

VLÁKNA A TEXTIL FIBRES AND TEXTILES

Vydáva

- Slovenská technická univerzita v Bratislave,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
- Technická univerzita v Liberci,
Fakulta textilní
- Trenčianska univerzita A. Dubčeka v Trenčíne,
Fakulta priemyselných technológií
- Výskumný ústav chemických vlákien, a.s. Svit
- Výskumný ústav gumárenský Matador, a.s. Púchov
- Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie,
Bratislava 2
- VÚTCH – CHEMITEK, spol. s r.o., Žilina

Published by

- Slovak University of Technology in Bratislava,
Faculty of Chemical and Food Technology
- Technical University of Liberec,
Faculty of Textile Engineering
- A. Dubček University in Trenčín,
Faculty of Industrial Technologies
- Research Institute of Man-Made Fibres, j.s.c., Svit
- Matador Research Institute, j.s.c., Púchov
- Slovak Society of Industrial Chemistry,
Bratislava 2
- VÚTCH – CHEMITEK, Ltd., Žilina

Šéfredaktor (*Editor in Chief*): A. Ujhelyiová

Redakčná rada

M. Hricová, M. Jambrich, M. Krištofič, A. Marcinčin, P. Michlík M. Prášil, M. Révus, J. Rosa, I. Sroková

Editorial Board

D. Bakoš (SK), V. Báles (SK), R.U. Bauer (DE), T. Czigani (HU), P. Hodul (SK), D. Kello (SK), I. Krucinska (PL),
A.M. Marechal (SL), J. Militký (CZ), K. Perepelkin (RUS), I. Soljačić (HR), J. Šesták (SK), V. Vlasenko (UA)

Výkonný redaktor (*Executive Editor*): M. Krištofič
Zástupca redaktora (*Co-editor*): M. Hricová

Redakcia a distribúcia časopisu:
(*Editorial Office and distribution of the journal*) STU in Bratislava, FCHPT, Oddelenie vlákien a textilu,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK
Tel: 00 421 2 529 685 98
Fax: 00421 2 524 931 98
e-mail: michal.kristofic@stuba.sk

Objednávka a inzercia časopisu:
(*Order and advertisement of the journal*) Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie, člen Zväzu
vedecko-technických spoločností
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK
Tel: 00 421 2 529 685 98, Fax: 00421 2 524 931 98
e-mail: marcela.hricova@stuba.sk

Objednávka časopisu zo zahraničia okrem Českej Republiky:
(*Orders of the journal from abroad except the Czech Republic*)
SLOVART G.T.G, s.r.o. EXPORT-IMPORT
Krupinská 4, P.O.Box 152, 852 99 Bratislava, SK
Tel: 00421 2 839 471-3, Fax: 00421 2 839 485
e-mail: info@slovart-gtg.sk

Sadzba a tlač

FOART, s.r.o., Bratislava

Typeset and printed at

Časopis vychádza 4-krát ročne
Ročné predplatné 60 EUR

Journal is published 4 x per year
Subscription 60 EUR

Contributions are issued without any proof-readings

ISSN 1335-0617

Registračné číslo MK SR Bratislava č. 962/92

Fibres and Textiles (2-3) 2008

Vlákna a textil (2-3) 2008

Content

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 3 M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba
Structuralization and functionalization of fibre-forming metallocene polypropylene
- 9 A. Marcinčin, M. Hricová and K. Marcinčin
Fibres based on metallocene polypropylene: rheology, mechanical and thermal properties
- 19 J. Ryba, A. Ujhelyiová, M. Krištofič and I. Vassová
Copolyamides as additives for polyamide fibers
- 24 M. Jambrich, J. Rosa, O. Jačanin, K. Ščasníková and M. Bečaverová
Structure and properties of polyester fibres from DMT and terephthalic acid for rubber industry

TEXTILE MATERIALS

- 28 L. Sodomka and E. Chrpová
Method of determination of Euler friction coefficients of textiles
- 34 I. Sroková, P. Skalková, V. Mazíková and T. Tóth
Isolation of natural colours from vegetable sources and their utilisation on colouring of natural materials

REVIEW ARTICLE

- 41 M. Hricová and A. Marcinčin
Rheology and processing of metallocene polyolefines

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 53 Abstracts of students master thesis defended at the Department of technology of polymer materials and textile, FPT TnU A. D. in Púchov
After 5 year's graduate study in 2007/2008

Obsah

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 3 M. Krištofič, A. Ujhelyiová a J. Ryba
Štrukturalizácia a funkcionálizácia vláknotvorného metalocénového polypropylénu
- 9 A. Marcinčin, M. Hricová a K. Marcinčin
Vlákna na báze metalocénového polypropylénu: reológia, mechanické a termické vlastnosti
- 19 J. Ryba, A. Ujhelyiová, M. Krištofič a I. Vassová
Kopolyamidy ako aditíva pre polyamidové vlákna
- 24 M. Jambrich, J. Rosa, O. Jačanin, K. Ščasníkov a M. Bečaverová
Štruktúra a vlastnosti polyesterových vlákien z DMT a kyseliny tereftalovej pre gumárenský priemysel

TEXTILNÉ MATERIÁLY

- 28 L. Sodomka a E. Chrpová
Metóda stanovenia koeficientov Eulerového trenia u textilu
- 34 I. Sroková, P. Skalková, V. Mazíková a T. Tóth
Izolácia prírodných farbív z rastlinných zdrojov a ich využitie na farbenie prírodných materiálov

LITERÁRNA REŠERŽ

- 41 M. Hricová a A. Marcinčin
Reológia a spracovateľnosť metalocénových polyolefínov
- Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK**
- 53 Súhrny diplomových prací na Katedre chémie a technológie polymérnych materiálov a textilu, FPT TnU so sídlom v Púchove v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2007/2008

STRUCTURALIZATION AND FUNCTIONALIZATION OF FIBRE-FORMING METALLOCENE POLYPROPYLENE

M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba

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

Abstract: Copolyamide KOPA 15 from 85 wt. % of ε-caprolactam and 15 wt. % of nylon salt ADETA (adipic acid + diethylenetriamine), was synthesized by poly(addition-condensation) reaction, devoided of low molecular compounds and used as additive **A** for functionalization of metallocene polypropylene **mPP** fibres without and with compatibilizer Licomont **L**.

Thermal characteristics of **mPP**, **A** and **L** were measured as well as apparent blend melt viscosities of blends of **mPP** with only copolyamide **A**, only Licomont and with both additives **A** and **L**.

Apparent melt viscosities of blends are not very negatively influenced and Licomont acts as compatibilizer mainly in the amount 50 % of the amount of additive copolyamide **A**.

Melting enthalpies showed that **mPP** and copolyamide **A** are highly and Licomont is medium crystallizable.

1. INTRODUCTION

Functionalization of textiles surface can be assured either by functionalization of prepared textile materials or by functionalization of fibres creating a textile sample. Each way has its advantages and inconveniences.

Physical modification of fibre-forming polymer via the preparation of its blend with some additive seems to be an effective way for the preparation of functionalized fibres and successively textile materials. Functionalization of hydrophobic fibre-forming polymer like isotactic polypropylene (iPP) mainly from the point of improving their end-use properties (sorptive, antistatic properties etc.) can be assured by modification with polar additives nevertheless it is low-molecular or polymer additive.

Preparation of polymer blends from non-compatible components (hydrophobic isotactic polypropylene + hydrophilic or polar additive) demands using an interphase – compatibilizer. This compatibilizer assures better adhesion of two different particles of non-compatible components. Modification of non-polar

polypropylene with polar polymers like polyamide or copolyamide is very effective when compounds e.g. polypropylene modified with anhydride of carboxylic acid is used. For example the addition of 1 wt. % of Licomont AR 504 (iPP modified with anhydride of maleic acid) into blend 90/10 iPP/PA 66 leads to the homogeneous blend even after the simple regranulation in one-screw ribbon extruder [1]. Modification of interphase of two-component iPP fibres modified with ethylene-propylene copolymer (EPC) was applied when copolymer ethylene-vinylacetate (EVA) was used up to 20.5 wt.% of EVA + 3 wt.% of EPC, or 18 wt.% of EVA + 4.3 wt.% of EPC. Better water vapour and dyes sorption was achieved [2]. Polyamideureas used without compatibilizer improve sorption of water vapour, dyeing in bath and electrostatic properties but negatively influences tensile properties of modified iPP fibres [3].

Copolymers with similar segments (like iPP has) in their macromolecules (acrylonitril-butadiene-styrene terpolymer and polystyrene) can be used as additives for polypropylene

without compatibilizer and better dyeability has been achieved [4].

Blends of commercial fibre-forming polymers like iPP + polyamide 6 or iPP + polyethyleneterephthalate can be used for preparation of modified iPP fibres using polypropylene grafted with maleinanhdydride, amide of stearic acid or alkylphthalate [5].

Isotactic polypropylene modified with binary blend polyvinylalcohol-glycerol (up to 30 wt.%) or polypropylene grafted with maleinanhdydride has good melt properties and significantly improved sorption of water [6].

Copolyamides based on major comonomer ϵ -caprolactam and nylon salt of diethylenetriamine + adipic acid used as additives for fibre-forming iPP improve water vapour and dyestuffs sorption, electric properties but negatively influence tensile properties of modified iPP fibres [7].

Modification of metallocene polypropylen (mPP) with copolyamide KOPA based on ϵ -caprolactam is the similar situation so suitable (commercial) compatibilizer could help in the preparation of blend modified fibres and textiles with improved properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials used

Metallocene polypropylene PP HM 562 R, abbreviation **mPP**, chips and ground, IT = 26.6 g/10 min, producer Lyon de Bassel, Italy. Thermal stability of both these products is the same and clear from the Figure 1, and it is very good.

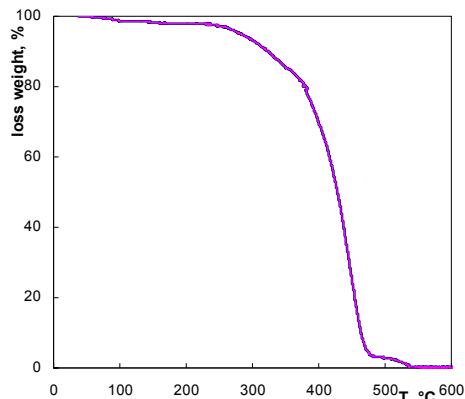


Figure 1 DTG diagramm of mPP HM 562R

KOPA 15% ADETA, abbreviation **A**, binary copolyamide from 85 wt. % of ϵ - caprolactam and 15 wt. % of nylon salt ADETA (adipic acid + diethylenetriamine), synthesized by authors according to [8], devoided of low-molecular compounds by extraction in hot water, dried, $T_m = 192^\circ\text{C}$, $[\eta] = 73 \text{ g.ml}^{-1}$ (96% H_2SO_4 , 25°C). Comparable commercial PA 6 from Nylstar Humenné, Slovakia has at the same conditions $T_m = 221^\circ\text{C}$, $[\eta] = 153 \text{ g.ml}^{-1}$. The weight loss of additive **A** with temperature was examined by Derivatograph Q-1500 D and exhibits:

at 100°C , $\Delta m_{100} = 4.1 \text{ wt.}\%$, practically only released water,

at 200°C , $\Delta m_{200} = 8 \text{ wt.}\%$, releasing a rest of water and low-molecular compounds and partially products of thermal degradation,

at 250°C , $\Delta m_{250} = 8.8 \text{ wt.}\%$, especially products of thermal degradation,

at 300°C , $\Delta m_{300} = 9.6 \text{ wt.}\%$ another products of thermal degradation.

From given data and from the fact that heating of the sample during Derivatograph's examination lasts 100 min (temperature interval 25–500°C) and during the preparation of blends (remoulding) in a single-screw ribbon extruder (Göttfert) the copolyamide was exposed to higher temperature maximum 3+7 min it follows, that copolyamide is thermally stable and suitable for the preparation of blend, modified fibres with sufficient thermal stability at temperatures of processing about 200°C.

Polypropylene grafted with maleineanhdydride Licomont AR504, abbreviation **L**, producer Clariant GmbH, yellowish chips (fine grain), softening temperature: 154–158°C, density: approximately 910 kg.m⁻³, viscosity at 170°C about 800 mPa.s. Its thermal stability can be evaluated accoording Figure 2. From this Figure 2 it is clear that Licomont is thermally stable. According to DSC measurement it is a semicrystalline product with $\Delta H_{m1} = 35.2 \text{ J.g}^{-1}$, $\Delta H_c = -5.9 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{m2} = 39.8 \text{ J.g}^{-1}$

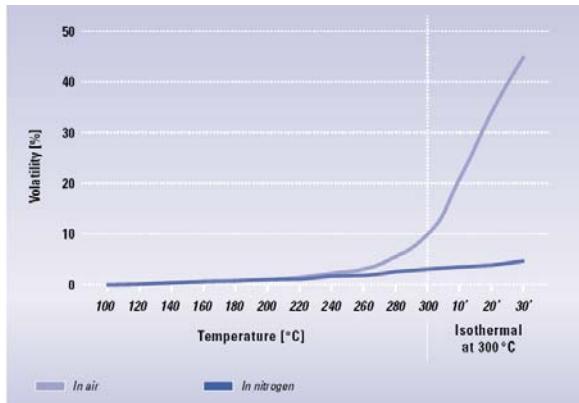


Figure 2 Dependence of Licomont AR504 volatility on temperature and atmosphere (air, N_2), [1]

Licomont AR 504 is a specially produced low-molecular iPP, which is modified with polar monomer anhydride of carboxylic acid. It has an especially high thermal and chemical stability; it is insoluble in the water and has not any harmful influence against people, fish and bacteria. Generally it is used for improvement of mechanical properties of reinforced polymers. Its important low melt viscosity is advantageous if a good dispersion of filler is demanded. Its interval of application is 0.3 – 5.0 parts to 100 parts of PP (0.2991–4.76 wt.%) if PP is filled with glass or natural fibres. If other fillers or additives are used the effective concentration of Licomont depends on the particles filler dimensions and their polarity and has to be determined experimentally. Thermal characteristics, T_m , T_c , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} , ΔS_m and ΔH_c , of materials were determined by using the DSC 7 Perkin Elmer at $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ the heating and cooling rates. They are given in Table 3. Three cycles were applied (heating – cooling – heating) for the comparison of thermal properties.

2.2 Preparation of blends

The chips of dried copolyamide and chips of mPP were used for the preparation of blends containing. Blends containing Licomont fine grain were prepared using ground mPP. Compositions of all prepared blends are given in Table 1.

All blends were good mechanically mixed and mixtures were melted in a single-screw ribbon extruder Göttfert at the temperature of zones $T_1 = T_2 = T_3 = 200^\circ\text{C}$. The blended ribbon was cooled down in the cold water and cut into chips. The air-dried chips were finally vacuum-dried at $T_4 = 105^\circ\text{C}$. The time of molding of each sample with known weight and pressure during process were registered and viscosity of the melt could be calculated according to relationships:

$$\eta = \tau / \gamma \quad (1)$$

$$\text{when } \tau = P_0 \cdot R/2L \quad (2)$$

$$\text{and } \gamma = 4 \cdot V/\pi R^3 = 4 \cdot m/\rho \cdot \pi R^3 \quad (3)$$

where: P_0 - pressure in Pa,

R – radius of orifice in m,

L – length of nozzle in m,

V - volume flow of the melt,

m - weight flow of the melt

These values of viscosity are not real values, because at the given temperature the correct density of the blend melt is not known but they are comparable values. It can be said that these values are apparent viscosities. They were calculated on the assumption that density ρ of blend melt is the additive value of all densities of (mPP, A and L), density of copolyamide A is the same as for polyamide 6 and its temperature dependence suits the relationship:

$$\rho_{PA\ 6} = 1109.8 - 0.52T \quad (4)$$

densities of mPP and Licomont L are the same as this for mPP, and the dependence of blend melt density of mPP is the same as for iPP and equals to:

$$\rho_{iPP} = 853.6 - 0.51T \quad (5)$$

where T is the temperature in $^\circ\text{C}$.

Table 1 Composition of prepared blends

N°	mPP, [wt. %]	A, [wt. %]	L, [wt. %]
1	100	0	0
2	96	4	0
3	92	8	0
4	88	12	0
5	96	0	4
6	92	0	8
7	88	0	12
8	94	4	2
9	88	8	4
10	82	12	6
11	92	4	4
12	84	8	8
13	76	12	12

3. RESULTS AND DISCUSSION

Apparent melt viscosities calculated according (1) is given in Table 2.

Table 2 Apparent viscosities η of blend melts

System	η [Pa.s]	System	η [Pa.s]	System	η [Pa.s]
mPP	173.4	mPP	73.4	mPP	173.4
mPP + 4% A	166.9	mPP + 8% A	156.1	mPP + 12% A	143.2
mPP + 4% L	168.6	mPP + 8% L	147.2	mPP + 12% L	141.6
mPP + 4% A + 2% L	174.3	mPP + 8% A + 4% L	157.9	mPP + 12% A + 6% L	145.4
mPP + 4% A + 4% L	160.0	mPP + 8% A + 8% L	142.6	mPP + 12% A + 12% L	120.1

Lower molecular weights of Licomont and copolyamide **A** as well has to be considered in comparison with higher molecular weight of mPP.

From values of apparent viscosities of melts of **mPP** + copolyamide **A** and **mPP** + Licomont **L** the statement can be evaluated that these are not much lower in comparison with apparent viscosity of non modified **mPP**. Addition of a half amount of compatibilizer Licomont into the blend of **mPP** + copolaymide **A** increases an apparent viscosity of each blend melt **mPP** + x wt.% **A** + x/2 wt.% **L** in comparison with melts containing only one component i.e. either copolyamide **A** or compatibilizer **L**. If a blend melt contains the same amount of compatibilizer as it is the amount of copolyamide the apparent viscosity basically drops. It can be state that the amount of

compatibilizer equals to the half amount of copolyamide **A** forms effective linkages between mPP and copolyamide **A** but double amount of compatibilizer Licomont is too much and its lower molecular weight is manifested clearly. Blends containing the same amount of both additives have rather lower values of apparent viscosity and the higher is the amount of both additives the lower is the apparent viscosity.

So it can be said that half amount of compatibilizer contributes to the conserving of apparent blend viscosity and they have the highest apparent melt viscosity. In the case of the blend **mPP** + 4 wt.% copolyamide **A** + 2 wt.% of Licomont the apparent melt viscosity is even higher than this for non modified mPP what is another prove of good influence of Licomont and its function as compatibilizer.

Table 3 Thermal properties of mPP, copolyamide A and Licomont L

Component	T_{m1} [°C]	ΔH_{m1} [J.g ⁻¹]	ΔS_{m1} [J.g ⁻¹ .K ⁻¹]	T_c [°C]	$-\Delta H_c$ [J.g ⁻¹]	T_{m21}, T_{m22} [°C]	ΔH_{m21} [J.g ⁻¹]	ΔH_{m22} [J.g ⁻¹]	$\Sigma \Delta H_{m2}$ [J.g ⁻¹]	ΔS_{m2} [J.g ⁻¹ .K ⁻¹]
mPP	145.8	72.6	0.1733	112.6	70.2	145.7	64.1	-	64.1	0.1530
A	192	70.8	0.1508	150.1	43.2	195.4	35.0	-	35.0	0.0747
L	148.7	35.2	0.0834	101.3	55.9	137.2; 148.7	12.8	27.0	39.8	0.0912

It seems, that lower molecular weight of copolyamide **A** and compatibilizer **L** (and its viscosity as well) does not negatively influence the apparent viscosity of blend melt and the apparent viscosity of blend melt is probably positively influenced by higher melting temperature of copolyamide **A** ($T_m=192^\circ\text{C}$) and logically with its high melt viscosity at the molding temperature equals to 200°C . Compatibility agent **Licomont** contributes as well mainly if its amount is a half of amount of copolyamide **A**.

Thermal characteristics are demonstrated in **Table 3**.

Melting temperatures of metallocene polypropylene **mPP** and **Licomont** (as modified low-molecular polypropylene) are very close. Melting temperature of the additive - copolyamide is higher about 50 K. If blend melts are prepared at 200°C this higher melting temperature could be an advantage because the melt viscosity of this component is higher and the (apparent) viscosity of blend melt does not drop too much. Melting enthalpies of **mPP** and copolyamide **A** are close and high and it means that both polymers are highly crystalline. Melting enthalpy of **Licomont** is rather lower and expresses lower crystallinity of modified polypropylene (where macromolecules of polypropylene are substituted with anhydride of carboxylic acid) and thus lower intermolecular linkages. Temperatures of crystallization all close for **mPP** and **Licomont** and higher about 40-50 K for copolyamide.

Melting temperatures of second heating are practically the same as for the first heating only for **Licomont** two crystalline modifications

appear and one modification has lower melting temperature in comparison with the primary one. Melting enthalpies of second heating are lower for **mPP** and more for copolyamide what can indicate that the cooling was too fast and the primary level of crystallinity was not reached. The same valids for **Licomont** but because its crystallization enthalpy was higher than ΔH_{m1} the melting enthalpy of second heating ΔH_{m2} is higher than ΔH_{m1} . Melting entropies as a measure of level of macromolecules organizations in the sample show different tendencies. **mPP** exhibits the best organized system with a little bit lower organization after the first heating and cooling. First heating of copolyamide **A** shows a relatively highly organized system though lower than for **mPP** but the ΔS_{m2} focus to the much lower organized macromolecular system after the cooling. Higher ΔH_{m2} value and the presence of second crystalline modification with lower T_m increase the ΔS_{m2} value of **Licomont**.

4. CONCLUSIONS

- Copolyamide KOPA 15- additive **A** with functional polar amide and imine groups and with molecular weight high enough was synthesized.
- Blends of **mPP** with 4, 8 and 12 wt. % of additive **A** - copolyamide KOPA 15 and 4, 8 and 12 wt.% of compatibilizer **Licomont** and blends of **mPP** with both components were prepared without difficulties.
- Apparent blend melt viscosities are only a little bit lower than apparent melt

- viscosity of **mPP** with exception of 4, 8 and 12 wt.% of Licomont.
- Blends with certain amount x of copolyamide **A** and $x/2$ amount of compatibilizer **L** have higher apparent melt viscosity compared with those with the x amount of compatibilizer. Higher amount of Licomont is no advantage.
 - Melting temperatures of **mPP** and Licomont are close.
 - According to melting enthalpies **mPP** and copolyamide **A** are highly and Licomont is medium crystallizable.

Acknowledgement: The support of APVV 0226-06 and VEGA 1/0406/08 is appreciated

5. REFERENCES

1. Material of Clariant GmbH: Licomont – Specialities for Plastic Processing a Licomont AR 504, Division Pigments and Additives, BU Plastic Industire, MS Processors, 86005 Augsburg, Germany, (www.clariant.com)
2. Krištofič M., Ujhelyiová A., Marcinčin A., Alexy P. and Prchal V.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 5, 2(17), 1997, 51-53
3. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A. and Prchal V.: Vlákna a textil, 4, 1, 1997, 14-17,
4. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A. and Murárová A.: J.M.S. Pure Appl. Chem., A35, (7&8), 1998, 1279-1284
5. Prchal V., Krištofič M., Lapčík L., Jr. and Havlínová B.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 5, 1(16), 1997, 48-50
6. Marcinčin A., Jurčišinová Z., Borsig E., Krištofič M. and Marcinčinová T.: Polym. Adv. Technol., 12, 2001, 461-465
7. Krištofič M., Hricová M. and Ujhelyiová A.: Macromol. Symp. 170, 2001, 291-299
8. Krištofič M. and Ujhelyiová A.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 14, 4(58), 2006, 22-24

ŠTRUKTURALIZÁCIA A FUNKCIONALIZÁCIA VLÁKNOTVORNÉHO METALOCÉNOVÉHO POLYPROPYLÉNU

Translation of abstract:

Structuralization and functionalization of fibre-forming metallocene polypropylene

Kopolyamid KOPA 15 pripravený poly(adičnokondenzačnou) reakciou z 85 % hm. ϵ -kaprolaktámu a 15 % hm. nylonovej soli ADETA (kyselina adipová + dietyléntriiamín) bol zbavený nízkomolekulových látok a použitý ako aditívum **A** pre funkciaľizáciu metalocénového polypropylénu **mPP** bez a za použitia kompatibilizátora Licomont - **L**.

