elsevier Oxford 2007

V roce 2007 byla vydána nakladatelstvím Elsevier jedna z mála monografií o akustické emisi (AE). Jde o diagnostickou metodu, jejíž hlavní rozvoj pro praktická využití se datuje od druhé poloviny 20. století, i když vlastní jev je známý již od doby kamenné. Monografie je dílem čtyř význačných odborníků Moskevského státního výzkumného ústavu inženýrské fyziky. Kniha patří do inženýrské řady tribologie a rozhraní pod číslem 53. Je zpracována na 218 stranách. Editorem monografie je B.J.Briscoe.

Kniha obsahuje kromě Předmluvy a Úvodu pět kapitol (částí) a je zakončena rejstříkem. AE patří dnes mezi velmi rozšířenou diagnostickou techniku v materiálovém inženýrství. I když ještě neexistuje dokonalá a jednoznačná teorie tohoto jevu, experimentální technika je na takové úrovni, že se používá téměř ve všech materiálových oborech, metalurgii, strojírenství, automobilovém, leteckém, kosmickém, chemickém, plastikářském, dřevařském a dalších průmyslech. Poněvadž AE patří mezi nedestruktivní zkušební metody zájem o tuto diagnostiku neustále roste, a to zvláště v oblastech, zabývajících se třením a opotřebením, tj. tribologii orientovanou na fyziku a chemii povrchů a jevů dotyku, materiály tribosystémů, technologii kontroly a na tribologii pohyblivých součástí, konstrukcí tribosystémů, podmínkami jejich monitorování, zpracováním a analýzou tribologie. Ve všech uvedených oblastech je AE aplikovatelná.

Po krátké předmluvě vysvětlující pojmem AE, následuje úvod. V úvodu je ukázáno, že využití AE pro tribologii si vynutila praxe a studium tření. Ukázalo se totiž, že tření má úlohu v praxi jak aktivní, konstruktivní při pohybu soustav, tak pasivní, destruktivní, ovlivňující značné energetické ztráty a docházelo tak ke snižování selhání strojních zařízení. Proto je tření a opotřebení neustálým předmětem studia a výzkumu. Zvláštní význam má studium tření v jaderném průmyslu, kde tření pohybujících se

součástí čerpadel, ochranných a chladicích soustav a turbín vyžadují neustálou kontrolu, kterou je možné zajistit právě AE. Jí je možné monitorovat provoz všech součástí a při předhavarijním stavu soustavu zastavit. Podobně je tomu i při vzniku trhlin v tlakových nádobách jaderných soustav. Kromě toho v jaderném provozu vznikají další tribologické problémy. Jde o tření mezi tabletami jaderného paliva a plášti paliva. Přestože se problémy vztahují AE s mechanismy tření zabývá výzkum již více než 50 let, nepodařilo se najít dosud vhodnou teorii, která je stále otevřeným problémem. Těmito a dalšími problémy souvislosti AE s mechanismy tření se zabývá předložená monografie.

První kapitola „Tření pevných látek a vznik AE“ se zabývá analýzou zdrojů AE signálů při tření kondenzovaných látek. Pojednává o informacích, které nese AE signál, o možnostech AE při diagnóze a monitorování provozu třecích součástí strojů a zařízení. Najdeme v ní údaje o základních charakteristikách AE a matematické základy k hodnocení AE signálů.

Druhá kapitola „Simulace AE při tření“. Jsou v ní zpracována užitím matematické statistiky taková téma jako je rozložení napětí kolem mikrokontaktu, vyhodnocování změn na površích při tření, rozložení amplitud a rychlosti pulsů při AE, spektrální hustota AE, vypočet dynamického modelu nestacionární AE. Kapitola se odvolává na práce tak významných teoretických fyziků jakými jsou E. Adirovič a D. Blochincev. Kapitola je důležitá, výchozí a úvodní pro další teoretické práce v AE.

Třetí kapitola s názvem „Přístroje a zařízení AE pro studium tření“ představuje principy, konstrukční řešení a základní technické charakteristiky AE přístrojové techniky k studiu tribologie materiálů a antitřecích povlaků. Obsahuje taková téma jako jsou zdroje šumů při registraci AE a metody řízení šumů, užívané AE měniče k registraci AE při tření. Jsou v ní uvedeny charakteristiky piezokeramických

snímačů většinou na bázi piezokeramiky zirkoničitotitanátů olova (LZT), křemene a lithium niobátu. LZT keramika je resistentní k záření neutronů a gama záření, takže je lze užívat i v jaderné technice. AE detektory jsou cejchované lomem skleněné kapiláry. Jsou předvedeny certifikáty AE snímačů užívaných autory na bázi LTZ. Jsou představené vlastní AE aparatury spolu s blokovými diagramy a uvedené charakteristiky aparatury typu RIF-MIFI a charakteristiky RIF-MIFI-PR a celkové AE zařízení ke studiu tření FRIKCION-1 a FRIKCION-P, FRIKCION-B, FRIKCION-K. Zařízením TREK-1 ke studiu tření jaderných materiálů je třetí kapitola zakončena.

Ve čtvrté kapitole nazvané „Zákonitosti AE při tření“ jsou uvedeny ukázky a výsledky AE měření zákonitostí tření a povlaků materiálů snižujících tření. Jsou řešené tyto problémy: Výběr materiálu pro tření a materiálu proti opotřebení, výběr vhodného rubrikantu, studium efektivnosti frikční jednotky. Měření je prováděno na pohybujících se třecích ploch. Jsou uvedená měření závislosti charakteristik AE na rychlosti tření a zatížení. Byla sledovaná i AE rozrušení lubrikačního filmu při tření povrchů a určována korelace mezi AE a poškozením třecích povrchů. AE se používá pro stanovení optimálních podmínek v třecí jednotce.

V páté kapitole se autoři zabývají třením v jaderném inženýrství. Najdeme v ní o vlivu ionizačního záření na tribovlastnosti materiálů. Je v ní zpracován vliv tření materiálů jaderného

paliva a jeho povlaků pro jaderné reaktory. AE je použito také k sledování nejrůznějších pohyblivých součástí v jaderné energetice.

Každá kapitola je doprovázena seznamem použité literatury v průměru kolem dvaceti citací, kterými lze rozšířit obzor v probírané látce a doplnit probíranou látku.

I když je uvedená monografie specializovaná na řešení tření AE, je jí možné využít, zvláště pokud jde o její druhou teoretickou kapitolu zcela obecně. Při namáhání polymerů dochází v nich k vnitřnímu tření, ke vzniku krejsů, stupňovitých poruch, disklinací a dalších poruch. Jejich pohyblivé části vedoucí k deformaci polymerů, plastů, textilií a kompozitů jsou zjistitelné užitím AE.

Vzhledem k tomu, že při mechanickém namáhání textilií dochází k vnitřnímu tření vláken, a jejich přetrhu, vznikají v textiliích i zdroje AE. Kromě toho je také významné studium tření textilií mezi sebou, vzhledem k jiným plochám materiálů a vzhledem k pokožce při nošení oděvů a studium omaku při nichž dochází ke vzniku AE. Vzhledem k tomu, že u textilií AE vzniká smyčcovým (strunovým) (stick-slip) jevem, je recenzovaná kniha také vhodnou pomůckou při studiu AE v textiliích.

Lubomír Sodomka, lubomir.sodomka@volny.cz