Termické charakteristiky **mPP**, **A** a **L** ako i zdanlivá viskozita tavenín zmesí **mPP** iba s kopolyamidom **A**, iba s Licomontom, ako aj s oboma aditívami súčasne boli stanovené.

Zdanlivá viskozita zmesných tavenín nie je veľmi negatívne ovplyvnená a Licomont funguje ako kompatibilizátor najlepšie v množstve 50% na množstvo kopolyamidu **A**.

Entalpie tavenia ukazujú, že **mPP** a kopolyamid **A** sú vysoko a Licomont stredne kryštalický.

FIBRES BASED ON METALLOCENE POLYPROPYLENE: RHEOLOGY, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

A. Marcinčin, M. Hricová and K. Marcinčin

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

Abstract: In this paper the melt spinning of the fibre grade metallocene catalyzed isotactic polypropylene (miPP) and standard equivalent of Ziegler-Natta isotactic polypropylene (zniPP) as well as the rheological properties of PP resins and selected thermal and mechanical properties of fibres were investigated. The polypropylene fibres were spun at spinning temperatures within 190–290°C and drawn for various draw ratios. The miPP fibres exhibited higher deformability in drawing, higher tenacity and Young's modulus in comparison with their conventional-based equivalent zniPP. The DSC measurements were carried out using constant length method (CLM) at which the constant length fibres during measurement were assured. The average orientation of fibres has been evaluated by method of sonic velocity. The parameters of the thermal properties of fibres were correlated with their basic mechanical properties.

1. INTRODUCTION

Isotactic polypropylene resins had been produced from Ziegler-Natta catalysts (zniPP) for over 45 years now. The high molecular weight and broad molecular weight distribution were characteristic for resins as produced in the polymerization reactor. In the recent years these resins were treated during extrusion with peroxide compounds to obtain resins with narrow molecular weight distribution and lower molecular weight, convenient mainly for fibre spinning. This method is known as the controlled rheology process [1].

Remarkable features of metallocene isotactic polypropylene (miPP) are uniform polymers with control of molecular weight, end groups, stereo regularity and narrow molecular weight distribution without the need of secondary processing [2]. The developments in the synthesis of miPP led in the last decade to commercialization of their production mainly for films and fibres. Comparison of the selected properties of the films and fibres based on metallocene and conventional isotactic PP (zniPP) reveal the lower melting temperature, lower processing temperature, higher tensile strength and lower elongation at break [3]. Thus,

metallocene-based PP is very promising polymer for production of fibres for technical textiles. Besides, the metallocene PP fibres are often used for nonwoven textiles with higher tensile strength, lower elongation and wider range of bonding temperature [4]. The melt spinning of miPP and standard zniPP to compare processing of both kind of PP and selected properties of fibres was studied by E.B. Bond, J.E. Spruiell and others [5-11]. Besides the effect of the spinning speed on the density of fibres, crystallinity, crystalline and non-crystalline orientation functions, were investigated. The several kinds of miPP and zniPP were used in experimental works. As the spinning speed increased, the density, birefringence, tensile strength and crystalline and non-crystalline orientation functions generally increased. However, the low molecular weight both groups of PP had decreases in the orientation and tensile strength with an increase of the spinning speed. The miPP resins were found to have breaking tensile strength up to 50% higher than the zniPP resin at similar spinning speed. The mechanical properties of fibres were explained based on the nature and orientation of noncrystalline portions of the fibres.

In this paper, the spinning and selected properties of PP fibres, such as mechanical and thermal, were studied. The two kinds of the selected equivalents of commercial miPP and conventional-based zniPP were used in the experimental work. The first couple of resins was with melt flow rate (MFR) 11g/10 min and second one with MFR 25g/10 min. Besides, the miPP with MFR 30g/10 min was used. The rheological properties of resins were evaluated using capillary extrusometer. Both zniPP and miPP resins were spun at the same spinning conditions within the 190°C - 290°C. The thermal and mechanical properties of zniPP and miPP fibres are presented and correlated in the paper as well.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials used

All PP resins are produced and delivered by LyondelBasell Polyolefins Co.

- a. Ziegler-Natta isotactic polypropylene (zniPP) PP Moplen HP 561R (PP561R), MFR 25 g/10 min and PP Moplen HP 561N (PP561N), MFR 11 g/10 min.
- b. Metallocene catalyst isotactic polypropylene (miPP) PP HM Moplen 562R (PP562R), MFR 25 g/10 min, PP Moplen HM 562N (PP562N), MFR 11 g/10 min and PP Moplen HM 562S (PP562S) MFR 30 g/10 min

2.2 Melt spinning of PP fibres

The laboratory single-screw extruder D=16 mm, L/D=30 and spinneret with 13 orifices ($d=0.5$ mm) was used for melt spinning of fibre grade PP. The spinning temperature was within 190 - 290°C. Metering of the melt was 15 g/min, spinning speed 210 m/min. Fibres were drawn using laboratory drawing machine at 120°C for the scale of draw ratio up to maximum draw ratio.

2.3 Methods used

Rheological measurements: Rheological properties of PP resins were measured using capillary extrusometer Göttfert N 6967 with extruder $\phi=20$ mm at 190-290°C. The diameter of capillary was 2 mm and length was 30 mm. The Newton and Oswald de Waele laws were used for calculation of basic rheological parameters: apparent viscosity $\eta=\tau/\gamma$ and

power law exponent n ($\tau = k\cdot\gamma^n$), where τ - shear stress, γ - shear rate, η - apparent viscosity, n - power law exponent, k - coefficient.

DSC measurement: The measurements were performed using Perkin Elmer DSC 7 in the temperature range 30-200°C. The standard heating rate was 10°C/min. The measurements were carried out using constant length method (CLM) in which the fibres with constant length during measurement were assured. The constant length of the fibres was achieved through winding of fibres on a small spool, later placed in a DSC pan. The melting peak temperature T_m and melting enthalpy ΔH_m were evaluated.

Mechanical properties of the fibres: The Instron (Type 3343) was used for the measurements of the mechanical properties of fibres (according to ISO 2062:1993). Coefficients of variation of tenacity, elongation and modulus of elasticity were used as measure of internal (structural) non-uniformity of fibres. They were evaluated from 15 measurements. The initial length of fibres was 25 cm and the time of deformation was about 20 sec.

Orientation of fibres: The average factor of orientation of fibres (f_α) was evaluated by sonic velocity measurements using Dynamic Modulus Tester-PPM-5R. The factor of orientation was calculated according to the equation:

$$f_\alpha = 1 - \frac{C_n^2}{C^2} \quad (1)$$

where f_α - average factor of orientation, C - sonic velocity of oriented sample and C_n - sonic velocity of standard isotropic fibre.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Rheological properties of PP resins

The melt viscosity and deviation from the Newtonian behaviour, expressed by power law exponent n are very similar for zniPP561R and miPP562R as well as for zniPP561N and miPP562N resins (Figure 1, 2 and Table 1).

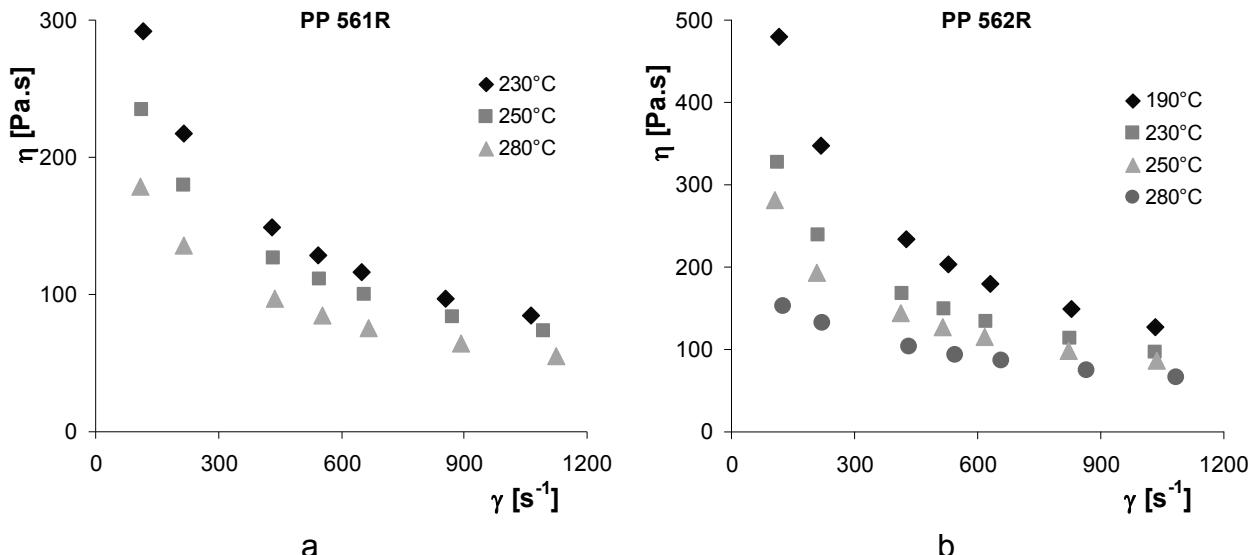


Figure 1 Dependence of dynamic viscosity η on shear rate γ for zniPP561R (a) and miPP562R (b) at various temperatures

The power law exponent gradually increases and viscosity decreases when melt temperature increases, in accordance with expectation. However, miPP562N exhibited lower deviation from the Newtonian flow in comparison with zniPP561N mainly at 280°C and moderately higher melt viscosity within measured temperatures. Similarly, the viscosity of miPP562R is higher about 10% than viscosity of zniPP561R resin. In general, the results of rheological

measurements reveal that melt viscosity of miPP is moderately higher in average in comparison with zniPP equivalent. The difference is higher for couple with lower MFR of PP. In spite of higher viscosity, miPP exhibited lower deviation from the Newtonian behaviour expressed by exponent of power law equation. The lowest deviation from the Newtonian flow from the tested polymers is characteristic mainly for miPP562S.

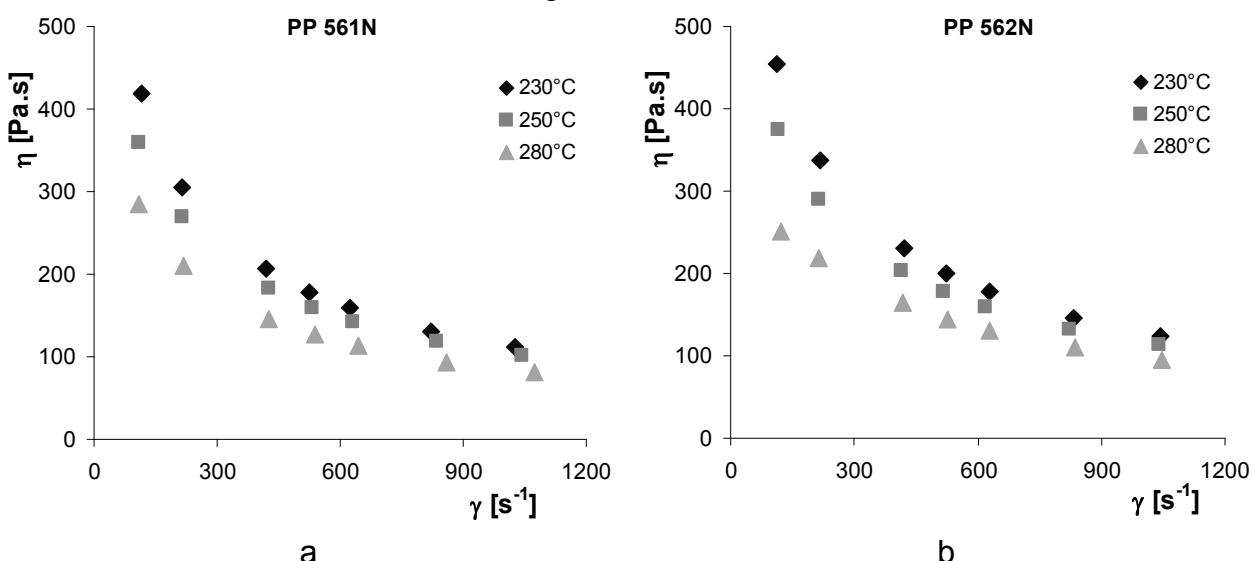


Figure 2 Dependence of dynamic viscosity η on shear rate γ for zniPP561N (a) and miPP562N (b) at various temperatures

Table 1 The power law exponent n and viscosity η for the selected shear rate γ for zniPP and miPP polymers at various temperatures

PP		n	η [Pa.s]			
			$\gamma=100$ [s $^{-1}$]	$\gamma=300$ [s $^{-1}$]	$\gamma=500$ [s $^{-1}$]	$\gamma=1000$ [s $^{-1}$]
PP 561R	230°C	0.44	327	177	133	90
	250°C	0.48	261	148	114	79
	280°C	0.50	195	112	87	61
PP 561N	230°C	0.39	476	245	180	118
	250°C	0.43	400	214	161	108
	280°C	0.44	314	171	129	87
PP 562R	190°C	0.39	550	281	205	134
	230°C	0.46	357	196	149	102
	250°C	0.49	289	165	127	89
	280°C	0.61	177	115	94	72
PP 562N	230°C	0.42	511	270	200	134
	250°C	0.45	426	234	177	121
	280°C	0.55	295	179	142	104
PP 562S	190°C	0.40	493	255	188	124
	230°C	0.52	284	168	131	94
	250°C	0.57	217	136	109	81
	280°C	0.65	146	100	83	66

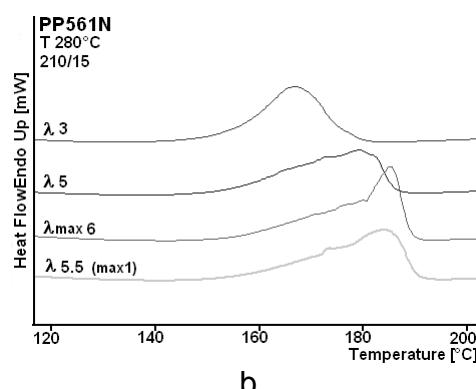
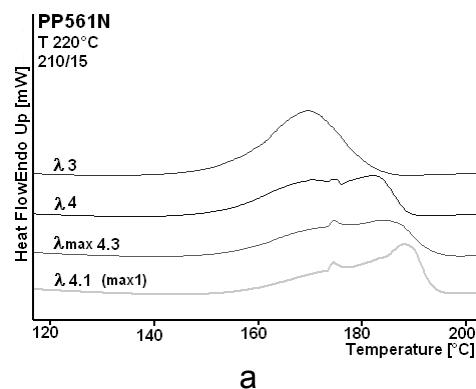
3.2 Thermal properties of PP fibres

The DSC measurements were carried out using constant length method (CLM) at which the constant length fibres during measurement were assured. The results of thermal measurements of the zniPP561N as well as for miPP562N and miPP562S are given on the Figures 3 and in the Table 2. The DSC CLM method provides thermograms with different shape for fibres of different nature, MFR and also for fibres spun at various temperatures. Besides, the peak temperature increases with draw ratio (orientation) of fibres what is important result of DSC CLM method.

The wide base and low height of the peak are characteristic for fibres spun at low temperatures and for zniPP (Figure 3a,b). At the same conditions the metallocene PP with higher MFR (miPP562S) provides thermogram with narrow base and higher height (Figure 3c). Both metallocene PP fibres spun at 280°C provide thermograms with narrow base and higher height (Figure 3e, f). Only zniPP561N fibres spun at 280°C exhibit thermograms with wide base and lower height (Figure 3d).

Both, melting temperature and melting enthalpy increase with higher draw ratio (orientation) of fibres. According to

expectation, the metallocene resins provide lower melting temperature, especially miPP562S and lower melting enthalpy in comparison with zniPP561N (Table 2).



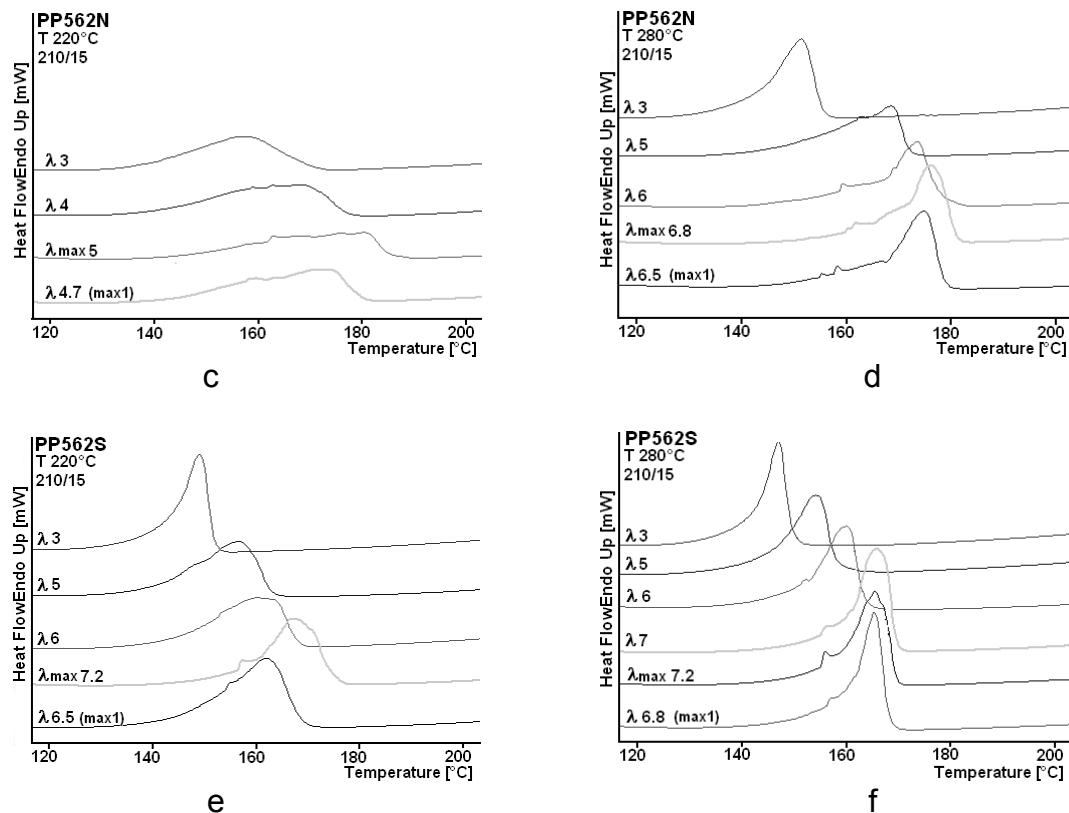


Figure 3 DSC thermograms of PP fibres: a) PP 561N, b) PP562N and c) PP562S, $T_{\text{spinning}}=220^{\circ}\text{C}$ and d) PP 561N, e) PP562N and f) PP562S, $T_{\text{spinning}}=280^{\circ}\text{C}$, metering 15 g/min, take-up 210 m/min, thermograms obtained by DSC CLM method.

Table 2 The peak melting point T_m and melting enthalpy ΔH_m for PP fibres spun at 250°C and 280°C, metering 15 g/min, spinning speed 210 m/min, drawing temperature $T=120^{\circ}\text{C}$ for various draw ratio λ , obtained using DSC CLM method.

PP	Spinning temperature 250°C			Spinning temperature 280°C		
	draw ratio λ	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	draw ratio λ	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PP 561N	3	168.2	86.3	3	167.3	80.8
	5	184.6	88.6	5	179.2	85.3
	5.3	187.0	88.6	5.5	183.8	93.0
	5.5	187.3	92.7	6	185.2	91.7
PP 562N	3	153.8	67.2	3	151.3	68.2
	5	169.2	76.5	5	168.5	77.8
	5.8	174.5	77.4	6	173.5	77.4
	6	175.2	78.4	6.8	176.0	84.2
PP 562S	3	148.8	69.8	3	147.0	61.0
	5	153.6	74.5	5	154.2	76.7
	6	162.8	81.6	6	159.8	78.9
	7	162.5	83.4	7	165.6	86.9
	7.2	167.0	85.9	6.8	165.3	83.1
	7.5	169.2	85.4	7.2	165.5	86.2

3.3 Mechanical properties of PP fibres and orientation

The standard mechanical properties of the PP fibres spun at 250°C, in dependence on draw ratio in drawing process, are given in the Table 3 and Table 4.

Table 3 Tenacity T, elongation E, Young's modulus YM, their variations coefficients CV and sonic average factor of orientation f_α for PP561N, PP562N and PP562S fibres spun at 250°C in dependence on draw ratio λ in drawing process.

PP	λ	T_t [tex]	T [cN/tex]	CV_T [%]	E [%]	CV_E [%]	YM [N/tex]	CV_{YM} [%]	f_α
PP561N	2	33.6	18.6	11.1	202.7	20.0	1.12	15.3	0.43
	3	22.9	30.6	13.0	111.1	15.3	2.12	10.0	0.58
	4	18.0	44.9	7.3	44.7	51.4	5.05	8.3	0.69
	5	14.9	50.2	5.1	31.8	21.2	5.72	5.5	0.80
	λ_{max} 5.5	14.1	49.6	8.3	20.5	8.4	6.63	5.8	0.77
PP562N	2	33.0	18.1	7.1	292.3	34.2	1.16	11.3	0.34
	3	22.8	24.4	6.7	110.3	16.6	1.84	13.0	0.49
	4	18.1	29.7	5.6	60.5	17.1	3.29	6.6	0.64
	5	14.6	39.7	9.1	31.5	25.8	4.85	11.5	0.71
	λ_{max} 6.0	12.0	58.8	5.4	22.0	10.5	7.64	6.6	0.79
PP562S	2	32.8	15.5	5.9	336.9	26.2	1.03	8.3	0.2
	3	22.3	18.7	8.7	141.0	12.5	1.57	8.3	0.41
	4	17.3	24.2	7.5	79.2	13.3	2.87	5.3	0.54
	5	13.5	34.1	7.1	50.6	23.2	4.58	5.8	0.69
	6	11.4	45.2	3.6	31.5	20.0	6.16	3.4	0.75
	7	9.9	53.6	7.0	21.2	13.6	7.53	8.7	0.79
	λ_{max} 7.5	9.4	57.4	7.1	17.8	8.1	7.86	7.0	0.79

Table 4 Tenacity T, elongation E, Young's modulus YM, their variations coefficients CV and sonic average factor of orientation f_α for PP561R and PP562R fibres spun at 250°C in dependence on draw ratio λ in drawing process.

PP	λ	T_d [tex]	T [cN/tex]	CV_T [%]	E [%]	CV_E [%]	YM [N/tex]	CV_{YM} [%]	f_α
PP561R	2	31.7	17.0	5.4	267.9	16.1	1.26	8.6	0.25
	3	22.1	22.4	6.7	141.3	15.5	1.83	20.5	0.45
	4	16.5	30.7	4.7	82.8	6.4	3.44	7.3	0.64
	5	13.3	42.0	5.7	43.2	19.4	5.40	6.3	0.72
	6	11.5	49.0	6.4	27.0	11.1	6.93	7.1	0.78
	7	10.0	63.1	6.6	20.1	7.6	8.15	8.6	0.83
	λ_{max} 7.2	9.7	68.7	5.7	19.3	7.7	8.60	7.0	0.81
PP562R	2	31.7	15.01	5.8	302.4	14.0	1.13	8.0	0.27
	3	21.4	22.3	6.1	147.0	20.8	1.72	6.9	0.50
	4	16.7	27.1	7.9	82.1	5.9	2.77	7.7	0.59
	5	13.4	35.7	4.2	42.8	16.3	4.48	5.1	0.67
	6	11.4	44.9	5.6	26.2	9.0	6.17	5.9	0.76
	7	9.9	56.4	3.2	21.3	6.6	7.22	7.5	0.79
	λ_{max} 7.2	9.7	54.7	10.2	18.4	10.3	7.74	10.4	0.81

The tenacity of both groups, zniPP and miPP, is presented on the Figure 4. The spinning temperature is optimal for zniPP561R resin which provides the highest tenacity and Young's modulus of fibres drawn on maximum draw ratio. Besides, the variation coefficients of tenacity and elongation of these fibres indicate their high geometrical and structural uniformity. The less convenient this spinning temperature is for miPP562R, miPP562S, miPP562N and

particularly for zniPP561N. The last mentioned resin provides the lowest tenacity and Young's modulus as well as uniformity of fibres (Table 3).

The dependences on the Figure 4 give the information regarding the effect of drawing on tenacity of conventional and metallocene PP fibres spun at various spinning temperatures within 190 - 290°C. The negative effect of the low spinning temperature (190-220°C) on tenacity of

fibres was found for zniPP561N and zniPP561R. The less sensitive resins to low spinning temperature were miPP562R and miPP562N. The spinning temperature 220°C without any negative effect on tenacity of fibres was found for miPP562S (Figure 4e). The high tenacity of fibres based on all investigated resins was obtained at high spinning temperature (280-290°C).

To compare the mechanical properties of zniPP and miPP spun within the spinning temperatures of 190-290°C and drawn at the same conditions, the tenacity and Young's modulus of the fibres were calculated and

extrapolated for constant elongation E = 20% (Table 5) and for E = 35% (Table 6). The results reveal that the highest tenacity and Young's modulus of fibres for elongation of 20% were obtained for zniPP561R and miPP562N, both spun at 250°C. The fibres are suitable for technical (industrial) textiles. The highest tenacity and Young's modulus of fibres for elongation of 35% were found for zniPP561N, spun at 250°C and 280°C and for miPP562N, spun at 280°C. The fibres are suitable for common textiles when higher tenacity and elastic modulus are required.

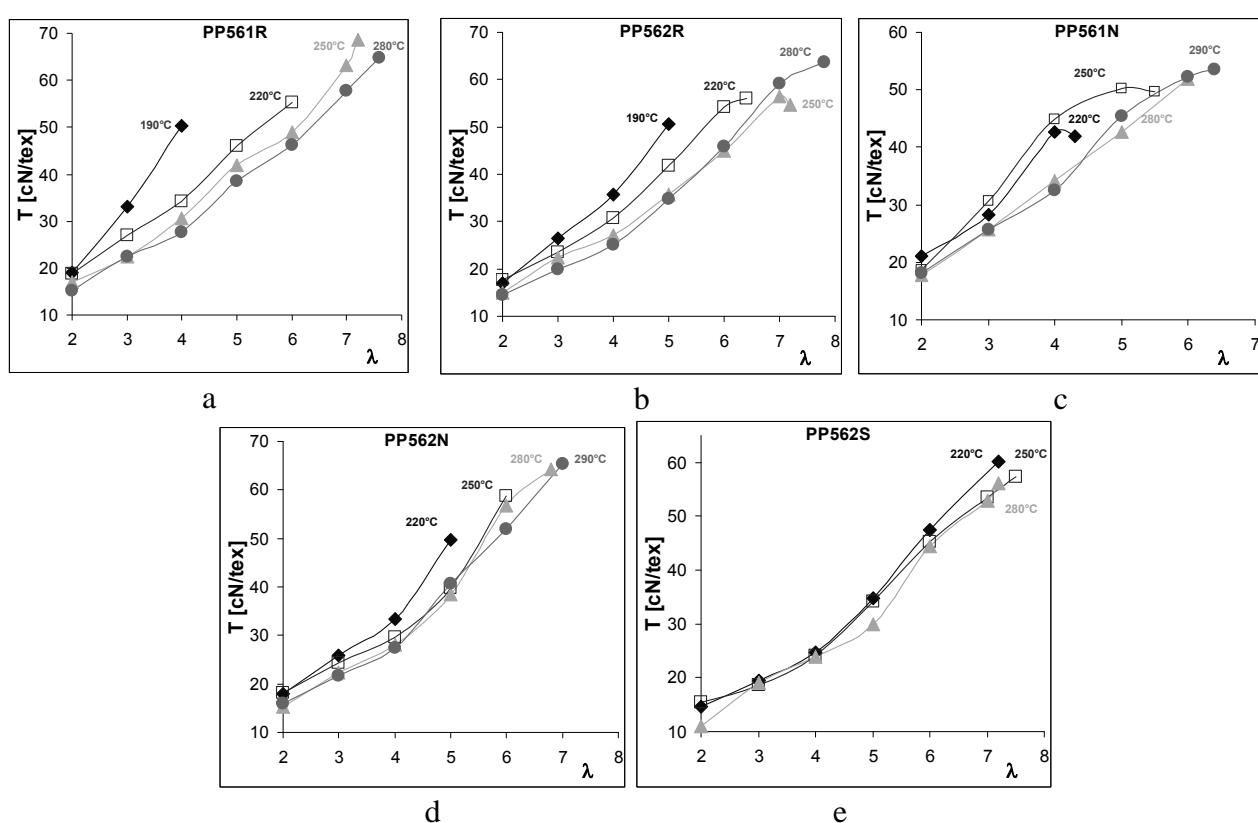


Figure 4 Dependence of the tenacity T on draw ratio λ for PP fibres spun at various spinning temperature: a. PP561R, b. PP562R, c. PP561N, d. PP562N, e. PP562S

Table 5 Tenacity T and Young's modulus YM for zniPP and miPP fibres spun within the temperatures 190-290°C for constant elongation of fibres E = 20%

sample	190°C		220°C		250°C		280°C		290°C	
	T [cN/tex]	YM [N/tex]								
E 20%	PP561R	50.2	5.50	54.0	6.88	63.1	8.15	58.4	7.98	-
	PP562R	51.5*	6.05*	54.0*	7.50*	56.8	7.46	54.1	7.56	-
	PP561N	-	-	42.0*	4.90*	50.0*	6.60*	53.2*	7.55*	55.9*
	PP562N	-	-	56.0*	6.50*	63.0*	8.05*	59.3	7.46	55.9
	PP562S	-	-	57.6	8.10	54.5	7.66	50.5	7.87	-

* extrapolated values

Table 6 Tenacity T and Young's modulus YM for zniPP and miPP fibres spun within the temperatures 190-290°C for constant elongation of fibres E = 35%

sample	190°C		220°C		250°C		280°C		290°C	
	T [cN/tex]	YM [N/tex]								
E 35%	PP561R	44.4	3.96	34.5	4.02	44.7	6.04	43.1	6.16	-
	PP562R	38.5	3.89	46.5	5.82	38.8	5.10	38.0	5.07	-
	PP561N	-	-	41.2	4.39	48.8	5.52	45.3	5.76	47.2
	PP562N	-	-	41.9	4.88	37.5	4.50	44.0	5.48	42.8
	PP562S	-	-	43.4	5.82	42.9	5.84	34.4	4.86	-

3.4 Correlation of the mechanical and thermal properties of PP fibres

Correlations of the tenacity and Young's modulus of fibres spun at 250°C on their melting (peak) temperature and melting enthalpy are on the Figure 5. The same correlations for tenacity and melting temperature for fibres spun within the 190-290°C are on the Figure 6. The correlations reveal that there is unambiguous straight line dependence between tenacity and melting (peak) temperature as well as between Young's modulus and melting (peak) temperature of fibres, obtained by DSC CLM

method. These dependences were found for all fibres based on zniPP and miPP resins, spun within the temperatures 190-290°C. The similar dependences but not such clear were obtained for tensile properties and melting enthalpy of fibres. In the any case the melting (peak) temperatures of oriented PP fibres, obtained by DSC CLM method provide important information regarding the average orientation of fibres. Further analysis can give an answer on correlation of this melting temperature values with molecular orientation of fibres.

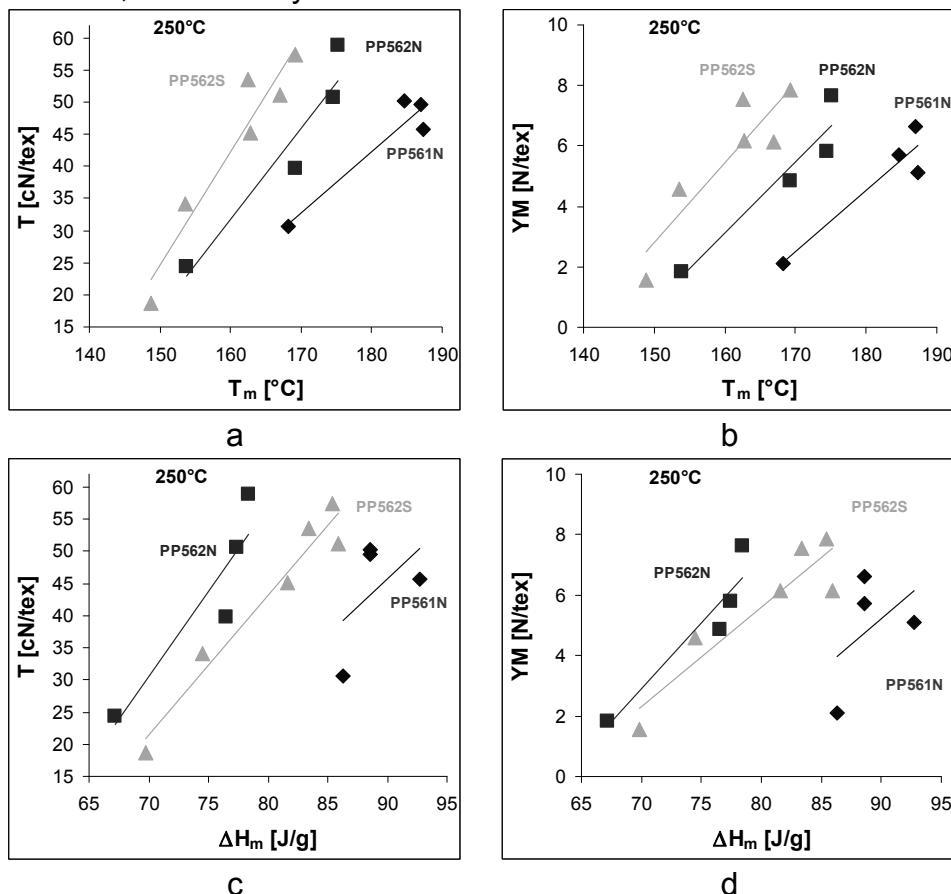


Figure 5 Dependence of tenacity T and Young's modulus YM on melting (peak) temperature T_m (a, b) and melting enthalpy ΔH_m (c, d) of PP fibres spun at 250°C

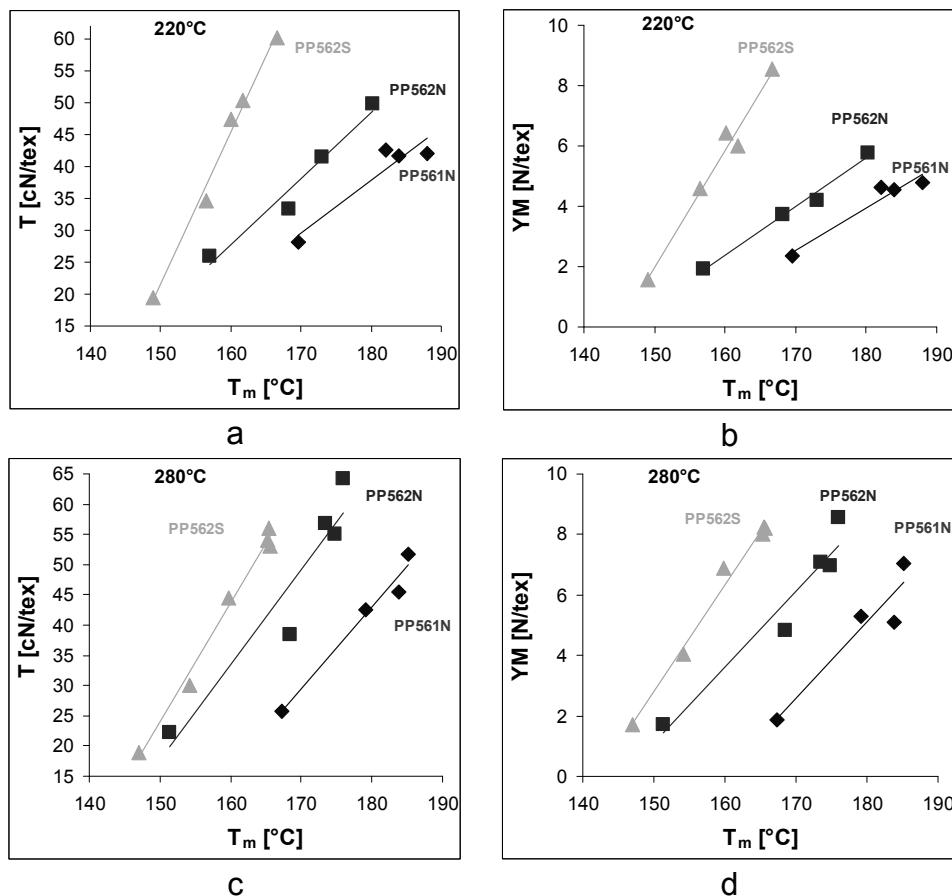


Figure 6 Dependence of tenacity T and Young's modulus YM on melting (peak) temperature T_m of PP fibres spun at 220° C (a, b) and 280° C (c, d). The multifilaments were drawn at draw ratio 2-7.

4. CONCLUSIONS

In the experimental work, the processing of two groups of the fibre grade polypropylene, miPP and zniPP was evaluated, using rheological measurement of the melt, spinning within the temperatures 190° C- 290° C and evaluation of the thermal and mechanical properties of fibres. The following points of conclusion can be drawn:

- The melt viscosity of miPP is moderately higher in average in comparison with zniPP equivalent. In spite of higher viscosity, miPP exhibited lower deviation from the Newtonian behaviour.
- The DSC CLM method provides thermograms with different shape for fibres of different nature, MFR and also for fibres spun at various temperatures. Besides, the peak temperature increases with draw ratio (orientation) of fibres.
- Based on experimental results, from the point of view of mechanical properties of miPP fibres and their zniPP equivalents

there is not possible to prefer unambiguously conventional or metallocene PP.

- The unambiguous straight-line dependences between tenacity and melting (peak) temperature as well as between Young's modulus and melting (peak) temperature of miPP and zniPP fibres, obtained by DSC CLM method, were found.
- The most flexible PP from the point of processing, regarding the spinning temperature, drawability and uniformity of the mechanical and thermal properties of fibres was found the miPP562S polymer.

Acknowledgements

Experimental work was supported by grant of Slovak Grant Agency: APVV 0226-06

5. REFERENCES

1. Hammerschmid K., Gahleitner M.: Controlled rheology polypropylene;

- Polypropylene, An A-Z Reference; J.Karger-Kocsis Ed., 1999, 95-103
2. Steinkamp R.A, Grail T.J.: US Pat. 3 862 265, 1975
 3. Mülhaupt R.: Metallocene catalysts and tailor-made polyolefins; Polypropylene, An A-Z Reference; J.Karger-Kocsis Ed., 1999, 454-475
 4. Bhat G.S., Nanjundappa R., Kotra R.: Development of structure and properties during spunbonding of propylene polymers; Thermochimica Acta 392-393, 2002, 323-328
 5. Kloos F.: Proceedings of the 4th Int. Conf. Polypropylene fibres and Textiles, Nottingham, U.K., 1987
 6. Misra S., Lu F.M., Spruiell J.E., Richeson G.C.: Influence of molecular weight distribution on the structure and properties of melt-spun polypropylene filaments; J. Appl. Polym. Sci. 56, 1995, 1761-1779
 7. Andreasen E., Myhre O. J., Hinrichsen E.L., Gronstad K.: Melting behavior of polypropylene fibers studied by differential scanning calorimetry; J Appl. Polym Sci. 57, 1995, 1075-1084
 8. Sundell T., Fagerholm H., Crozier H.: Isotacticity determination of polypropylene using FT-Raman spectroscopy; Polymer 37, No 15, 1996, 3227-3231
 9. Spruiell J.E., Lu F.M., Ding Z., Richeson G.C.: The influence of isotacticity, ethylene comonomer content, and nucleating agent additions on the structure and properties of melt-spun isotactic polypropylene filaments; J. Appl. Polym. Sci. 62, 1996, 1965-1975
 10. Bond E.B., Spruiell J.E.: In Proceedings ANTEC1997
 11. Bond E.B., Spruiell J.E.: Melt spinning of metallocene catalyzed polypropylenes. II. As-spun filament structure and properties; J. Appl. Polym. Sci. 82, 2001, 3237-3247

VLÁKNA NA BÁZE METALOCÉNOVÉHO POLYPROPYLÉNU: REOLÓGIA, MECHANICKÉ A TERMICKÉ VLASTNOSTI

Translation of article

Fibres based on metallocene polypropylene: rheology, mechanical and thermal properties

V tomto príspevku sa skúmala spracovateľnosť vlákien na báze izotaktického metalocénového polypropylénu (miPP) a jeho štandardného ekvivalentu izotaktického Ziegler-Nattového polypropylénu (zniPP), reologické vlastnosti týchto polymérov a tiež vybrané mechanické a termické vlastnosti vlákien.

Polypropylénové vlákna boli pripravené v laboratórnych podmienkach pri teplote zvlákňovania v rozmedzí 190-290°C a dlžené na rôzne dlžiace pomery.

Vlákna na báze miPP vykazujú vyššiu deformovateľnosť pri dlžení, vyššiu pevnosť a Youngov modul v porovnaní s vláknami na báze zniPP. Termické vlastnosti vlákien sa stanovili pomocou DSC metódou konštantnej dĺžky (CLM), pri ktorej je zabezpečená konštantná dĺžka vlákna počas celého merania. Priemerná orientácia vlákien sa stanovila metódou rýchlosťi zvuku. Parametre termických vlastností vlákien boli korelované so základnými mechanickými vlastnosťami vlákien.

COPOLYAMIDES AS ADDITIVES FOR POLYAMIDE FIBERS

J. Ryba, A. Ujhelyiová, M. Krištofič and I. Vassová

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

Abstract: The main task of this work was the preparation of ternary copolyamides on the base of ϵ -caprolactam, CL, with suitable comonomers which containing atom of nitrogen in their molecules and evaluation of their properties. Five-level two-factor experiment for the preparation of copolyamides from ϵ -caprolactam, and nylon salts consisting of adipic acid and diethylenetriamine, ADETA, and of adipic acid and hexamethylenediamine, AH, were used. Two of synthesized ternary copolyamides were chosen as additives for fibre-forming PA 6. Content of low molecular compound, LMC, was determined by gravimetric analysis and molecular weight expressed by relative viscosity, η_r , was defined by capillary viscosimetry.

PA 6 fibers modified with these two copolyamides were prepared and the influence of modifiers on the water vapour sorption, orientation factor, mechanical and electrostatic properties was followed.

1. INTRODUCTION

Polyamide fibers (PA) have several suitable properties, which predestinate them for using in the textile industry. In the opposite, in some properties for example electrostatic and sorption they do not reach the level of natural fibers. The improvement of these properties can be reached by chemical or physical modification of PA fibers [1].

Polyamide fibers have very good mechanical properties, smooth surface, low sorption of water vapour and tendency to cumulate the electrostatic charge. These negative properties can be partially or completely removed by modification and fibers with specific properties can be obtained [2].

Polyamides as a fiber-forming polymers are by widely used mainly in textile applications (aliphatic polyamides), but also in technical areas (aromatic polyamides). Preparation of new polymers for special application is very expensive and time-consuming process. Very useful alternative is the preparation of copolymers with modified properties or the preparation of polymers and copolymers blends. Main task for commercially produced copolyamides and also for new developed copolyamides and their blends is to save good properties, like weather stability, prolong life-cycle of final properties and

improve their useful properties [3]. Polyamide fibers are used mainly in production of carpet, decorative and technical textile. In 1990 the worldwide production of PA6 was 3.5×10^6 t and in 2005 it was estimated 4.55×10^6 t [4].

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials

For preparation of ternary copolyamides were used:

- Polyamide 6 supplied by Nylstar, Humenné, Slovakia (PA 6)
- ϵ -caprolactam supplied by Nylstar, Humenné, Slovakia (CL)
- Nylon salt formed by reaction of adipic acid and diethylenetriamin (ADETA)
- AH salt formed by reaction of adipic acid and hexamethylenediamin supplied by BASF, Ludvigshafen, Germany

2.2 Preparation of copolyamides

Samples of copolyamides were prepared by poly(addition-condensation) reaction in melt with inert nitrogen atmosphere. Blend of powdered CL, ADETA and AH salt was heated in apparatus. With increasing of temperature the salts were melted and homogenized in liquid state. Time of reaction was 5 hours at $270 \pm 2^\circ\text{C}$. During the

reactions water was formed as by-product. Reaction water was continually distilled off to prevent backward hydrolysis of the formed copolymer. In Table 1 mass composition of prepared copolyamides is shown.

Table 1 Composition of reaction blend

Sample	Amount of comonomer [wt.%]		
	AH	ADETA	CL
1	9.40	6.66	83.94
2	14.21	1.85	83.94
3	27.09	19.19	53.73
4	40.95	5.32	53.73
5	3.45	31.03	65.52
6	39.65	4.41	55.94
7	4.10	0.90	95.00
8	41.00	9.00	50.00
9	28.27	6.21	65.52
10	28.27	6.21	65.52
11	28.27	6.21	65.52
12	28.27	6.21	65.52
13	28.27	6.21	65.52

At the end of polyreaction the melt of copolyamide was poured onto the metallic plate and after cooling a ribbon was cut into chips. By following extraction low molecular compounds, LMC, were removed with hot distilled water (2 x 2hours). After extraction chips were dried in oven at the temperature 105°C for 3 hours.

Value of the relative viscosity ($\eta_r = t/t_0$) was obtained by capillary viscosimetry (0.5 g of extracted copolyamide in 100 ml 96% H₂SO₄).

2.3 Preparation of modified PA 6 fibers

According to Table 1 for preparation of the fibers sample 4 (KOPA 4) and sample 6 (KOPA 6) were chosen. Despite the fact that both copolyamides have close compositions KOPA 6 has a very low amount of LMC what really assures to omit their extraction.

Blends of PA 6 chips with 5%, 10%, 20% and 30 wt.% of each copolyamide were prepared and they were moulded by single screw extruder GÖTTFERT (Germany) at the 50rpm. The temperatures of three heating zones were T₁=T₂=T₃=250°C. Blends and homopolymer of PA 6 were spun on the experimental spinning line at the above mentioned temperature. Fibers with (SP) and without (BP) lubricant were prepared.

After the spinning fibers were drawn at the temperature 110°C. Fibers without lubricant were drawn to the drawing ratio $\lambda = 2$. Fibers with lubricant were drawn to the drawing ratio $\lambda = 3, 4$ and 5. Fibers without lubricant were used for electrostatic properties measurement; lubricated ones were used for evaluation of water vapour sorption, orientation factor and mechanical properties.

3. RESULTS

3.1 Determination of low molecular compound and relative viscosity

In Table 2 values of LMC content as the time of polyreaction dependence are shown.

Table 2 Time dependence of LMC

t[h] Sample	Content of low molecular compound [wt.%]					
	1/2	1	2	3	4	5
1	18.04	13.15	10.59	10.04	9.12	8.30
2	15.01	12.02	9.28	8.61	8.19	7.97
3	25.40	24.60	20.52	19.32	18.57	17.63
4	11.44	8.77	7.60	6.52	6.05	5.27
5	40.58	34.29	33.34	31.62	31.50	30.71
6	12.77	3.65	2.75	1.32	1.03	0.61
7	50.02	35.22	28.95	20.82	18.74	15.59
8	16.79	10.62	9.00	7.90	7.49	7.08
9	16.58	9.40	4.68	3.87	3.71	2.67
10	16.34	9.49	5.12	4.27	3.32	2.90
11	27.63	11.35	7.69	6.58	6.13	3.66
12	25.88	10.83	7.37	6.26	5.65	3.63
13	20.18	11.44	7.40	6.44	5.49	3.17

In Table 3 values of relative viscosity for copolyamides as the time of polyreaction dependence are shown.

Table 3 Time dependence of relative viscosity

t[h] Sample	Relative viscosity η_{rel}					
	1/2	1	2	3	4	5
1	1.22	1.32	1.54	1.54	1.50	1.47
2	1.29	1.44	1.58	1.67	1.58	1.46
3	1.21	1.26	1.30	1.53	1.45	1.30
4	1.24	1.35	1.45	1.56	1.55	1.42
5	1.21	1.24	1.27	1.43	1.43	1.24
6	1.32	1.47	1.54	1.57	1.50	1.43
7	1.18	1.34	1.48	1.66	1.57	1.55
8	1.26	1.31	1.38	1.58	1.53	1.31
9	1.26	1.39	1.44	1.64	1.53	1.44
10	1.29	1.40	1.42	1.60	1.54	1.46
11	1.26	1.43	1.44	1.53	1.54	1.49
12	1.30	1.44	1.44	1.55	1.51	1.51
13	1.31	1.42	1.43	1.60	1.54	1.47

For all samples the content of LMC decreases with time of polyreaction. Most rapidly indeed for samples with weight ratio of nylon salts AH and ADETA approximately 9:1. Influence of functional comonomers AH and ADETA is obvious. If simultaneously the content of nylon salt AH increases and the content of nylon salt ADETA decreases subsequently the value of relative viscosity increases and the content of LMC decreases. Relative viscosity dependence shows the maximum at the time of polyreaction $t = 3$ h. Long-term of polyreaction has not influence on the molecular weight of copolyamides.

3.2 Determination of water vapour sorption and fineness of fibers

In Table 4 values of water vapour sorption and fineness of fibers modified with both types of copolyamides KOPA 4 and KOPA 6 are shown.

Table 4 Water vapour sorption and fineness of modified PA 6 fibers

	Content of water vapour [wt.%]			Fineness of fibers [dtex]		
	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$
PA 6	4.2	4.0	3.9	325	230	200
5% KOPA 4	4.2	4.0	3.9	340	250	200
10% KOPA 4	4.2	4.0	3.9	345	260	195
20% KOPA 4	4.2	4.0	3.9	320	255	225
30% KOPA 4	4.2	4.0	3.8	350	250	225
5% KOPA 6	4.1	3.8	3.8	355	250	230
10% KOPA 6	4.1	3.9	3.8	335	240	220
20% KOPA 6	4.1	3.9	3.7	365	255	215
30% KOPA 6	4.1	3.9	3.8	345	240	205

Modifiers almost have not influence on the values of water vapour sorption of modified PA 6 fibers considering their increasing weight ratio in blend. With increased drawing ratio the content of water vapour sorption as well as the fineness of fibers decrease. This is generally observed phenomenon.

3.3 Determination of tensile strength and elongation at break

Values of tensile strength and elongation at break were determined by apparatus Instron model 3343 and they are shown in Table 5. Tensile strength of modified PA 6 fibers increases with increasing drawing ratio.

Elongation at break exhibits the opposite dependence.

Table 5 Tensile strength and elongation at break of modified fibers

	Tensile strength [cN/dtex]			Elongation at break [%]		
	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$
PA 6	2.8	5.6	6.6	74.4	22.1	8.6
5% KOPA 4	2.7	4.8	6.6	70.8	24.5	11.2
10% KOPA 4	2.6	4.6	6.4	73.4	23.2	12.2
20% KOPA 4	2.6	4.6	5.5	67.9	26.5	16.2
30% KOPA 4	2.1	4.0	5.4	84.1	26.4	13.7
5% KOPA 6	2.5	4.6	6.5	76.4	24.1	12.3
10% KOPA 6	2.7	4.8	6.4	73.7	26.7	11.0
20% KOPA 6	2.5	4.3	5.8	74.4	26.4	12.2
30% KOPA 6	2.4	4.4	5.8	75.1	25.3	12.5

Tensile strength of fibers modified with both types of copolyamides decreases with higher amount of copolyamide and they are always lower than the tensile strength of non modified PA 6 fibers. Elongation at break exhibits the little higher values.

3.4 Determination of speed of sound and orientation factor

Speed of sound was measured by apparatus Dynamic Modulus Tester-PPM-5R. From values of speed of sound the values of orientation factor were calculated. Both values are shown in Table 6.

Table 6 Speed of sound and orientation factor of modified PA 6 fibers

	Speed of sound C [km.s ⁻¹]			Orientation factor f		
	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$	$\lambda = 3$	$\lambda = 4$	$\lambda = 5$
PA 6	2.01	2.35	2.48	0.61	0.72	0.73
5% KOPA 4	1.95	2.24	2.43	0.59	0.69	0.72
10% KOPA 4	1.92	2.32	2.36	0.58	0.71	0.72
20% KOPA 4	1.89	2.18	2.36	0.56	0.67	0.72
30% KOPA 4	1.87	2.15	2.22	0.55	0.66	0.68
5% KOPA 6	1.89	2.23	2.37	0.56	0.69	0.72
10% KOPA 6	1.91	2.23	2.31	0.57	0.69	0.71
20% KOPA 6	1.84	2.20	2.27	0.54	0.68	0.70
30% KOPA 6	1.81	2.12	2.25	0.52	0.65	0.69

Orientation factor increases with drawing ratio for both types of copolyamides. For equal drawing ratio increasing content of copolyamide in the blend fibers, causes the decrease of orientation factor.

3.5 Determination of electrostatic properties

The non-lubricated fibers were rolled up on metal frame (about 10×12 cm) mechanically to a uniform surface and the frame with the fibre thus arranged was fixed to a STAT-CHARGE FD 28 table. The fibre's surface was charged to the maximum potential U_{\max} by friction of the slider moving on it. After the potential reached the maximum, its drop was continuously recorded until the charge achieved zero potential.

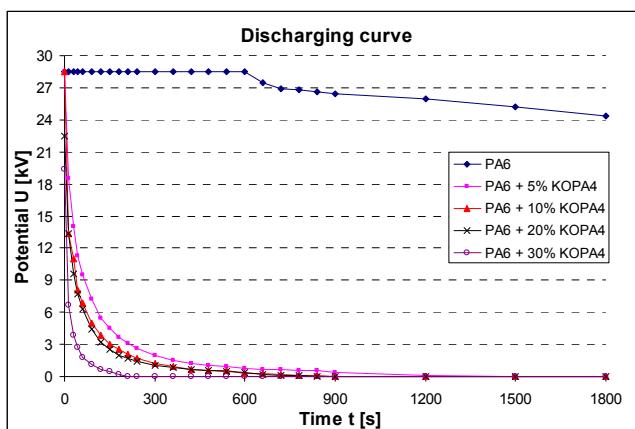


Figure 1 Discharging curve of PA 6 fibers and PA 6 fibers modified with KOPA 4

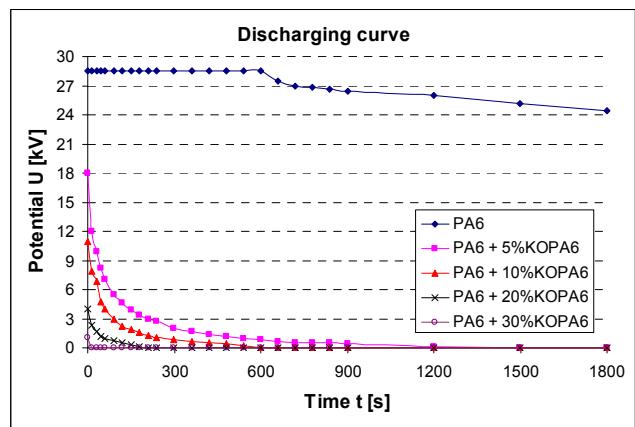


Figure 2 Discharging curve of PA 6 fibers and PA 6 fibers modified with KOPA 6

From Figures 1 and 2 result these conclusions:

- Both types of copolyamides have positive influence on maximal potential and discharging of fibers as well.
- With increasing content of modifiers in the blend fibers the values of maximal potential decrease.

- Discharging in the time is faster when the amount of copolyamides is higher. Even at the very low content of copolyamides equal to 5 wt.% discharging is very fast. Copolyamide KOPA 6 is more effective.

4. CONCLUSION

Copolyamides based on ϵ -CL and nylon salts ADETA and AH are good compatible with homopolyamide PA 6 thanks to similarity of their chemical structure. This fact was proved indirectly by preparation of modified PA 6 fibers which was without problems even at higher content of copolymers (20 – 30 wt.%). Sorption of water vapour of modified fibers is slightly lower in comparison with non modified PA 6 fibers. Tensile strength decreases with higher content of both copolyamides. Elongation at break is influenced only negligibly. Both prepared copolyamides have positive influence to electrostatic properties: considerable decrease of maximal potential and fast discharging. Both of these properties are directly proportional to higher content of copolyamides in blended PA 6 fibers.

These properties give an assumption that copolyamides with these compositions will be useful as effective additives for fibre-forming PA 6.

Acknowledgement: This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No. APVV-20-011404 and VEGA 1/4456/07.

5. REFERENCES

1. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A., Murárová A.: Modification of PA 6 Fibers with Alkaline Copolyamides, Chemical Papers, Vol. 54, No. 1, 2000, 53-58
2. Marcinčin. A.: Procesy prípravy syntetických vláken, SVŠT, Bratislava, 1989, 5
3. Krištofič M., Alexy P., Karabcová N.: Optimisation of Properties of Ternary Copolyamides Based on ϵ -Caprolactam,

- Fibres & Textiles in Eastern Europe, Vol.
12, No. 2, 2004, 46
4. Mark F., Bikales M.N., Overberger G.Ch.
Menges G.: Concise Encyclopedia of

Polymere Science and Engineering, New
York, Chichester, Brisbane, Toronto,
Singapore, 1990, 12

KOPOLYAMIDY AKO ADITÍVA PRE POLYAMIDOVÉ VLÁKNA

Translation of abstract:
Copolyamides as additives for polyamide fibers

Cieľom tejto práce bolo pripraviť ternárne kopolyamidy na báze ϵ -kaprolaktámu s vhodnými komonomérmi, ktoré obsahujú v molekule atóm dusíka a zhodnotiť ich vlastnosti. Na prípravu 13 vzoriek kopolyamidov pozostávajúcich z ϵ -kaprolaktámu a nylonových solí kyseliny adipovej a dietyléntriámínu (ADETA) a kyseliny adipovej a hexametylénídiamínu (AH) bol použitý päťúrovňový dvojfaktorový experiment.

Dva zo zosyntetizovaných kopolyamidov boli vybraté ako aditíva pre vláknotvorný PA 6 a gravimetrickou analýzou bol zistený obsah nízkomolekív látok (LMC). Molová hmotnosť vyjadrená relatívou viskozitou, η_r , bola definovaná kapilárnom viskozimetriou.

Boli pripravené PA 6 vlákna modifikované vybranými kopolyamidmi a bol sledovaný vplyv kopolyamidov na sorpciu vlhkosti, faktor orientácie, mechanické a elektrostatické vlastnosti PA 6 vláknien.

Bolo zistené, že:

- príprava modifikovaných PA 6 vláknien je bezproblémová aj pri vyššom obsahu kopolymérov 20-30% hm.,
- sorpcia vzdušnej vlhkosti je pri modifikovaných vláknach o niečo nižšia v porovnaní s nemodifikovanými PA 6 vláknami,
- pevnosť v ťahu klesá s vyšším obsahom oboch kopolyamidov,
- elektrostatické vlastnosti vykazujú značný pokles hodnoty maximálneho potenciálu a rýchle vybíjanie modifikovaných PA 6 vláknien. Obe tieto vlastnosti sú priamo úmerné vyššiemu obsahu kopolyamidov v zmesných PA 6 vláknach.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYESTER FIBERS FROM DMT AND TEREPHTHALIC ACID FOR RUBBER INDUSTRY

M. Jambrich¹, J. Rosa², O. Jačanin², K. Ščasníková¹ and M. Bečaverová¹

¹Faculty of Industrial Technologies, TnU AD, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov

²SLOVKORD s.r.o, Továrenská 532, 905 01 Senica

Abstract The work is aimed at preparation and evaluation of structure and basic utility properties of high-modulus, low-shrinkage polyester (PES) technical fibers prepared from different initial raw materials, dimethyl terephthalate (DMT) and terephthalic acid (PTA), produced by continuous spin-draw process. The evaluation of polyethylene terephthalate (PET) technical fibers was centered on physical-mechanical properties and on supramolecular, morphological, and macromorphological structure parameters. The results of the comparison of properties and structure of fibers have confirmed that fibers made from terephthalic acid represent a more favorable type of technical polyester fibers.

Key words: polyester, technical fibers, high modulus, low shrinkage fibers, polyethylene terephthalate, DMT, terephthalic acid, continuous spin-draw process, structure of fibers.

1. INTRODUCTION

High-tenacity polyester fibers have been marketed since the 1960s and have become the dominant construction material for various technical applications. PES technical fibers include conventional high-tenacity types (HT), as well as high-modulus low-shrinkage types (HMLS).

HMLS fibers have higher dimensional stability and are preferentially used for the production of tires. The development of HMLS fibers was influenced mostly by increased requirements of the rubber industry. Main suppliers of PES fibers include global corporations, such as AKZO (now ACORDIS) KoSa (former Hoechst Celanese), Honeywell (as a part of General Electric) and Kordtrade [1].

Polyester technical fibers are used in a wide range of applications in automotive and rubber

industry and for the production of various composite construction materials. Today's advanced technologies of preparation importantly increase the level of usage of PES technical fibers [2-4, 7].

In the future, the automotive industry, as well as other sectors will need to develop newer fibrous materials with better utility properties. Today, the world production of PES cord is more than 300 000 t/y.

Leading production companies have developed special technologies of its preparation based on production of high-molecular PES polymers spun at high speeds. HMLS PES fibers differ from conventional types by their supramolecular and morphological structure and corresponding thermodynamic-mechanical properties (Figure 1).

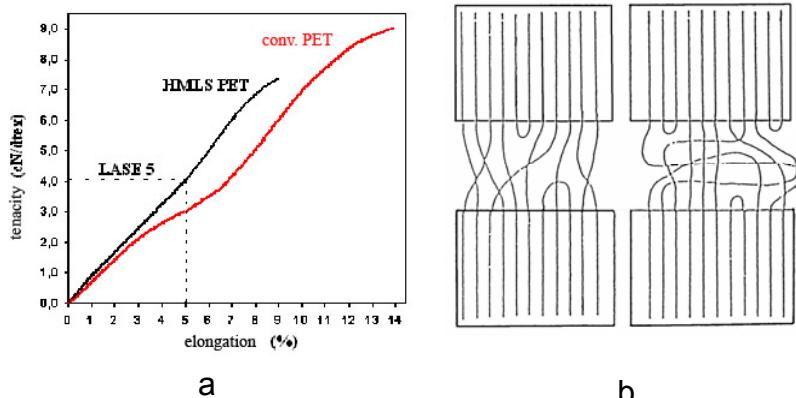


Figure 1 Deformation curves and structure model of a) conventional, b) HMLS PET fiber [6]

2. EXPERIMENTAL PART

Experimental works were focused on the preparation of PES technical fibers type HMLS from DMT and terephthalic acid with linear density of 1500 dtex by means of continuous process, and on the evaluation of their structure and utility properties. In polymers used to produce HMLS fibers from DMT and terephthalic acid, the intrinsic viscosity η was >100 ml/g. The preparation of fibers was carried out on the continuous equipment at $V_n > 6000$ m/min (Figure 2).

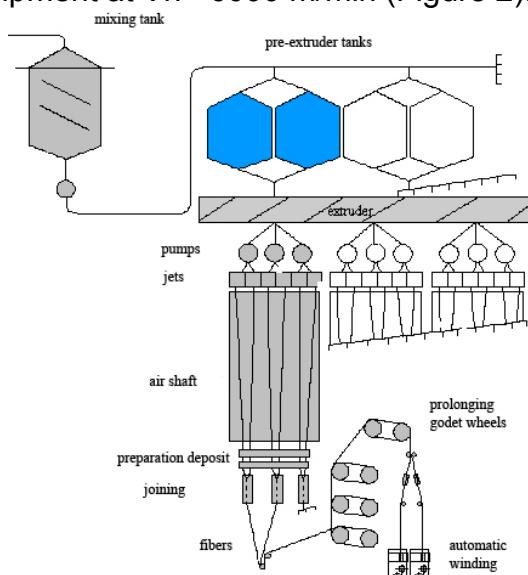


Figure 2 Diagram of the equipment for continuous preparation of PET fibers

Prepared technical polyester fibers were evaluated from the point of their supramolecular structure parameters (Δn , speed of sound - C, crystalline portion - β), mechanical properties (tenacity, elongation, E, shrinkage), and thermodynamic-mechanical properties ($\text{tg } \delta = E''/E'$) at temperatures from -50 to 250°C [5, 8].

Supramolecular structure parameters Δn , speed of sound (C), and crystalline portion (β) are shown on Figures 3-5.

Mechanical properties: tenacity, elongation, Young modulus – LASE 5 and shrinkage are shown on Figures 6 and 7. Thermodynamic properties parameter $\text{tg } \delta$ ($E''/E' =$ level of mechanical losses) is displayed on Figures 8 and 9.

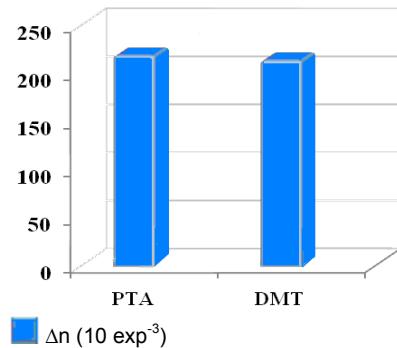


Figure 3 Double-refraction of fibers

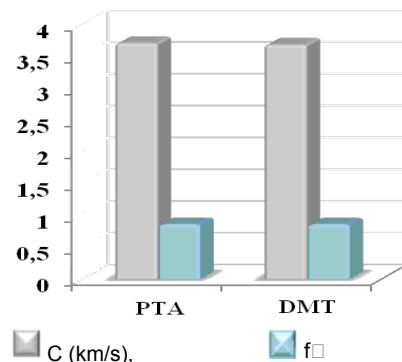


Figure 4 Speed of sound and average orientation

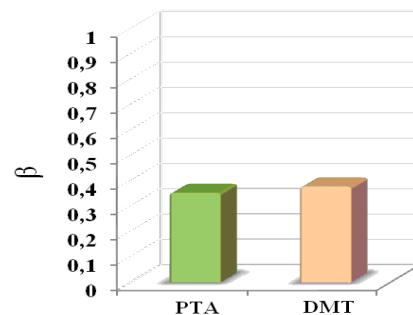


Figure 5 Crystallinity of fibers

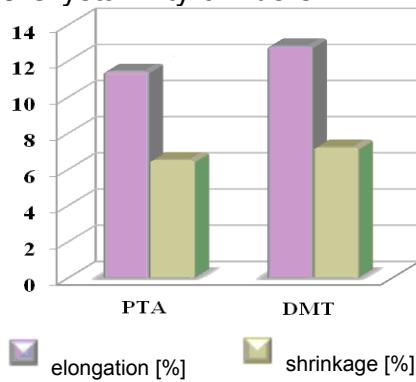


Figure 6 Elongation and shrinkage of fibers

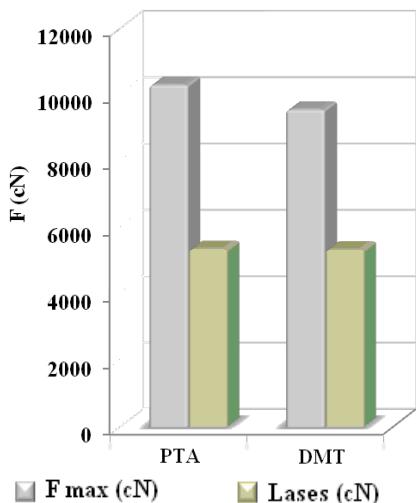


Figure 7 Tenacity and module LASE 5

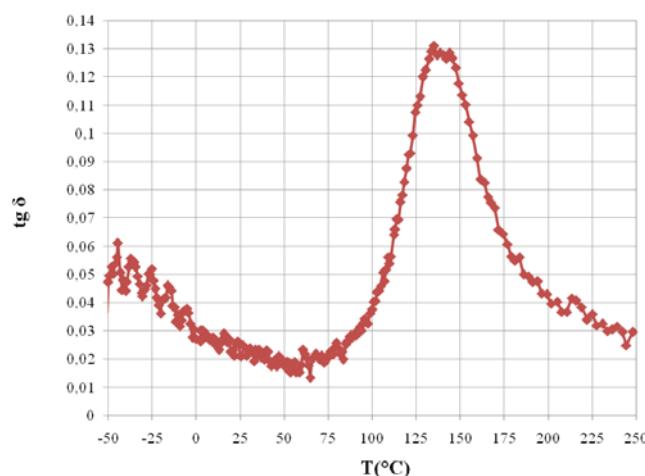


Figure 8 Loss factor $\text{tg } \delta$ of fibers from DMT fibers

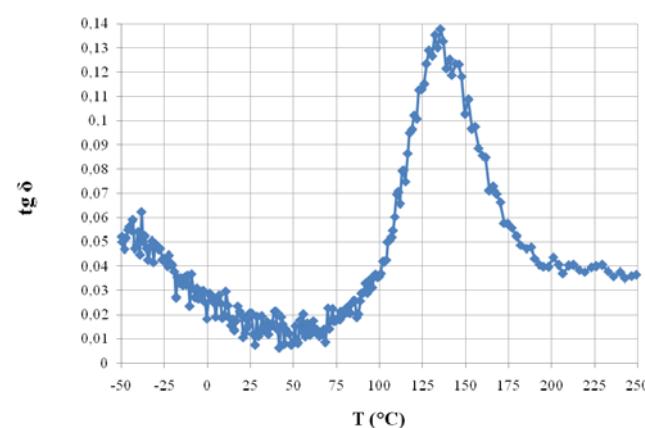


Figure 9 Loss factor $\text{tg } \delta$ of fibers from PTA fibers

3. DISCUSSION AND CONCLUSION

Our work was aimed at preparation and evaluation of physical-mechanical properties, supramolecular, morphological, and macromorphological structure parameters, and dynamic-mechanical properties of PET technical fibers from dimethyl terephthalate and terephthalic acid. Fibers were prepared using the spin-draw equipment.

Based on obtained results from the evaluation of physical-mechanical properties, thermodynamic properties and structure parameters, we suggest the following conclusions:

- Physical-mechanical properties (tenacity, elongation) and shrinkage of polyester HMLS fibers, prepared from DMT and terephthalic acid (PTA), are comparable, but the tenacity is partly higher in fibers from terephthalic acid.
- The comparison of LASE module, thermodynamic-mechanical properties and loss angle $\text{tg } \delta$ showed that the fibers prepared from terephthalic acid are more suitable.
- Morphological and macromorphological structure of polyester fibers prepared from DMT and terephthalic acid are practically on the same level, with high homogeneity and uniformity of inner structure and transversal geometry.
- Supramolecular structure parameters (orientation and crystalline portion) suggest that the polyester fiber prepared from terephthalic acid has partly higher average orientation and crystalline portion, which results in more favorable physical-mechanical properties.
- We can state that the properties of polyester HMLS fibers prepared from DMT and PTA are in accordance with the criteria for PET fibers applied in technical textiles.

Acknowledgement: This work was supported by VEGA agency, project No. 1/0406/08.

4. REFERENCES

1. Wiliams, L.Q.: International Fiber Journal. Polyester for Technical Textiles: Meeting Demands of Chalenging Market Vol.16, No.3, 2001, 24
2. Fourné, F.: Synthetic Fibers, Hanser Publishers, Munich, 1999. ISBN 978-3-446-16072-9
3. Horrocks A.R., Anand S.C.: The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2000. ISBN 0-8493-1047-4
4. Jambrich M., Budzák D., Kochan. J.: Aspekty rozvoja vláknitých materiálov vo svete a u nás, In Proceedings of 59. Zjazd chemikov, 2.-6. September 2007, Vysoké Tatry, Tatranské Matliare, CD, Zborník, Chemzi 1/3 2007, 256-257
5. Jambrich M., Pikler A., Diačík J.: Fyzika vlákien, Alfa, Bratislava 1987
6. Jambrich M., Starigazda J., Sýkorová J., Cuninková J., Lániová A.: Zmena štruktúry a vlastností výstužných materiálov v závislosti od teploty prostredia, In Proceedings of Slovak Rubber Conference, May 2006, Púchov
7. Horrocks A. R.: Handbook of Technical Textiles, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge England, 2000, ISBN 1-85573-385-4
8. Bečáverová M.: Štruktúra a vlastnosti polyesterových vlákien pripravených z DMT a kyseliny tereftalovej, Diplomová práca FPT TnUAD Púchov, 2008

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI POLYESTEROVÝCH VLÁKEN Z DMT A KYSELINY TEREFALOVEJ PRE GUMÁRENSKÝ PRIEMYSEL

Translation of abstract:

Structure and properties of polyester fibers from DMT and terephthalic acid for rubber industry

Príspevok je zameraný na prípravu a hodnotenie štruktúry a základných úžitkových vlastností vysokomodulových, nízkozárávavých polyesterových technických vlákien pripravených z rozdielnych východiskových surovín, z DMT a kyseliny tereftalovej (PTA), kontinuálnym zvlákňovaco-dížiacim procesom. Hodnotenie PET technických vlákien bolo zamerané na fyzikálno-mechanické vlastnosti a na parametre nadmolekulovej, morfologickej a makromorfologickej štruktúry. Získané výsledky vlastností a štruktúry vlákien potvrdzujú, že vlákna pripravené z kyseliny tereftalovej predstavujú vhodnejší typ technických polyesterových vlákien.

METHOD OF DETERMINATION OF EULER FRICTION COEFFICIENTS OF TEXTILES

L. Sodomka and E. Chrpová

*TU Liberec, Czech Republic
e-mail: lubomir.sodomka@volny.cz*

Abstract: In the contribution the method of the Euler friction coefficient measurement has been proposed. The results are compared with the values of shearing and rolling friction coefficients. The acoustic emission method is also used for description of the system. From the acoustic emission spectra the friction mechanisms can be interpreted. The anisotropy of friction coefficients has been determined. Acoustic emission spectra at Euler friction have been scanned.

1. INTRODUCTION

The friction is very important effect of interaction between two surfaces of materials. Experimental measurement has revealed three main types of friction: slide (s), rolling (r) and Euler (E) friction. For these three types of friction exists three types of friction laws as follows:

$$F_s = f_s \cdot N \quad [1]$$

$$F_r = f_r \cdot N \quad f_r = a/R \quad [2]$$

$$F_E = F_0 \cdot \exp(f_E \cdot a) \quad [3]$$

F_s , F_r and F_E are the forces for slide s, rolling r and E Euler friction, and f_s , f_r , and f_E are the friction coefficients as quantitative measure of friction.

The significance of other symbols is explained in Figure 1.

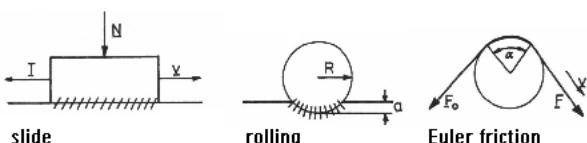


Figure 1 Three main types of friction

The mechanisms of friction are common for all three type of friction. They can be expressed using the relation

$$F = F_A + F_K + F_D + F_S + (F_E) \quad [4]$$

where F_A is the adhesive, F_K constitutive, F_D deformation, F_S steric and (F_E) electrostatic forces contributing to the total friction force F .

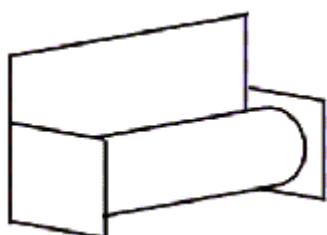
2. EXPERIMENTAL

2.1 Methods for measurement of Euler coefficient of sheet materials

The proposed method of Euler friction coefficient measurement has an advantage among other methods like the sliding and rolling ones. In methods of measuring Euler friction coefficient there is possible to use common dynamometric method which is present in every mechanical lab. For this method an elementary subsidiary apparatus has been proposed as it is displayed on the Figure 2.

From the relation ship $F = F_0 \exp(\alpha \cdot f_E)$ for $\alpha = \pi$ it is very easy to deduce the following formula used for calculation the friction coefficient f_E from experimental data F and F_0 :

$$f_E = \ln(F/F_0)/\pi \quad [5]$$



a

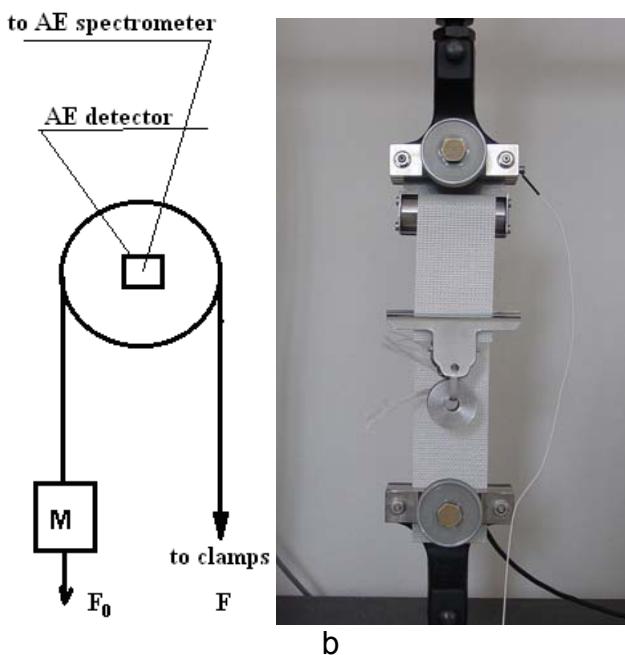


Figure 2 Principle of subsidiary apparatus for Euler friction measurement, $\alpha = 180^\circ = \pi$
 a) the friction cylinder, $F_0 = M \cdot g$,
 b) the realization of subsidiary apparatus

2.2 Measured probes

For the measurements the woven fabrics probes have been prepared with backed polypropylene sheets. The probes have been

signed as follows: polypropylene woven PP with the area mass weight plus area weight of polypropylene sheets for example PP200+30. Further the web fabrics Tatratex of area mass equals to 380g/m^2 have been used. All probes with their characteristics are introduced in the Tables 1a and 1b.

Table 1a Characteristics of PP 70 + 25 and PP 200 + 30 (10 measurements)

PP 70 + 25	Property	thickness [mm]	warp [1/m]	pickage [1/m]	area mass [g/m ²]
	\bar{x}	0.17	4140	3980	95.98
	s	$1.14 \cdot 10^{-2}$	0.894	0.837	1.92
	v [%]	6.87	2.16	2.10	2.00
PP 200 + 30	\bar{x}	0.80	7000	4.860	230.24
	s	$1.34 \cdot 10^{-2}$	0.707	0.548	0.730
	v [%]	1.67	1.01	1.13	0.32

Table 1b Characteristics of Tatratex (10 measurements)

Tatratex	Property	thickness [mm]	area mass [g/m ²]	volume mass [kg/m ³]
	\bar{x}	2.20	380.52	$8.34 \cdot 10^{-4}$
	s	0.16	23.33	$4.65 \cdot 10^{-5}$
	v [%]	7.27	6.13	5.57

3. RESULTS AND DISCUSSION

Measurements of Euler friction coefficient are summarized in Tables 2 – 4.

Table 2 Euler friction coefficients for PP 70 + 25

i		Euler friction					
		LS			RS		
		F ₀ [N]	F [N]	f [1]	F ₀ [N]	F [N]	f [1]
angle 0 (warp)	1	4.28	8.28	0.2100	4.28	6.28	0.1220
	2	4.28	5.28	0.668	4.28	6.28	0.1220
	3	4.28	6.28	0.1220	4.28	5.28	0.0668
	Σ	12.83	19.84	0.3988	12.83	17.84	0.3108
	\bar{X}	4.28	6.61	0.1329	4.28	5.95	0.1036
	s	0	1.53	0.0722	0	0.58	0.0319
	v [%]	0	23.1	54.3	0	9.7	30.8
angle 90 (wert)	1	4.28	6.28	0.1220	4.28	7.28	0.1691
	2	4.28	6.28	0.1220	4.28	6.28	0.1220
	3	4.28	6.28	0.1220	4.28	5.28	0.0668
	Σ	12.83	18.84	0.3660	12.83	18.84	0.3579
	\bar{X}	4.28	6.28	0.1220	4.28	6.28	0.1193
	s	0	0	0	0	1.00	0.0512
	v [%]	0	0	0	0	15.9	42.9
angle 45	1	4.28	7.28	0.1691	4.28	5.28	0.0668
	2	4.28	6.28	0.1220	4.28	6.28	0.1220
	3	4.28	7.28	0.1691	4.28	7.28	0.1691
	Σ	12.83	20.84	0.4602	12.83	18.84	0.3579
	\bar{X}	4.28	6.95	0.1534	4.28	6.28	0.1193
	s	0	0.58	0.0272	0	1.00	0.0512
	v [%]	0	8.3	17.7	0	15.9	42.9

f [1] friction coefficients with dimension 1 (dimensionless), LS - right side. RS - back side,
f - friction coefficient

Table 3 Euler friction coefficients for PP 200 + 30

i		Euler friction					
		LS			RS		
		F ₀ [N]	F [N]	f [1]	F ₀ [N]	F [N]	f [1]
angle 0 (warp)	1	4.28	5.28	0.0668	4.28	7.28	0.1691
	2	4.28	6.28	0.1220	4.28	6.28	0.1220
	3	4.28	5.28	0.0668	4.28	6.28	0.1220
	Σ	12.83	16.84	0.2556	12.83	19.84	0.4131
	\bar{X}	4.28	5.61	0.0852	4.28	6.61	0.1377
	s	0	0.58	0.0319	0	0.58	0.0272
	v [%]	0	10.3	37.4	0	8.7	19.8
angle 90 (wert)	1	4.28	5.28	0.0668	4.28	7.28	0.1691
	2	4.28	5.28	0.1220	4.28	6.28	0.1220
	3	4.28	6.28	0.0668	4.28	6.28	0.1220
	Σ	12.83	16.84	0.2556	12.83	19.84	0.4131
	\bar{X}	4.28	5.61	0.0852	4.28	6.61	0.1377
	s	0	0	0.0319	0	0.58	0.0272
	v [%]	0	0	37.4	0	8.7	19.8
angle 45	1	4.28	6.28	0.1220	4.28	7.28	0.1691
	2	4.28	6.28	0.1220	4.28	5.28	0.0668
	3	4.28	6.28	0.1220	4.28	7.28	0.1691
	Σ	12.83	18.84	0.3660	12.83	19.61	0.4050
	\bar{X}	4.28	6.28	0.1220	4.28	6.28	0.1350
	s	0	0	0	0	1.15	0.0591
	v [%]	0	0	0	0	17.5	43.8

Table 4 Euler friction: probe Tatratex

Tatratex	angle 0 exit from machine	i	Euler friction			RS
			LS	RS	f [1]	
	1		4.28	9.28	0.2463	4.28
	2		4.28	9.28	0.2463	4.28
	3		4.28	9.28	0.2463	4.28
	Σ		12.83	27.84	0.7389	12.83
	\bar{x}		4.28	9.81	0.2463	4.28
	s		0	0	0	0
	v [%]		0	0	0	0

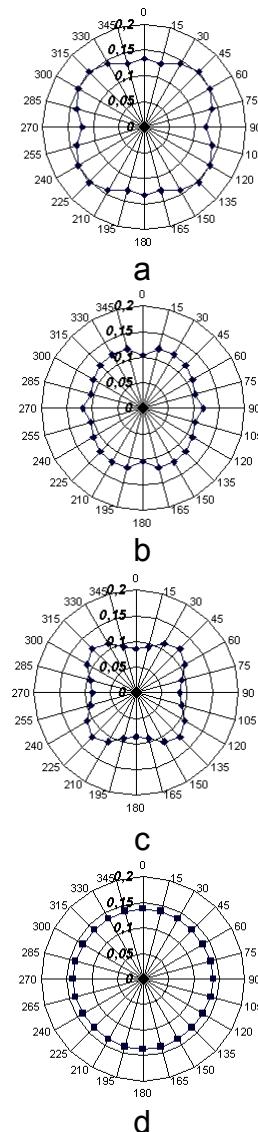
Values of anisotropy of friction coefficients are presented in Table 5.

Table 5 Anisotropy of probes PP 70 + 25 and PP 200 + 30

	PP 70 + 25		PP 200 + 30	
	f [1] LS	RS	f [1] LS	RS
0	0.1329	0.1036	0.0852	0.1377
15	0.1279	0.1204	0.0921	0.1370
30	0.1424	0.1216	0.1101	0.1357
45	0.1534	0.1193	0.1220	0.1350
60	0.1496	0.1129	0.1101	0.1357
75	0.1382	0.1063	0.0921	0.1370
90	0.1220	0.1193	0.0852	0.1377
105	0.1382	0.1063	0.0921	0.1370
120	0.1496	0.1129	0.1101	0.1357
135	0.1534	0.1193	0.1220	0.1350
150	0.1424	0.1216	0.1101	0.1357
165	0.1279	0.1204	0.0921	0.1370
180	0.1329	0.1036	0.0852	0.1377
195	0.1279	0.1204	0.0921	0.1370
210	0.1424	0.1216	0.1101	0.1357
225	0.1534	0.1193	0.1220	0.1350
240	0.1496	0.1129	0.1101	0.1357
255	0.1382	0.1063	0.0921	0.1370
270	0.1220	0.1193	0.0852	0.1377
285	0.1382	0.1063	0.0921	0.1370
300	0.1496	0.1129	0.1101	0.1357
315	0.1534	0.1193	0.1220	0.1350
330	0.1424	0.1216	0.1101	0.1357
345	0.1279	0.1204	0.0921	0.1370

θ is the measured direction angle for polar anisotropy diagram on Figure 3.

Graphical presentation of anisotropy is on the Figure 3.

**Figure 3** Polar diagrams of a) PP70+25S, b) PP70+25R, c) PP200+30S, d) PP200+30R [5]

In the Table 6 the quantitative evaluation of anisotropy using the anisotropy degree is presented.

Table 6 Degree of anisotropy of Rulert friction coefficient $S_A = (f_{\max} - f_{\min}) / (f_{\max} + f_{\min})$

	S_A			
	PP 70 + 25		PP 200 + 30	
	LS	RS	LS	RS
f_{\min} [1]	0.1220	0.1036	0.0852	0.1350
f_{\max} [1]	0.1534	0.1193	0.1220	0.1377
S_A [1]	0.1140	0.0704	0.1776	0.0099

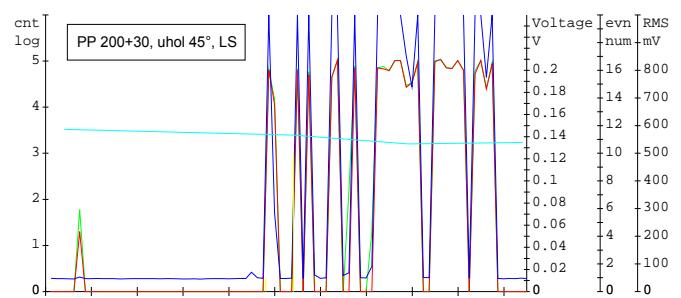
From the Table 6 it is seen that the anisotropy of measured probes is small. The concrete form of anisotropy is presented better in the polar diagram on the Figure 3.

4. CONCLUSION

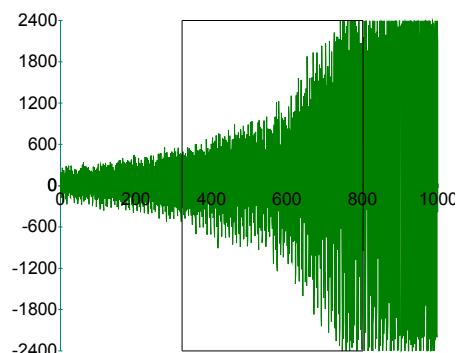
In the contribution it was shown, that the measurement of Euler friction coefficient can be very simple carried out on the dynamometer. In the comparison with slide and rolling friction coefficient the Euler friction coefficient is lying between slide and rolling ones. It is smaller than slide friction coefficient and higher than rolling friction coefficient.

Acoustic emission of Euler friction

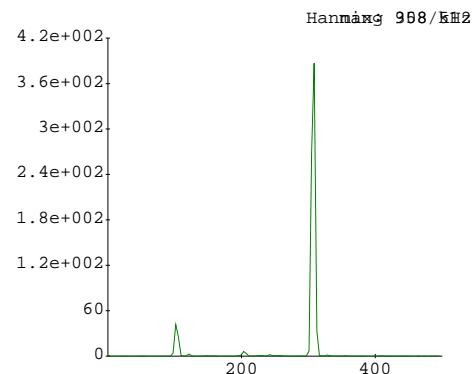
Together with Euler friction measurements there the measurement of acoustic emission (AE) appearing at the Euler friction has been carried out. The experimental set up is the same as it that was shown on Figure 2. To this set up the AE detector has been connected to the AE spectrometer DAKEL. Because the AE measurements are very sensitive, an expectation is being come, that the AE spectra can help to recognize the friction mechanisms in qualifying friction forces defined in (2). The examples of AE spectra together with their Fourier transform indicating the power spectra are shown on Figure 4 [1- 4].



a) AE spectra



b) AE events



c) Fourier transform of a)

Figure 4 AE Euler friction spectra

From AE spectra on the Figure 4 one can deduce, that during friction the accumulation of friction energy is engendering with two frequency responds 100 kHz and 300 kHz. From the AE measurement it is possible to imply that the AE is a helpful implement for the friction studies.

Dedicated to the memory of Magdi and Myška

5. REFERENCES

1. Sodomka L.: Základy fyziky pro aplikace 1, Adhesiv Liberec 2005 on CD
2. Sodomka L.: Základy fyziky pro aplikace 1 Adhesiv Liberec, 2007, book
3. Sodomka L.: Struktura, vlastnosti, diagnostika a nové technologie oddělování a spojování textilií, TUL Liberec, 2002, book.
4. Sodomka L., Fiala J.: Fyzika a chemie kondenzovaných látek 1, 2, Adhesiv Liberec 2003, 2004, kap. 20, str. 158, 2 books
5. Hloch S., Sodomka L. et al.: Struktura, vlastnosti, diagnostika a technologie textilií, Prešov 2006, book
6. Bubeníková V.: Diplomová práce DP FT TUL Liberec, 2003, Diploma work

IZOLÁCIA PRÍRODNÝCH FARBÍV Z RASTLINNÝCH ZDROJOV A ICH VYUŽITIE NA FARBENIE PRÍRODNÝCH MATERIÁLOV

I. Sroková, P. Skalková, V. Mazíková a T. Tóth*

*Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka, Fakulta priemyselných technológií,
I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika, e-mail: skalkova@fpt.tnuni.sk,
* Výskumný ústav zeleninársky, Andovská 6, 940 01, Nové Zámky, Slovenská Republika*

Abstrakt: Z okvetných lístkov Požltu farbiarskeho (*Carthamus tinctorius*) vo vysušenom stave je možné extrahovaním vodou, alebo etanolom získať po odparení žlté – oranžové farbivo. Hlavnými farbivami sú flavonoidy, safflomin A (hydroxysafflor žltý A) a safflomin B (safflor žltý B) [1-4]. Na izoláciu žltého farbiva z Požltu farbiarskeho bola použitá extrakcia vodou pri teplotách do 60°C za čas 1 h. Po extrakcii nasledovala izolácia farbiva z vodných extraktov lyofilizáciou alebo odparením za vaku a za normálneho tlaku. Koncentrácia farbiva v extrakte sa stanovila spektrofotometrickým meraním. Obsahy farbív izolovaných tromi metódami sa pohybujú v rozsahu od 168-359 g/1 kg okvetných lístkov. Pred samotnou extrakciou farbiva, sa stanovilo percento vlhkosti (3-7 %) pri 100°C po dobu 1 h.

1. ÚVOD

V súčasnosti sa vo viacerých odvetviach priemyslu používajú prevažne syntetické farbivá pre rôzne účely. Vyriešil sa tak problém širokej farebnej škály s dôrazom na stálofarebnosť v rôznych prostrediacach 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 nahrádať syntetické farbivá v niektorých odvetviach ekologickými prírodnými farbivami. Pozornosť na seba pútajú rastliny obsahujúce prírodné farbivá vhodné pre ekologické farbenie textilu, papiera, dreva a podobných substrátov, najmä pre deti [1]. Dôležitým zámerom je nájsť čo najoptimálnejšie podmienky prípravy, materiálovovo i energeticky nenáročné postupy izolácií farbív z rastlinných zdrojov s minimálnym dopadom na ekológiu.

Carthamus tinctorius (Požlt farbiarsky) je prastará, mnohoúčelová kultúrna rastlina. Viac, ako tri tisíctročia bola pestovaná ako farbiarska, liečivá aj olejnáta rastlina. *Carthamus*, podobne ako väčšina rastlín

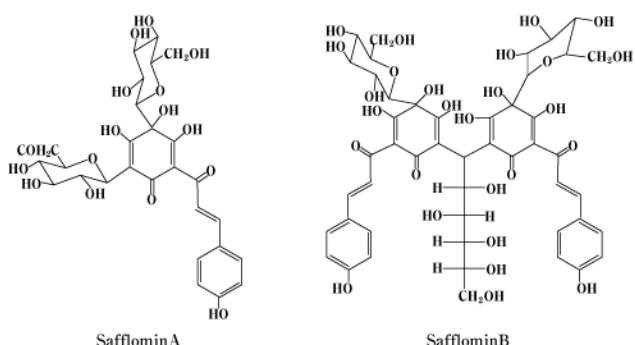
pochádzajúcich z oblasti Malej Ázie, znáša veľmi dobre sucho a kolísanie teplôt. S výnimkou rumelkovo kvitnúcej „Tangerine“ boli pravdepodobne všetky skoré odrody odvodené z jediného ekotypu s mierne ostnatými listeňmi na širokom zákrove a bujne kvitnúcimi kvetmi. Rozkvitajú šesťdesiat dní po skorej sejbe a dostupné sú v oranžových odtieňoch – „Kinko“, „Treibgold“, „Sophia“, v žltých – „Summersun“ aj v bielych odtieňoch – „Cremewit“, „Shiro“ a „Treweiss“. Kvietky oranžových a rumelkových odrôd sa dajú použiť ako náhrada šafranu. Žlté farbivo sa nachádza v okvetných lístkoch. Požlt farbiarsky sa vyskytuje ako bodliak s trubkovitými kvetmi v žlté - oranžových farbách [2]. Ako jediný z farbiarskych rastlín obsahuje v kvetoch dve úplne odlišné farbivá - vo vode rozpustný žltý safflor (*safflomin A* alebo žltý *karthamin*) a vodonerozpustný, rozpustný len v alkalických roztokoch safflor – červený (*safflomin B* alebo červený *karthamon*) [2,3]. Na farbenie textilu sa používali žlté a červené farbivá. Získavali sa zo sušených kvetov, ktoré sa zbierali ručne. Každý kvet má len tri blizny. Praním sa z kvetov uvoľnilo žlté farbivo používané na farbenie všetkých druhov prírodných vláken. Pridaním alkalických roztokov sa získalo aj červené

farbivo, vhodné na farbenie bavlny a hodvábu [3].

Cieľom štúdie bolo nájsť vhodný spôsob na extrakciu a izoláciu farbiva z okvetných lístkov Požltu farbiarskeho, stanoviť obsah farbív v dodaných vzorkách a vypracovať pomerne jednoduchú a rýchlu metódu spektrofotometrického stanovenia obsahu farbív v extraktoch. Uvedenými metódami sa izolovalo väčšie množstvo farbiva, ktoré sa použilo na farbenie prírodných substrátov (vlna, bavlna, polylaktidové vlákna).

2. CHARAKTERIZÁCIA A IZOLÁCIA FARBIVA Z POŽLTU FARBIARSKEHO

Z korunných plátkov Požltu farbiarskeho vo vysušenom stave (*carthamin flos*) je možné extrahovaním vodou, resp. nepatrne okysleným roztokom získať po odparení žltorožové farbivo [3]. Hlavným farbivom je *safflomin A* (hydroxysafflor žltý A) používaný v čínskej farmácii a *safflomin B* (safflor žltý B), často používaný ako potravinárske farbivo [4]. Farbivo Požltu obsahuje cukry, oleje a bielkoviny prirodzene sa vyskytujúce v rozličných rastlinách.



Obr. 1 *Carthamus tinctorius* - chemická štruktúra safflomin A a safflomin B [4].

Hlavným cieľom súčasného pestovania je získavanie oleja zo semenok. Zárodky lupeňov obsahujú 50% mastného oleja bohatého na nenasýtené linolové (70%) a linolenové kyseliny (10%) spolu s pomerne vysokým obsahom vitamínu E (310 ppm). *Carthamus tinctorius* má uplatnenie tiež ako liek na zníženie hladiny cholesterolu v krvi pri arteriálnej skleróze a cievnych ochoreniach [2].

V práci [4] sa autori zaoberali izoláciou žltého farbiva z Požltu farbiarskeho pre potravinárske použitie. Možná je extrakcia etanolom alebo vodou. Na získanie farbiva použili rozdrvené kvety Požltu, ktoré sa sušili na vzduchu na tienistom mieste okolo 48 h. Pred použitím boli kvety uložené v zapečatených plastových obaloch, pri teplote 5-8°C a chránené pred svetlom. Pred samotnou extrakciou farbiva sa stanovilo percento vlhkosti (5-7%) pri 100°C po dobu 1 h. Maximálny výťažok farbiva z extraktu bol získaný použitím etanolu ako extrakčného činidla pri 60°C za čas 50 minút.

Autori [5] publikovali výsledky štúdia chemických zložiek v okvetných lístkov Požltu farbiarskeho. Z týchto okvetných lístkov boli získané karthamin, safflor žltý A a B, safflomin A a C, isokarthamin, isokarthamidin, hydroxysafflor žltý A, atinctormin, ako aj niekoľko nových flavonoidov a fenolových zložiek. Pokračovanie týchto štúdií viedlo k izolácií štyroch zložiek vrátene flavonoidného glukozidu.

Na štúdium červeného farbiva v kultivovaných bunkách Požltu použili autori [6] vysoko účinnú kvapalinovú chromatografiu (RP HPLC), ktorá bola použitá na analýzu a čistenie karthaminu, saffloru žltého (safflomin A) a prekarthaminu. Červené farbivo podobné karthaminu bolo izolované extrahovaním z bunkových nosných kultúr a RP HPLC metódou bola použitá pre jeho charakterizáciu.

Enzymatickému spevňovaniu prekarthaminu sa venovali v práci [7]. Izolovaný a štrukturálne identifikovaný prekarthamin bol „prestavaný“ na červené farbivo s homogénnym enzymom z nezrelých okvetných lístkov Požltu (pH = 5). Enzymatické farbivo bolo identifikované metódami TLC, HPLC a UV spektroskopiou ako karthamin, červené farbivo Požltu.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité materiály, chemikálie a zariadenia

Požlt farbiarsky – kvety z úrody 2005 - AA, AB, BA a BB, uložené v chladničke v zatavených mikroténových obaloch bez

prístupu vzduchu, Výskumný ústav zeleninársky, Nové Zámky, SK
Vlnené česance - Merina, a.s. Trenčín, SK
Polylaktidové strižové vlákna, PL – 32 –
VUCHV, Svit, SK
Štandardná bavlnená tkanina,
Etanol, acetón - Slavus s.r.o., Bratislava, SK
Slovasol O - VÚTCH – Chemitex, s.r.o.,
Žilina, SK.

3.2 Použité metódy

Odparovanie vodných extraktov z okvetných lístkov Požltu farbiarskeho sa uskutočnilo odparením rozpúšťadla na vákuovej odparke INGOS - RVO 200, lyofilizácia extraktov sa uskutočnila na CHÚ SAV v Bratislave v lyofilizátoroch. Koncentrácia farbiva sa stanovila spektrofotometricky na SPECORD UV VIS, CARL ZEISS, Jena.

3.3 Izolácia farbív z Požltu farbiarskeho extrakciou

Pri izolácii farbiva z Požltu farbiarskeho sa zvolil postup, ktorý popísali autori v práci [7]. Uvedeným postupom sa získalo žlté farbivo z okvetných lístkov extrakciou vodou a následnou lyofilizáciou alebo odparením za vakuu a za normálneho tlaku.

Všeobecný postup prípravy extraktu:

Do okrúhlej 100 ml banky sa predloží 1g sušených zhomogenizovaných okvetných lístkov Požltu farbiarskeho, prídá sa 100 ml destilovanej H₂O a zmes sa mieša 1 h. pri 60°C na magnetickom miešadle s termostatom. Obsah v banke sa nechá ochladiť a oddelí sa tuhá časť okvetných lístkov z extrakčného roztoku prefiltrovaním cez Büchnerov lievik. Výsledný extrakt možno krátkodobo uchovávať v chladničke.

3.4 Stanovenie koncentrácie farbív v extraktoch CT spektrofotometrickou metódou

Metóda stanovenia koncentrácie farbív v extraktoch Požltu farbiarskeho (CT) je založená na meraní absorbancie pri 412 nm vo vode. Koncentrácia sa stanoví odčítaním z kalibračnej priamky zostrojenej meraním absorbancií roztokov získaných riedením zásobného roztoku farbiva o presnej koncentrácií. Kalibračná krivka udáva závislosť absorbancie od koncentrácie.

Získaná kalibračná krivka sa zostrojila riedením zásobného roztoku pevnej vzorky farbiva v množstve 10mg_{vzorky} / 25ml_{dest.H₂O} v rozsahu od 0,5 – 2,0ml_{H₂O} / 10ml_{dest.H₂O}. Kalibračná krivka je na Obr. 2. Namerané absorbancie vzoriek a ich prepočet na koncentrácie farbív v extraktoch sú v Tab. 2.

3.5 Testovacie metódy

Obsah vody (%) v sušených kvetoch (1 g) sa stanovil gravimetricky v sušiarni pri 100°C za čas 1 h. Sušenie sa opakovalo do konštantnej hmotnosti [8].

Farbenie prírodných substrátov (hodváb, vlna, bavlnená tkanina a polylaktidové vlákno) pozostávalo z farbiacich kúpeľov (c = 0,5-2%) o objeme 200 ml vody a 0,05 g (resp. 0,1 g alebo 0,2 g) vzorky farbiva izolovaného z extraktov. Vzorky sa farbili 60 minút pri teplote 60°C [9, 10]. Vysušené a zafarbené vzorky sa po 24 h. vyprali pri 50°C, 10 minút. Prací kúpeľ pozostával z 0,5% vodného roztoku Slovasolu [8, 13].

4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pred izoláciou farbív extrakciou sa stanovil obsah vody v % v štyroch vzorkách z okvetných lístkov Požltu farbiarskeho. Z Tab. 1 (uvedené sú stanovenia v dvoch rôznych obdobiach) vidno, že priemerný obsah vody vo vzorkách z okvetných lístkov Požltu farbiarskeho sa pohybuje od 4,76 – 7,31% v novembri 2005 (je nižší ako uvádzajú literatúra [7]), ale vo februári 2006 sa mierne vlhkosť znížila na hodnoty 3,20 – 7,10%.

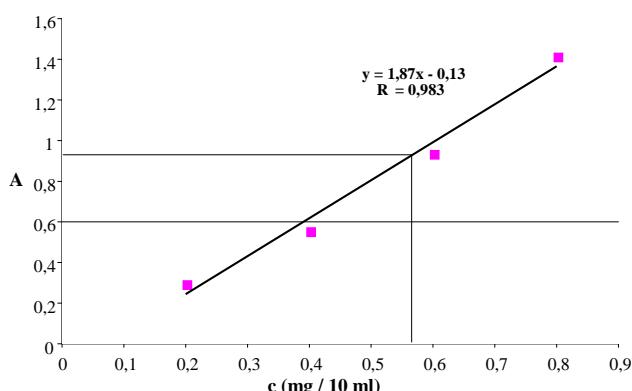
Tab. 1 Stanovenie obsahu vody vo vzorkách – CT (november 2005 a február 2006)

Vzorka	Priemerný obsah H ₂ O [%] Nov. 2005	Priemerný obsah H ₂ O [%] Febr. 2006
AA	7,30	7,10
AB	7,31	3,70
BA	4,76	3,20
BB	5,11	4,60

Pri izolácii žltého farbiva z extraktov Požltu farbiarskeho bolo cieľom nájsť najvhodnejší spôsob získania farbiva z extraktu

a vypracovať pomerne rýchlu a presnú metódu stanovenia koncentrácie farbiva v extraktoch z okvetných lístkov.

Z literatúry [7] je známa extrakcia žltého farbiva etanolom a vodou. V priebehu riešenia sa použili obe rozpúšťadlá na extrakciu štyroch druhov rôzne pestovaných rastlín Požltu farbiarskeho. Pri extrakcii vzorky AA etanolom sa zistilo, že tento nie je vhodný, pretože sa uvoľňuje do roztoku z okvetných lístkov aj značné množstvo tukov, solí a iných látok, ktoré ďalším spracovaním na vákuovej odparke poskytli olejovitý produkt.



Obr. 2 Kalibračná krivka pre stanovenie koncentrácie farbív v extraktoch Požltu farbiarskeho.

V uvedenej práci sa zvolila voda ako najlacnejšie a ekologicky najvhodnejšie rozpúšťadlo, v ktorom sa farbivo rozpúšťa. Extrakcia sa uskutočnila postupom uvedeným v experimentálnej časti pri 60°C za čas 1 h. Po odfiltrovaní okvetných lístkov sa filtrát lyofilizoval a získalo sa žltohnedé farbivo v hubovitej forme. Výťažky z extrakcie (1 g okvetných lístkov v 100 ml H₂O) sú uvedené v Tab. 3 a sú prepočítané na obsah farbiva v g/1 kg okvetných lístkov Požltu farbiarskeho. Tento sa pohybuje od 245-269 g/1 kg. Najviac farbiva sa získalo zo vzorky BB.

Žlté farbivo izolované lyofilizáciou sa využilo na vypracovanie spektrofotometrickej metódy stanovenia koncentrácie uvedeného farbiva pri $\lambda = 412$ nm z vodných extraktov okvetných lístkov Požltu farbiarskeho. Farbivo má absorpcné maximum pri $\lambda = 412$ nm, čo je v súlade s literatúrou [7, 11]. Z extraktov všetkých štyroch vzoriek sa po-

následnom riedení zmerala absorbancia a odčítala koncentrácia z kalibračnej krivky (Obr.2). Výsledky sú uvedené v Tab.3. Obsah farbiva sa pohybuje od 270-337 g/kg.

Tab. 2 Hodnoty absorbancie vzoriek extraktov z Požltu farbiarskeho a vypočítaný obsah farbív vo vzorkách

vzorky	$A_{412 \text{ nm}}$	c_1 [mg/1 g okv. líst.]	c_2 [g/kg sušiny]
AA	0,92	280,0	301,0
AB	0,98	297,0	309,0
BA	1,08	324,0	337,0
BB	0,84	259,0	270,0

Lyofilizácia je energeticky aj časovo náročná. Z toho dôvodu sa v ďalších experimentoch odparila voda z extraktov na pieskovom kúpeľi a na vákuovej odparke. Pri každej vzorke okvetných lístkov AA - BB pre spracovanie pieskovým kúpeľom sa opakovala extrakcia vodou päť krát a v Tab. 3 je uvedený aritmetický priemer obsahu farbiva v okvetných lístkoch. Úplným, ale postupným odparením vody sa získala oranžovo - hnedá prášková forma farbiva, vhodná na prípravu koncentračného radu vyfarbení vlnených česancov, bavlnenej tkaniny a polylaktidových vláken. Gravimetricky sa zistilo, že najväčšie množstvo farbiva sa získalo zo vzorky BA, ktorá bola hnojená (Tab. 3). Obsah farbiva sa pohybuje od 0,339-0,359 g/1g okvetných lístkov, resp. 339-359 g/kg. Uvedený obsah farbiva je vyšší ako pri izolácii farbiva lyofilizáciou.

Tab. 3 Obsah farbiva v g/1 kg okvetných lístkov z CT stanovený vo vodných extraktoch gravimetricky a spektrofotometricky

vzorky	Lyofilizácia	Piesk. kúpeľ	Odparka RVO	Spektrofotom.*
AA	260	342	168	301
AB	245	342	188	309
BA	272	359	253	337
BB	269	339	244	270

* obsah prepočítaný na 100%-nú sušinu

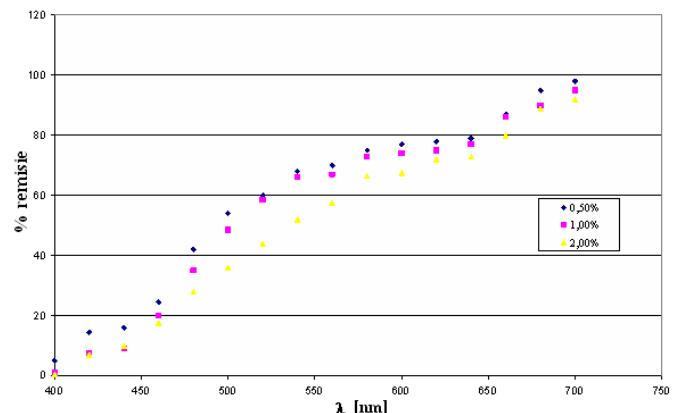
Získavanie farbiva v práškovej forme odparením extraktu na pieskovom kúpeľi je jednoduchý, ale časovo a energeticky náročný postup. Ako vhodnejší spôsob na odparenie vody sa javí využitie vákua,

použitím rotačnej vákuovej odparky. Odparením vody z extraktov na vákuovej odparke do sucha sa získalo jemné farbivo vo forme oranžovo-hnedého prášku. Odparovanie vody na vákuovej odparke viedlo k nižším výťažkom získaného farbiva. Obsah sa pohybuje v rozmedzí 168-253 g/kg okvetných lístkov a je porovnateľný s obsahom farbív získaných lyofilizáciou extraktov. Najviac farbiva sa izolovalo opäť zo vzorky BA (Tab. 3). Z Tab. 3 zároveň vidno, že najvyšší obsah farbív sa stanovil u vzorky BA všetkými metódami.

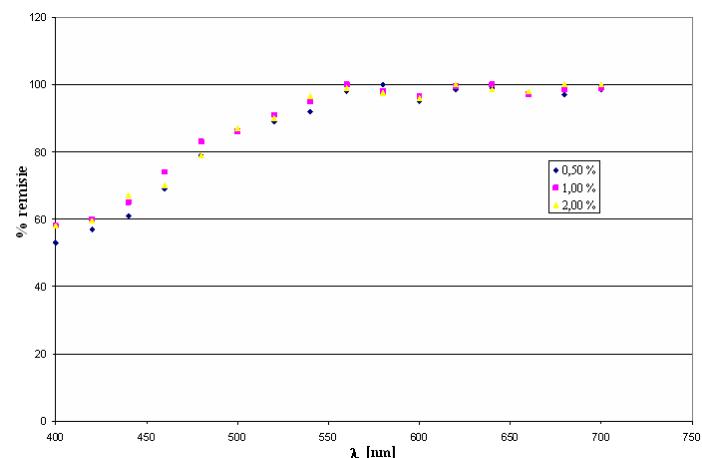
Na farbenie substrátov v tejto práci sa použili farbivá izolované odparením vody na pieskovom kúpeľi. Z literatúry [11, 12] je známe, že rastlinné farbivá sú vhodné na farbenie prírodných materiálov. Preto sa na farbenie použili vlnené česance, bavlnená tkanina a polylaktidové strižové vlákna.

Žltým farbivom sa najskôr vyfarbili vlnené vlákna v troch koncentráciách od 0,05-0,2 g farbiva/10ml_{H₂O} farbiaceho kúpeľa. Získal sa koncentračný rad vyfarbení (0,5-2%). Pre posúdenie koncentrácie farbiva na vlákne sa využila jednoduchá a rýchla metóda namerania reflektančnej krivky v rozsahu 400-700 nm. U vyfarbených vzoriek vidno, že čím je vyfarbenie sýtejšie, tým je reflektančná krivka v oblasti 400-500 nm nižšie položená (Obr. 3). Stálofarebnosť v praní je relatívne dobrá, pretože ani praním sa z vlákiem farbivo neuvoľnilo, čo vidno zo vzorkovnice. Dosiahli sa síce málo sýte vyfarbenia, ale farbivo sa nevypralo a predmetom ďalších prác bude zvýšenie sýtosti vyfarbení.

V literatúre [2] je uvedené, že z Požltu farbiarskeho je možné získať rovnako žlté ako aj červené farbivo. Žltým farbivom je možné vyfarbovať materiály živočíšného pôvodu, červené sa však viaže len na vlákna rastlinného pôvodu. Vyskúšalo sa farbenie bavlnenej tkaniny na žltosvetlooranžovú. Získali sa žiarivé žlté vyfarbenia pred praním. Po opláchnutí vo vode a praní v Slovasole O sa získalo len slabé žlté vyfarbenie, čo potvrdila aj nameraná reflektančná krivka (Obr. 4). Stálofarebnosť vo vode možno hodnotiť ako zlú.



Obr. 3 Reflektančné krivky vyfarbenia vlny farbivom izolovaným z CT pri koncentrácií farbiva 0,5-2%



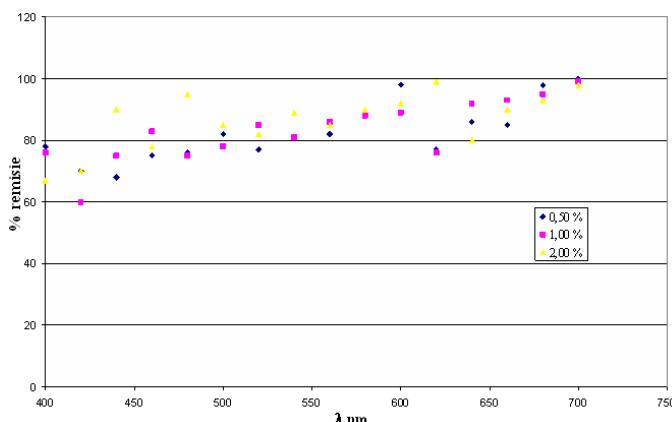
Obr. 4 Reflektančné krivky vyfarbenia bavlnenej tkaniny farbivom z CT pri koncentrácií farbiva 0,5-2%.

Vyfarbenie na červeno sa nepodarilo dosiahnuť ani po dodržaní postupu uvedeného v literatúre [2]. Zmenou pH na 11, kúpeľ nadobudol oranžovo - hnedú farbu a pridaním kyseliny octovej (pH = 6) malo dôjsť ku vyfarbeniu na bavlnenej tkanine. Roztok sa sfarbil na predpísanú farbu, ale na bavlnu farbivo nevytiahlo. Týmto postupom sa nezískalo červené vyfarbenie, ale len žlté. Z dosiahnutých výsledkov sa zdá, že treba hľadať podmienky ukotvenia farbiva na bavlnenej tkanine, ktoré sa z časových dôvodov neskúmali.

Pri farbení polylaktidových vlákiem (PL) sa použil rovnaký postup ako pri bavlnenej tkanine. Vo farbiacich kúpeľoch ($c=0,05-0,2$ g/10ml_{H₂O}) sa nám PL vlákna ihneď sfarbili do žltosvetlooranžovej farby. Oplachovaním vo vode sa však farbivo uvoľnilo do vody a po praní ostali len

niektoré vlákenka jemne sfarbené do žlta, čo potvrdila aj nameraná reflektančná krivka a oko koloristu (Obr. 5).

Cieľom tejto časti práce bolo zistiť, či je farbivo fixované na substráte aj po praní. Po farbení sa sice dosiahlo pomerne sýte vyfarbenie u jednotlivých substrátov, ale po záverečnej operácii - praní sa farbivo vypralo. Predmetom ďalších prác môže byť pozornosť venovaná fixácií farbiva na substrátoch, aby sa zlepšili stálosťi v praní.



Obr. 5 Reflektančné krivky vyfarbenia PL striže farbivom z CT pri koncentrácií farbiva 0,5-2%

5. ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledovné závery:

- Na extrakciu farbiva z okvetných lístkov Požlu farbiarskeho je vhodné použiť ako rozpúšťadlo vodu, pretože je najlacnejšia, najúčinnejšia a ekologicky priateľná. Etanol ako rozpúšťadlo na izoláciu farbiva je nevhodný, pretože poskytuje olejovitý produkt (zmes farbív, sacharidov, bielkovín a iných sprievodných látok).
- Z vodných extraktov je možné farbivo izolovať lyofilizáciou, odparením na pieskovom kúpeli, alebo odparením na vákuovej odparke
- Obsahy farbív izolovaných tromi metódami sa pohybujú v rozsahu od 168 - 359 g / 1 kg okvetných lístkov. Porovnatelné výsledky sú metódou lyofilizácie, odparenia za vákuu a spektrofotometrické stanovenie obsahu farbív v extraktoch

- Najvyšší obsah farbiva sa získal u vzorky BA, ktorá bola hnojená, a to všetkými tromi metódami izolácie.
- Najvhodnejší a najmenej náročný postup izolácie farbiva je odparovanie na vákuovej odparke, či už z časového alebo ekonomickeho hľadiska, ale je potrebné opakovať stanovenia obsahu, pretože poskytuje najnižšie obsahy farbív (170 - 250 g / 1 kg).
- Vypracovala sa metóda stanovenia koncentrácie farbív z vodných extraktov okvetných lístkov Požlu farbiarskeho spektrofotometricky. Výsledky obsahu farbív na 1 kg okvetných lístkov sú porovnatelné s metódami gravimetrickými, s výnimkou izolácie odparením vody na pieskovom kúpeli.
- Farbivo získané z okvetných lístkov Požlu farbiarskeho je vhodné na farbenie prírodných substrátov s jednorazovým použitím (celulóza, vlna), 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.

6. LITERATÚRA

1. Smernica komisie Európskych spoločenstiev, 95/45/ES, Official Journal L 226, 22/09/1995, P 0001-0045
2. Bidlova, V.: Barvení pomocí rostlin, Grada Publishing, a.s., Praha, 2005
3. Höggemeier, A.: Botanischer Garten, RUHR - UNIVERSITÄT BOCHUM, 2003
4. Tichý, L., Tichá, I.: Barvy z rostlin, 1998
5. Výskumný ústav pícninárskej, spol. s r.o., Světlík barvířska (saflor)/Carthamus tinctorius L/-Sabina, 1997
6. Katzer, G.: Färbersaflor (Carthamus tinctorius L), 2002
7. Danišová, C., Šubínová, I.: Study of stability of yellow pigments of Carthamus tinctorius L under laboratory conditions, Biologia, Bratislava, 50/6, 1995, 583-590
8. Cho, M. H., Paik, Y. S., Hahn, T. R.: J. Agric Food Chem. 48 (9), 2000, 3917-3921
9. Li, Y., Che, Q.: Studies on chemical components of Carthamus tinctorius

- petals, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Beijing Medical University, Peking, Yao Xue Xue Bao, 33 (8), 1998, 626-628
10. Nakano, K., Sekino, Y., Yomo, N., Wakayama, S., Miyano, S., Kusaka, K., Daimon, E., Imaizumi, K., Totsuka, Y., Oda, S.: J. Chromatogr. 438 (1), 1988, 61-72
11. Sato, K., Sugimoto, N., Ohta, M., Yamazaki, T., Maitani, T., Tanamoto, K.: Food Addit. and Contam. 20 (11), 2003, 1015-1022
12. Compendium of food additive specification. Addendum 5, FAO-Food Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1997
13. Sroková I., Miniková S., Ebringerová A., Sasinková V., Heize Th.: Tenside Surf. Det. 40, 2003, 73-76

ISOLATION OF NATURAL COLOURS FROM VEGETABLE SOURCES AND THEIR UTILISATION ON COLOURING OF NATURAL MATERIALS

Preklad článku

Izolácia prírodných farbív z rastlinných zdrojov a ich využitie na farbenie prírodných materiálov

From petal of *Carthamus tinctorius* in dried state is allowed to extraction by water, or ethanol after evaporation yellow – orange pigment is obtained. Main pigments are flavonoids, hydroxysafflor yellow A and safflor yellow B [1-4]. On isolation of yellow pigment from *Carthamus tinctorius* was used extraction by water at 60°C, 1 h. The pigment was separated from the water extracts by lyophilization, or evaporation under pressure and normal pressure. The pigment concentration in extract was determined by spectrophotometric determination. The yield of pigments isolated by three methods was 168-359 g/1 kg of petal. Before extraction of pigment, percentage of humidity (3-7%) at 100°C, 1 h was determined.

REOLÓGIA A SPRACOVATEĽNOSŤ METALOCÉNOVÝCH POLYOLEFÍNOV

M. Hricová and A. Marcinčin

*Department of Fibres and Textile Chemistry, Institute of Polymer Materials,
FCHPT STU in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic,
marcela.hricova@stuba.sk*

Sú známe viac ako 50 rokov, v súčasnosti sú znovuobjavené modernou organometalickou chémiou, uskutočnili svetovú revolúciu v katalýze, ešte stále majú čím prekvapíť a sú stále mladé - metalocénové komplexy.

Trochu histórie [1]:

Objav Zieglerových katalyzátorov (1950), kombinácia titánu (III, alebo IV), chloridu a alkylalumínia na Max-Planckovom Inštitúte (Nemecko) odštartoval realy v chémii titánu. Samozrejme titanocénové (titanocene) komplexy boli v tých dňoch prvými kandidátmi na testovanie pre katalytickú polymerizáciu (Natta a Breslow, 1957). Nanešťastie sa pomocou týchto katalyzátorov nepodarilo dosiahnuť uspokojivé výsledky. Situácia sa zmenila objavom a aplikáciou metylmoxanu (MAO), (Sinn a Kaminsky, 1980), ako vhodného katalyzátora.

Reichert (1973) náhodou objavil, že malé množstvo vody zvyšuje aktivitu trimetylaluminum kokatalyzátora. **Pokrok má často korene v náhodách.**

Odvtedy sa metalocénové komplexy stali objektom výskumu v priemysle i na akademickej pôde, pretože homogénne katalyzátory majú dôležitú vlastnosť: každá jedna molekula môže „urobiť prácu“ niekoľkých aktívnych miest na povrchu častic heterogénneho katalyzátora.

Brintzinger predstavil mostíkové (bridged) metalocénové komplexy, tzv. ansa metalocény, pôvodne pripravené za iným účelom a bolo očividné, že symetria katalyzátorového prekurzora môže určovať stereošpecifitu polymerizácie prochirálnych olefínov ako napr. propénu (Ravazi).

Vysoká aktivita a obrovský potenciál týchto katalyzátorov sa stali zjavnými na konci 80-tých rokov. V tých časoch sa metalocénové katalyzátory pre stereošpecifickú polymerizáciu polypropylénu (PP) stali hlavnou prioritou. Nebol to len „úlet“ pri výrobe izotaktického PP (Himont monopol), ale už bolo zrejme, ktoré metalocénové katalyzátory umožnia produkciu nových, na mieru ušitych polymérov a kopolymérov, ako aj mnoho ďalších materiálov vhodných na trh.

Skupina H.G. Alta [1] začala s výskumom metalocénových katalyzátorov v r. 1988 a stal sa z toho nekonečný príbeh. Do roku 2006 syntetizovali, charakterizovali a testovali viac ako 800 rôznych metalocénových katalyzátorov (a asi 700 ďalších) a stále pokračujú. Prečo?

Najneobvyklejšou vlastnosťou metalocénových katalyzátorov je fakt, že nepatrne rozdiely v štruktúre katalyzátora môžu mať obrovský dopad na priebeh katalýzy ako aj na štruktúru a vlastnosti polyméru.

Výskum nových polyolefínov založených na metalocénových technológiách reprezentuje značný pokrok v produkcií polyolefínov určených pre širokú oblasť aplikácií. Schopnosť získať homogénnu distribúciu krátkych rozvetvených reťazcov (short chain branching distribution) a kontrolovať molekulovú hmotnosť je mimoriadna a pozoruhodná.

Pridaná schopnosť zavádzat' dlhé rozvetvené reťazce (long chain branching LCB) do niečoho, čo môže okrem iného byť aj lineárny polyolefín otvorilo širokú škálu spracovateľských možností. LCB včlenené do lineárnych kopolymérov zvyšujú „shear thinning“ a elasticitu taveniny.

Lineárny low density polyetylén (**LLDPE**) bol a stále je produkovany použitím Ziegler-Nattových katalyzátorov už od 50-tých rokov [2]. Polyolefínovému trhu a technológiám v 80-tých rokoch dominoval LLDPE na báze α -olefínových kopolymérov vyrobených buď rozpúšťacím procesom (DuPont, Dow Chemical) alebo plynofázovým (gas phase) procesom (Union Carbide). Tieto polyméry reprezentovali značný pokrok vo fyzikálnych vlastnostiach cez LDPE s LCB vyrobeným konvenčným tlakovým procesom.

Výskum a komercializácia metalocénových polyolefínov v 90-tých rokoch viedli k zvýšenej produkcií týchto polymérov cez lineárny low density polyetylén (LLDPE), hlavne vzhľadom na hrúbku filmu a spracovateľnosť. Bolo vyvinutých niekoľko nových technológií [3, 4] a nové polyolefíny katalyzované tzv. metalocénmi, katalyzátormi s riadenou geometriou (constrained geometry catalysts **CGC**), alebo jednostrannými katalyzátormi [5, 6].

Nové LDPEs mali relatívne nedostatky v oblasti spracovania, homogenity mikroštruktúry a chovania sa taveniny, pretože v skutočnosti to sú zmesi frakcií polyetylénov so širokým rozsahom molekulových hmotností a vetvenia. Dosiahnutie priateľnej distribúcie komplexu komonomérov je základnou požiadavkou na LLDPE polyméry.

Teplotné stúpanie elučnej frakcionácie (temperature rising elution fractionation TREF) týchto kopolymérov odhaluje, že kopolymér môže dosiahnuť dva alebo tri režimy počas distribúcie komonoméru (vysokú, strednú alebo veľmi nízku hustotu) [7]. Existencia heterogenity intermolekulárnej distribúcie short chain branching (**SCB**) v tavenine polyolefínu komplikuje kryštalizačný proces a prechádza do nehomogénnej mikroštruktúry spôsobenej segregáciou komponentov.

Ako už bolo skôr dokázané, intra-chain branch distribúcia LLDPE bola zvyčajne heterogénna [5, 6, 8]. Heterogenita vzniká pri použití Ziegler-Nattových katalyzátorov, ktorými sú zvyčajne $TiCl_3$ a/alebo $TiCl_4$ podporované $MgCl_2$ a aktivované alumíniumalkyl redukciami.

Druhým dôležitým nedostatom väčšiny týchto polymérov je nedostatočná elasticita taveniny. Boli snahy pripraviť zmesi LLDPE s

tradičnými LCB LDPE, ktoré zvyšujú elasticitu taveniny a shear thinning [9, 10]. Príchod α -olefinových kopolymérov vyrobených pomocou vysoko účinných jednostranných metalocénových katalyzátorov sprístupnili komercializáciu týchto LLDPE s ich prirodzenými nedostatkami. Technológie jednostrannej katalýzy zaviedli úspešnú polymerizáciu dovtedy nedosiahnuteľných polymérov: stereoregulárnych polypropylénov (PP), syndiotaktických polystyrénov (PS), etylén/styrén (ES) kopolymérov a blokových kopolymérov [11].

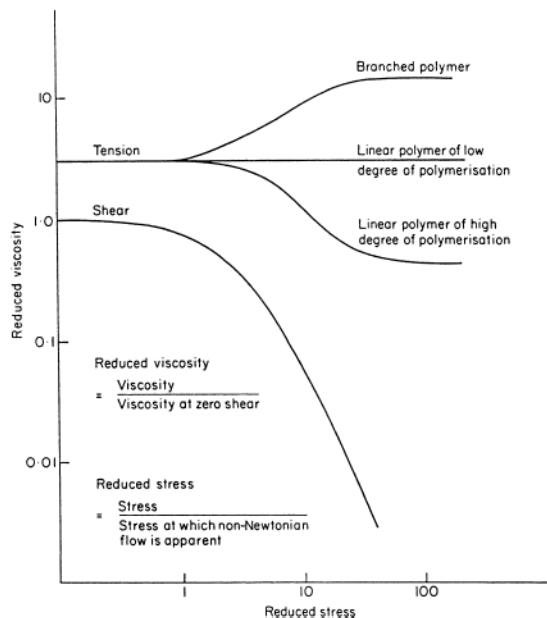
Niektoré z metalocénových katalyzátorov určených pre polymerizáciu polyolefínov sa skladajú zo IVb skupiny prechodných kovov (Ti, Zr, Hf atď.) s bočnými cyklopentadienyl kruhovými štruktúrami aby poskytovali priestorovo rušené (hindered) reakčné miesto.

Výsledkom použitia jednostranných metalocénových katalyzátorov je oveľa homogénnejšia distribúcia komonomérov so skoro perfektnou regularitou a nižšia polydisperzita [12-14]. Najzaujímavejší príklad aplikácie tejto technológie (Down Chemical) zahŕňa katalytický prekurzor na báze kovu 4. skupiny, napr. titánu, ktorý môže byť aktívny ako $Ti(IV)$ dialkyl alebo $Ti(II)$ dienový komplex [15]. Prekurzor je aktívny pre polymerizáciu olefínov pomocou Lewisových kyslých katalyzátorov v kombinácii s modifikovaným metylalumoxánom (MMAO) a boranmi ako napr. tris-perfluorofenylboran (FAB). Táto technológia bola vyvinutá k použitiu tejto skupiny katalyzátorov pri vyšších polymerizačných teplotách a na dosiahnutie vyššej účinnosti. Precízne výsledky získané použitím týchto katalyzátorov sú spojené s polymerizačným prostredím počas priemyselného využitia.

Reológia Spracovateľnosť a LCB

Reologické chovanie sa polymérnych tavenín zahŕňa tri pojmy: viskozitu, elasticitu a rozpad (fracture). Koeficient viskozity (η) je mierou ľahkosti toku taveniny, elasticita je mierou ohybnosti polymérnej taveniny indikovaná napäťom taveniny a rozpad je

spôsobený prekročením limitného stupňa fyzikálneho napäťa. Klasická Newtonská definícia viskozity je: viskozita = šmykové napätie/šmyková rýchlosť, v závislosti od času ako jednoduchá Hookovská odpoveď na elasticitu hmoty. Podmienkou Newtonskej viskozity je, že je závislá od šmykovej rýchlosťi, zvyčajne pri nízkych šmykových napätiach (Obr. 1).



Obr. 1. Odpoveď ľahu a šmyku polymérneho toku vo vzťahu redukovaná viskozita verus redukované napätie (podľa Cogswella).

Cogswellová schéma (Obr. 1) ilustruje všeobecnú odpoveď polymérnej taveniny počas toku, kde tavenina je najprv pretláčaná cez kapiláru pod šmykovým napäťom a výsledný extrudat vykazuje elasticitu a napätie taveniny. Ak šmyková rýchlosť stúpa v Newtonskom režime, viskozita klesá a odpovedou je tzv. shear thinning. Napätie taveniny môže klesať, zostať konštantné alebo stúpať, závislé alebo nie na linearite polyméru s vysokou alebo nízkou mólovou hmotnosťou, alebo na vetvení polyméru. Rozvetvený polymér je výnimcočný v tom, že môže súčasne zvyšovať napätie taveniny a tiež vykazovať shear thinning. Čiže, mólová hmotnosť, typ a distribúcia vetvenia môžu celkovo ovplyvňovať reológiu a spracovateľnosť polyolefínov [11].

Katalýza etylén/α-olefín kopolymérov s vynútenou geometriou poskytuje oproti Z-N katalyzátorom zlepšenú spracovateľnosť vo forme stability a hladkosti a odolnosti voči rozpadu taveniny [8].

Zvýšené shear thinning v kombinácii so zvýšeným napäťom taveniny (spojené s LCB) je dosiahnuté pre tieto polyméry v závislosti od ich typu.

LCB budú tiež podporovať stabilitu extrudatu (okrem iného aj neprítomnosť nerovnosti povrchu „sharkskin“ a iných defektov povrchu) prostredníctvom krátkych relaxačných časov v tavenine počas extrúzie. Toto pomáha minimalizovať „spätný tok“ taveniny, ktorý je spojený s obnovou elastického napäťa v protiprúde.

Ďalšou požiadavkou pri použití metalocénových technológií je aby bolo možné riadiť zmenu v citlivosti šmykovej rýchlosťi a sile taveniny (melt strength) [16].

Chum a kol. [8] odporúča pre dosiahnutie zvýšeného shear thinning zvýšenie obsahu LCB, Cheng [16] získal podobnú zmenu zvýšením MWD (molecular weight distribution), pričom dosiahol stav, kde LDPE môže byť miešaný s metalocénovými polyolefínmi na dosiahnutie zvýšenia elasticity taveniny. Obidvaja zhodne uvádzajú dôležitosť úzkej distribúcie mólovej hmotnosti metalocénových polyolefínov.

Cahi [17] odporúča na základe charakterizácie extensional viskozity (použitím Rheotensu, čo je extensional reometer na báze kapilárneho reometra), že lepšia spracovateľnosť LCB môže byť dosiahnutá rozšírením MWD. Zjednodušene povedané: shear thinning je samo osebe silným indikátorom prítomnosti LCB ale neznamená absolútну determináciu ich počtu a typov.

Relatívny obsah LCB pri katalýze polyolefínov s riadenou geometriou sa môže približne určiť pomocou ^{13}C NMR [17, 18] alebo SEC [19], ale dôkladná kvantifikácia LCB a identifikácia ich typov je problematická [20]. Tieto metódy sú tým nepresnejšie, čím je obsah LCB nižší, pretože polyolefíny vykazujú rozdielnu reológiu tavenín bez ohľadu na rozdiely v MWD či skutočnej viskozite. Vega a kol. [21] navrhovali spôsoby

detekcie nízkych obsahov LCB použitím nízko amplitúdového oscilátora na meranie šmykového toku. Napriek všetkým snahám o definíciu a typológiu LCB v metalocénových polyolefínach je táto problematika stále otvorenou otázkou.

Izotaktický PP (iPP) sa zmesoval s rôznymi elastomérmi (najčastejšie EPDM) pre dosiahnutie lepšej rázovej pevnosti (impact strength) pri nízkej teplote [22]. Kopolyméry etylén/1-oktén (EOC) so širokou distribúciou môlevej hmotnosti vyrobené metalocénovou technológiou boli komercializované a produkty s obsahom okténu 20-40% hm. sú určené ako náhrada za tradičné impact modifikátory, ako je EPDM [23]. Literatúra uvádzá, že šmyková citlivosť týchto polymérov môže byť kontrolovaná na požadovanú úroveň selektívou inkorporáciou LCB pri zachovaní dobrých fyzikálnych vlastností, úzkej distribúcii vetvenia krátkych reťazcov a úzkej distribúcii môlevej hmotnosti [24].

Práca [25] je zameraná na hodnotenie reológie kopolymérov etylén/oktén (EOC) získaných metalocénovou technológiou, polypropylénu (PP), etylén-propylén-dien kopolyméru (EPDM) a ich zmesí. Štúdium reológie zmesí má veľký význam pre ich ďalšie aplikácie a je dôležitou charakteristikou aj z toho dôvodu, že mechanické vlastnosti zmesi sú silne ovplyvnené ich deformačnou históriaou.

Tokové vlastnosti čistých polymérov a zmesí EOC/PP a EPDM/PP boli stanovené pri 220°C na kužeľ-platnička reometri pri uhlovej frekvencii 0,01-100 rad/s. Na hodnotenie nameraných hodnôt bol použitý Crossov model. Vysoké šmykové rýchlosťi sa merali na Instron kapilárnom reometri s rozsahom šmykových rýchlosťí 27-2700 s⁻¹. Vzorky zmesí obsahovali 0; 5; 20; 50; 80 a 100% elastoméru v PP.

Zo získaných výsledkov je zrejmé, že reologické chovanie sa zmesí EOC/PP a EPDM/PP pri vysokých šmykových rýchlosťach je veľmi podobné. Je to spojené s faktom, že pri vysokých šmykových rýchlosťach majú vetvy EOC tendenciu sa narovnávať (usporiadávať) čím sa veľmi

približuje k reologickému chovaniu druhého elastoméru (EPDM).

Pri nízkych frekvenciách vykazujú EOC/PP zmesi rozdielne chovanie v rozsahu 0,01-0,1 rad/s. EOC vykazuje nižšiu viskozitu a ako obsah EOC narastá viskozita zmesí klesá. V rozsahu 0,1-100 rad/s je viskozita zmesí EOC/PP v rozsahu viskozít čistých komponentov a stúpa s narastajúcim obsahom EOC. Tieto závislosti závisia od tvaru molekuly EOC, ktorá nadobúda rôzne konformácie v závislosti od rozsahu šmykovej rýchlosťi.

Zistilo sa tiež, že na hodnotenie reologických vlastností EOC a EOC/PP zmesí pri nízkych frekvenciách môže byť použitý Crossov model, ktorý ale nie je vhodný pre EPDM a EPDM/PP systémy.

Polyetylény patria k najpoužívanejšej skupine plastických materiálov v priemysle. Majú výhodu v tom, že sa dajú ľahko charakterizovať vzťahy medzi štruktúrou a obsahom komonomérov [26]. Jedným z najnovších členov tejto skupiny polymérov sú ethylen-oktén kopolyméry, vyrábané metalocénovou technológiou riadenej katalýzy, ktoré vykazujú molekulovú štruktúru s úzkou distribúciou molekulovej hmotnosti a uniformitou v distribúcii komonomérov. Šmyková citlivosť týchto kopolymérov môže byť kontrolovaná na požadovanú úroveň prostredníctvom inkorporácie vetvenia dlhých reťazcov (LCB long chain branching) [27, 28]. Kopolyméry s viac ako 20% okténu sú vysokoelastické a vďaka chemickej jednoduchosti a ľahkej spracovateľnosti môžu byť použité do tuhých polyolefínových polymérov ako PP a PE a následne využité v automobilovom priemysle [29].

Aj keď už bolo publikovaných veľa prác ohľadom reológie metalocénových polymérov, štúdia reológie zmesí založených na týchto polyméroch sú limitované.

Reologické vlastnosti a morfologické charakteristiky zmesí na báze HDPE a dvoch rozdielnych komerčných typov EOC (EOC15 a EOC20) boli hodnotené v práci M. Guimaraesa a kol. [30]. Zmesi s obsahom 5-80% EOC boli pripravené na jednozávitovkom extrúderi Wortex pri

teplote 230°C. Viskoelastické vlastnosti boli hodnotené na reometri SR200 použitím kužeľ-platnička geometrie pri 190°C, frekvenčný rozsah bol 10^{-1} - 10^{-2} rad/s, v dusíkovej atmosfére. Morfológia zmesí bola hodnotená pomocou SEM. Bolo zistené, že reologické vlastnosti HDPE/EOC zmesí sú významne ovplyvnené podielom LCB a molekulovou hmotnosťou metalocénového elastoméru. Systémy HDPE/EOC15 boli viac pseudoplastické ako EOC20 systémy. Obidva systémy prezentujú určitý stupeň homogenity v roztavenom stave a dobrú medzifázovú adhéziu, ktorá prechádza do určitého stupňa v tuhom stave a je preferovaná v produkcií inžinierskych materiálov s dobrými mechanickými vlastnosťami. Napriek rozdielnym reologickým vlastnostiam je morfológia obidvoch systémov veľmi podobná. Malá veľkosť častíc dispergovanej fázy je jedným z faktorov podporujúcich dobrú kompatibilitu týchto zmesí v tavenine alebo v tuhom stave. Skupina polyolefínov zahŕňajúca polyetylény kopolymerizované rozličnými typmi kopolymérov (tzv. etylén- α -olefín kopolyméry) je široká. Početné aplikácie týchto polymérov sa postupne zvyšujú a výskum je zameraný aj na oblasť ich aplikácií s konvenčnými polyolefínmi [31, 32]. Vplyv modifikácie PP použitím etylén- α -olefín kopolymérov (EOC) na mieste ich tradičného použitia príťahoval zvláštnu pozornosť [33, 34, 35]. Množstvo existujúcich prác bolo zameraných na hodnotenie zmesí PP s EOC-oktén kopolymérmi a taktiež na porovnanie EOC-oktén s EOC-butén kopolymérmi. Okrem iného sa v literatúre našli rozpory týkajúce sa miešateľnosti týchto zmesí. Aj keď sa zdá, že vo väčšine prípadov sú termodynamicky nemiešateľné, bolo publikované, že kopolyméry s vysokým podielom buténu alebo hexénu sú miešateľné s iPP v amorfnej oblasti [23, 36, 37] a že čiastočná miešateľnosť zmesí PP s EOC môže existovať pri nízkom obsahu kopolyméru (pod 10%) [38]. Vzhľadom na nízku molekulovú hmotnosť EOC je jednou z možných aplikácií ich využitie ako impact modifikátorov v nízkomolekulovom polypropyléne.

V práci [39] je prezentované porovnanie termo-reologických vlastností, morfológie a mechanických vlastností systémov

obsahujúcich nízkomolekulový iPP a dva typy EOC na báze buténu a okténu. Hodnotila sa tiež ich termodynamická miešateľnosť a kompatibilita. Zmesi (10-70% EOC) boli pripravené pomocou dvojzávitkového extrúdera ZSK-30 (Werner Pfleiderer) pri teplote 210°C. Na stanovenie reologických vlastností sa použil stress reometer ViscoTech pri teplotách 170-230°C. Z výsledkov vyplýva, že zmesi PP s etylén- α -butén a etylén- α -oktén kopolymérmi sú nemiešateľné v tavenine a v tuhom stave v celom rozsahu koncentrácií. Nízke medzifázové napätie medzi fázami naznačuje dobrú mechanickú kompatibilitu, čo je tiež zrejme z výrazného zlepšenia húževnatosti pri adicii EOC do PP matrice. Nie sú tam významné rozdiely v medzifázovom napätií, preto je možná kompatibilita a fázová adhézia medzi butén a oktén systémami. Morfológia má významný vplyv na mechanické vlastnosti. Prechod z plastických na vysokoelastické vlastnosti bol pozorovaný nad 50% obsahom EOC, čo sa zhoduje s fázovou inverziou. Dodatočná extrúzia (post-extrusion shearing) pri veľmi nízkom napätií dramaticky zmenila morfológiu, čo malo za následok formovanie predĺžených fibríl a sub-mikrónových častíc.

V práci [35] boli hodnotené vlastnosti zmesí PP/mEOC pripravených na jednozávitkovom extrúderi s prispôsobenou závitovkou. Obsah 1-okténu v EOC bol 25% hm. a celkový obsah EOC v zmesi bol v rozsahu 1-30% hm. Reologické vlastnosti zmesí boli hodnotené na Rosand dual kapilárnom reometri s priemerom kapiláry 1mm a dĺžkou 16 mm, pri teplotách 197, 217 a 237°C a šmykových rýchlosťach 300-4600 s^{-1} . Teoretická viskozita sa počítala podľa Ferryho [40] a vypočítané hodnoty sa porovnávali s nameranými.

Viskozita obidvoch čistých zložiek ako aj ich zmesí klesá so stúpajúcou šmykovou rýchlosťou indikujúc pseudoplastické chovanie pri teplote 197°C. Podobné správanie bolo zaznamenané pri teplotách 217 a 237°C. Viskoza EOC nad rozsahom skúmaných šmykových rýchlosťí je vyššia než u PP alebo u jeho zmesí s EOC. Šmyková viskozita PP iba slabo stúpa s 30%

obsahom EOC. Z grafických závislostí šmykového napäťia verus šmykovej rýchlosťi boli lineárnom regresiou získané hodnoty exponentu mocninového zákona (n) a indexu K . Exponent n vykazuje minimálne odchýlky v závislosti od zloženia zmesi alebo od teploty. Naopak index K , ktorý ako je známe je citlivý na teplotu, vykazuje veľké rozdiely v závislosti na šmykovej rýchlosťi a teplote. Hodnoty indexu K stúpajú so stúpajúcim obsahom EOC do 15% hm. a potom pozvoľna klesajú až do 30% hm. obsahu EOC v zmesi. Zároveň index K klesá so zvyšujúcou sa teplotou a najnižšie hodnoty pre polyméry i pre zmesi boli získané pri teplote 237°C. Podobné výsledky pre exponent n pre ďalšie zmesi PP/EOC boli získané v práci D. Silvu [41] a pre polyolefín/kaučuk zmesi v práci Choudaharyho [42]. Vplyv zloženia zmesí na aktivačnú energiu nie je významný. Dobrá zhoda sa získala porovnaním hodnôt experimentálnej a teoretickej viskozity pri všetkých teplotách a pre všetky tri konštantné šmykové rýchlosťi, kde obsah EOC v zmesi bol pod 15% hm. Pri vyššom obsahu EOC boli zaznamenané nepatrné odchýlky. Toto chovanie je zhodné hlavne pre zmesi s nízkym obsahom EOC s jasným stupňom miešateľnosti medzi PP a EOC fázami. So zvyšujúcou koncentráciou viskóznejšieho EOC nastáva separácia fáz v zmesi.

Linear low density PE (LLDPE) patrí k významnej skupine komerčných polymérov, ktoré majú rozdielnú molekulovú štruktúru a široký rozsah spracovateľských vlastností, ktoré sú ovplyvniteľné hlavne kopolymerizačným procesom a predovšetkým typom katalyzáčného systému, ako aj typom, množstvom a distribúciou short chain branches (SCB) získaných aplikáciou komonoméru (napr. 1-buten, 1-hexen, 1-oktén) do ináč lineárneho polyméru [43].

V práci [44] sa skúmal vplyv obsahu komonomérov v sérii šiestich typov metalocénových kopolymérov na báze etylén-1-oktén (mLLDPE) s rôznou hustotou a obsahom komonoméru, spolu s jedným typom Ziegler kopolyméru na báze etylén-1-oktén (zLLDPE), s podobnými hustotnými charakteristikami a obsahom SCB ako jeden

z metalocénových polymérov. Prvým cieľom práce bolo štúdium vplyvu obsahu komonoméru a typu katalyzátora na štruktúrne, termomechanické a reologické charakteristiky polymérov. Druhým cieľom bol vplyv týchto parametrov na termooxidačnú stabilitu počas tavenia pri rôznej teplote a taktiež výskum mechanizmu oxidácie pomocou korelácie chemických a reologických zmien počas tavenia polyméru. Vzorky polymérov boli pripravené v mixéri (Hampden-RAPRA torque reometer) pri konštantných otáčkach (60 ot/min) a rôznych teplotách 220, 250, 270 a 290°C, za čas 10 minút. Boli stanovené tokové charakteristiky všetkých polymérov (pred spracovaním) a tiež štandardný nízko šmykový index toku (LMI low shear melt index) a vysoko šmykový index toku (HMI). Polyméry s vyšším obsahom komonoméru vykazujú nižší index toku indikujúci vyššiu viskozitu. Toto bolo potvrdené aj meraniami na kapilárnom reometri vykonanými pri rôznych teplotách v širokom rozsahu šmykových rýchlosťí, čo zahŕňa podmienky extrúzie. Všetky vzorky polymérov vykazujú shaer thinning počas toku, t.j. šmyková viskozita klesá so zvyšujúcou sa šmykovou rýchlosťou. Polyméry sa deformujú počas šmykového i elongačného toku a taktiež funkcie šmykovej i elongačnej viskozity sú ovplyvňované molekulovou architektúrou, to znamená, že sú viac citlivé na štruktúrne zmeny v polyméroch, hlavne na distribúciu môlevej hmotnosti (MWD) a stupeň vetvenia (SCB). Bolo zistené, že obsah komonoméru má veľký vplyv na vlastnosti polymérov a ich spracovateľské charakteristiky. Polyméry s vysokým obsahom komonoméru vykazovali vyššiu šmykovú viskozitu podporovanú nízkymi hodnotami HMI (high shear melt index).

Správanie sa metalocénového lineárneho nízko-hustotného polyetylénu (m-LLDPE) v zmesi s metalocénovým vysoko-hustotným PE (m-HDPE) a s LDPE bolo študované v dynamickom i ustálenom stave pomocou paralelného platničkového reometra pri 160, 180 a 200°C [32].

Metalocénové polyetylény, ako m-HDPE alebo m-LLDPE, ktoré obsahujú malé množstvo LCB vykazujú reologické rysy pri dynamickej viskozite, relaxačnom čase, elastickom module, aktivačnej energii toku a pevnosti taveniny. Na základe vplyvu teploty na dynamickú viskozitu, relaxáciu nulovej šmykovej viskozity a skutočnej (vnútornnej) viskozity, ako aj rozdielu medzi lokáciou píkov „viskozita MWD“ a GPC MWD (gel permeation chromatography) boli navrhnuté tri metódy na hodnotenie stupňov LCB.

Na druhej strane, jedným z najdôležitejších výsledkov výskumu v oblasti metalocénových polyolefínov v posledných rokoch bol návrh produkovať polyolefíny s bimodálnou MWD. Materiál produkovaný pri prevádzke dvoch polymerizačných reaktorov za rozdielnych podmienok v sérii, je polymérnu zmesou dvoch „frakcií“ s priemernými mólovými hmotnosťami, ktoré sa významne odlišujú. Potenciálne nebezpečenstvo nehomogenít vo vnútri materiálu dokonca aj v prípade identickej chemickej kompozície obidvoch frakcií mólovej hmotnosti, vysokej aj nízkej, už bolo zaznamenané [45]. Negatívne efekty nehomogénnosti zahŕňajú problémy pri spracovaní ako je deformácia povrchu, fraktúra taveniny ako aj zhoršenie mechanických a optických vlastností produktov. Napriek tomu sú polyolefínové zmesi značne zaujímavé pre výskum i pre priemysel. Z toho dôvodu je potrebné lepšie pochopenie, popísanie a predikcia vlastností týchto zmesí [46]. Avšak, fyzikálne vlastnosti komponentov sú príliš podobné, aby umožnili detekciu fázovej separácie priamo v tavenine, takže fázové chovanie mnohých bežných binárnych zmesí, napr. HDPE/LDPE, nie je ešte stále úplne objasnené [47]. Reológia je dôležitou pomôckou v polymérnom výskume pri stanovení molekulovej štruktúry a fázového správania [48].

Nulová šmyková viskozita m-LLDPE/m-HDPE zmesí veľmi dobre korešponduje s pravidlom log-additivity pri rozdielnej teplote. Charakteristický relaxačný čas a frekvencia mení linearitu so stúpajúcou frakciou m-HDPE. Tieto výsledky potvrdzujú

že systém sa skladá z miešateľných zmesí. Termálne vlastnosti m-LLDPE/m-HDPE zmesi sú veľmi podobné jedno komponentnému systému. Zároveň, HDPE vykazuje odlišné reologické chovanie, čím sa predpokladá nízky stupeň LCB. Obidve rozdielne metódy kalkulácie LCB to potvrdzujú.

Naopak, zmesi m-LLDPE/LDPE vykazujú pozitívnu odchýlku od log-additivity pravidla, ktorá sa veľmi dobre hodí k Utrackemu rovnici pre nemiešateľné zmesi. Charakteristický relaxačný čas a frekvencia zaznamenali výraznú zmenu s malým obsahom LDPE v zmesi. Autori predpokladajú, že ide o nemiešateľné zmesi, ktoré sa chovajú ako dobre stabilizovaná emulzia. Termické vlastnosti m-LLDPE/LDPE zmesi sú zhodné s ich reologickými vlastnosťami. Výsledky teda ukazujú, že príavok m-HDPE s množstvom LCB k m-LLDPE poskytuje lepšiu spracovateľnosť pri vstrekovani, vákuovom formovaní ako aj pri príprave fólií.

Reologické charakteristiky a miešateľnosť m-LLDPE a LDPE už boli viackrát publikované [49-54], hlavne za účelom skúmania miešateľnosti v tavenine. Yamaguchi a Abe [49] usúdili na základe časovo-teplotných výsledkov, že m-LLDPE a LDPE sú miešateľné v tavenine pri všetkých zloženiach zmesi. Tie isté závery dosiahol Kwag [54] použitím Cole Cole diagramov ako kritéria miešateľnosti. Pri tom istom ponímaní Xu a kol. [50] predpokladal, že pozitívna odchýlka lineárnej viskozity η_0 od pravidla logaritmickej aditivity, v diagramoch η_0 verus zloženie zmesí, indikuje nemiešateľný stav tavenín zmesi. Hussein [51-53] na základe dynamicko vysokoelastických meraní usúdil, že miešateľnosť závisí na obsahu SCB v m-LLDPE. Podľa týchto autorov, roztavené zmesi m-LLDPE/LDPE sú miešateľné v prípade obsahu 10-30 vetiev/1000C v LLDPE. Spektroskopické a SANS štúdie potvrdili, že SCB hrá dôležitú úlohu pri miešateľnosti v roztavenom stave [55-58].

Na druhej strane, veľa publikácií referuje o využití reologických meraní v súvislosti

s miešateľnosťou m-LLDPE/LDPE zmesí [54, 59, 60]

V práci [61] prispôsobili lineárnu viskozitu zmesí m-LLDPE/LDPE z dynamicko viskoelastických meraní modelu voľného objemu navrhnutému pre miešateľné systémy. Časovo-teplotná metóda bola použitá na overenie miešateľnosti a nemiešateľnosti jednotlivých zmesí. Vplyv miešateľnosti na reologické charakteristiky bol stanovený pomocou extrúzie cez kapiláru so zameraním na deformáciu povrchu (tvorba „sharkskin“).

Viskoelastické vlastnosti sa stanovili pomocou reometra ARES s paralelnou geometriou platničiek s priemerom 25 mm, frekvenčnom rozsahu 10^{-2} -10 Hz a pri teplote 130-190°C. Merania kapilárnej extrúzie boli stanovené na zariadení Göttfert Rheograph 2002 reometry. Vzorky boli spracované ako monofilamenty použitím „homemade“ zvlákňovacej linky pri teplote 190°C.

Výsledky merania viskozity a časovo-teplotnej superpozície potvrdili, že zmesi m-LLDPE/LDPE, okrem zmesi 47,5% mLLDPE/52,5% LDPE, boli miešateľné v roztavenom stave. Extrúzna reometria indikuje že jadro-plášť morfológia je rozvinutá v nemiešateľných zmesiach, kde nízko hustotný LDPE uzatvára m-LLDPE fázu. Technické limity zapríčinené nemiešateľnosťou sú zrejme pri neschopnosti tohto dvojfázového systému k vstrekovaciemu procesu výroby fólií, pri ktorom je požadovaná vyššia homogenita taveniny než pri ostatných spracovateľských metódach.

Vzhľadom na ostatné praktické reologické charakteristiky zmesí s obsahom m-LLDPE, najpozoruhodnejším výsledkom je posun sklonu k nerovnostiam povrchu tzv. „sharkskin“ k vyšším šmykovým rýchlosťam, pozorovaný pri zmesi 87,5% mLLDPE/12,5% LDPE.

Experimenty spracovania taveniny, ktoré umožňujú stanovenie zdanlivej elongačnej viskozity, ako aj napäcia pri lome taveniny sa ukázali ako vhodné techniky pre výskum nerovností povrchu tzv. „sharkskin“. Na základe nedávneho objaveného modelu Miglera a kol. [105, 106] sa predpokladá, že oneskorenie tvorby sharkskin pozorované pri

zmesi 87,5% m-LLDPE/12,5% LDPE je možno spôsobené zvýšením elongačnej viskozity podporenej prítomnosťou LCB. Avšak tento výhodný vplyv LCB molekúl neboli potvrdené pri pokusoch vstrekovania fólií.

Reológia a morfológia multifázovej zmesi polymérov je silno ovplyvnená medzifázovými charakteristikami. Najväčšie úsilie sa v súčasnosti vynakladá na výskum správania sa nemiešateľných zmesí [62-65].

Znížením medzifázového napäťia v týchto systémoch sa môže dosiahnuť stabilnejšia morfológia s jemnejšou dispergovanou fázou. Uznávaným spôsobom je použitie kompatibilizátorov, čím sa zvýší adhézia a zníži medzifázové napätie. Je to možné ďalšou adíciou blokových kopolymérov do systému, alebo in situ reakciou medzi komponentmi zmesi [66-76].

V polymérnej zmesi kompatibilizovanej blokovým alebo plneným kopolymérom je časť kompatibilizátora ukotvená pozdĺž medzifázy a chemické alebo fyzikálne interakcie s komponentmi zmesi vytvárajú hrubšiu vrstvu medzifázy. V chemicky kompatibilizovaných zmesiach sú produktom medzifázových reakcií nové kopolyméry s vyššou molekulovou hmotnosťou než originálne makromolekuly, čo vedie k zvýšeniu viskozity zmesi [66, 67, 77-80].

Moan a kol. [81] zistil, že tieto nové kopolyméry indukujú prídavný relaxačný mechanizmus čím dochádza k zvýšeniu pamäťového (storage) modulu. Tento nový relaxačný mechanizmus, potrebný pre deformáciu sférických častíc do ich pôvodného tvaru, silno závisí od množstva a typu použitého blokového kopolyméru [82]. Niekol'ko modelov na popísania vplyvu kompatibilizátorov na deformáciu dispergovanej fázy bolo navrhnutých alebo odvodených z reologických parametrov, napr. komplexný šmykový modul G^* , pamäťový (storage) modul G' a stratový modul G'' [83-94]. Najpoužívanejším je Palierného model [85], ktorý znázorňuje reologickú odozvu rôznych zmesných systémov [95-101].

Friedrich a kol. [102] tvrdí, že distribúciu veľkosti častíc je možné odvodiť

z nameraných hodnôt ak je známe medzifázové napätie. Na druhej strane, medzifázové napätie môže byť stanovené z distribúcie veľkosti častíc použitím Palierneho modelu [95, 96].

Taktiež mikromechanické modely, napr. Coranov a Patelov [103], ktoré vyjadrujú morfológiu, spolu s bežnými zmiešavacími pravidlami môžu byť použité k popisu získaných reologických odoziev [104].

Morfológia a reológia nemiešateľných zmesí polytrimetylén tereftalátu (PTT) s m-LDPE s rôznym obsahom kompatibilizátora bola skúmaná a teoreticky analyzovaná v práci S.H. Jafaru a kol. [101]. Ako modifikátor adhézie nemiešateľných polymérov bol použitý terpolymér na báze glycidyl metakrylátu. Palierneho analýza spolu s mikromechanickým Coranovým modelom boli použité na ďalšie analyzovanie získaných dát.

Dve série PTT/m-LDPE zmesí (75% PTT a 25% PTT) s rôznym obsahom kompatibilizátora boli pripravené na kónickom dvojzávitovkovom extrúderi (DACA) pri teplote 230°C za čas 10 min. Reologické vlastnosti sa stanovili pomocou oscilačného reometra (ARES) s paralelnou geometriou platničiek (ϕ 25 mm) pri teplote 260°C. Morfológia bola skúmaná pomocou SEM.

Zo získaných výsledkov je zrejme, že veľkosť častíc v systéme PTT75/mLLDPE25 klesá priamo úmerne s obsahom kompatibilizátora, až do jeho 5% obsahu. Nad 5% obsahom kompatibilizátora sa veľkosť častíc nemení. Je to spôsobené nasýtením medzifázy kompatibilizátorom, čo má za následok redukciu jeho účinnosti. Okrem toho, komplexná viskozita tohto systému sa zvyšuje s nárastom hladiny kompatibilizátora, čo je spojené s interakciami terpolyméru s komponentmi zmesi. Morfológia systému PTT25/mLLDPE75 ukazuje na nasýtenie medzifázy už pri 2,5% obsahu kompatibilizátora. Reologické merania poukazujú na zvýšenie reologických parametrov pri obsahu kompatibilizátora do 5% a výrazne poklesnú pri 10% obsahu terpolyméru. Čiže, prídavok kompatibilizátora

zvyšuje magnitúdu píkov relaxačného času. Coranov model sa ukázal ako vhodný k popisu experimentálnych dát a vyhodnoteniu dynamických modulov, čo bolo vysvetlené na základe interakcií kompatibilizátora s komponentmi naprieč medzifázou a vytvorením typu fyzikálnej medzimolekulovej siete s jej vlastnou medzou napäcia.

Polyolefíny polymerizované použitím metalocénových technológií poskytujú dôležité spracovateľské atribúty spolu so širokou škálou aplikácií. V poslednom desaťročí bol zaznamenaný veľký pokrok v schopnosti navrhovať varianty nového polyolefínu so zlepšenými vlastnosťami a spracovateľnosťou. Riadená distribúcia homogénneho vetvenia krátkych reťazcov a distribúcia môlevej hmotnosti polymérov pre špecifické aplikácie je veľmi pozoruhodná. Pridaná schopnosť zavádzat LCB do ináč lineárneho polyolefínu otvorila široký rozsah možností ich ďalšieho spracovania. Ukazuje sa byť zrejme, že LCB včlenené do lineárnych kopolymérov zvyšujú shear thinning a elasticitu taveniny, aj keď to nemusí platiť pri všetkých typoch polyolefínov s LCB architektúrou.

Podávanie: Táto práca vznikla s podporou APVV, č. grantu 0226-06

Použitá literatúra:

1. H.G. Alt: Metallocene complexes as catalysts for olefin polymerisation, Coordination Chemistry Reviews 250 (2006), 1
2. G. Natta: Journal of Polymer Science, Part A-1 1 (1959), 425
3. S. Lai, G.W. Knight: ANTEC Proc. 51 (1993), 1188
4. A. Montagna, J.C. Floyd: MetCon'93 171 (1993)
5. J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.): Metallocene-based Polyolefins-Preparation, Properties and Technology, Vols. 1 and 2, Wiley, New York, 2000

6. G.M. Benedikt, B.L. Goodall (Eds.): Metallocene-Catalysed Polymers. Materials, Properties, Processing and Markets; Plastics Design Library, William Andrew Inc. New York, 1998
7. L. Wild, T. Ryle, D. Knobeloch, I. Peat: Journal of Polymer Science, Polym. Phys. Ed. 20 (1982), 441
8. P.S. Chum, W.J. Kruper, M.J. Guest: Advan. Mat. 12 (2000), 1759-1767
9. L.A. Utracki: Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hanser, New York, 1989
10. J. Lu, H.J. Sue in Proceedings of the 2001 SPE Global Polyolefins Conference, 25-28 February, 2001, 149-163
11. R.A. Bubeck: Mater. Sci Eng. R 39 (2002), 1-28
12. J. Suhm, M.J. Schneider, R. Muelhaupt: J. Mol. Catal. A: Chem. 128 (1998), 215-227
13. F.M. Mirabella: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 39 (2001), 2800-2818
14. W. Liang, C.I. Kao, C. Bosnyak, L. Hazlitt: Polym. Mater.: Sci. Eng. 86 (2002), 392-395
15. D.D. Devore, F.J. Timmers, D.L. Hasha, R.K. Rosen, T.J. Marks, P.A. Deck, C.L. Stern: Organometallics 14 (1995), 3132
16. C.Y. Cheng, in: J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.): Metallocene-based Polyolefins-Preparation, Properties and Technology, Vol. 2, Wiley, New York, 2000, 435-459
17. C.K. Cahill, in: Proceedings of the Society of Plastics Engineers ANTEC'99, 1999, 1210-1212
18. J. Tian, P.D. Hustad, G.W. Coates: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001), 5134-5135
19. B.H. Bersted: J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), 3751-3765
20. J.C. Stevens: MetCon Huston (1993), 157
21. J.F. Vega, A. Santamaria, A. Munoz-Escalona, P. LaFuente: Macromolecules 31 (1998), 3639-3647
22. M. Yamaguchi, H. Miyata, K. Nitta: J. Appl. Polym. Sci. 62 (1996), 87-97
23. J.C. Randall, EPO 351208, Exxon Chemicals Patent, 1990
24. A.L.N. Silva, F.M.B. Coutinho, M.C.G. Rocha: J. Appl. Polym. Sci. 10 (1997), 2005
25. A.L.N. Silva, M.C.G. Rocha, F.M.B. Coutinho: Study of rheological behaviour of elastomer/polypropylene blends, Polymer Testing 21 (2002), 289-293
26. D.F. Bari: Impact of Technology on Global Polyethylene Technology in Materials, Processing Markets, Design Library, New York, 1998
27. A.A. Montaga: Chemitech 25 (1995), 44
28. B.A. Story, G.W. Knight: Proceedings of MetCon (1993), 111
29. C. Lotti, C.A. Correa, S.V. Canevarolo: Mat. res. 3 (2000), 37
30. M.J.O.C. Guimaraes, F.M.B. Cuotinho, M.C.G. Rocha, M. Farah, R.E.S. Bretas: Effect of molecular weight and long chain branching of metallocene elastomers on the properties of high density polyethylene blends, Polymer Testing 22 (2002), 843-847
31. F. Chen, R. Shanks, G. Amarasinghe: J. Appl. Polym. Sci. 81 (2001), 2227-2236;
32. Ch. Liu, J. Wang, J. He: Rheological and thermal properties of m-LDPE blends with m-HDPE and LDPE, Polymer 43 (2002), 3811-3818
33. A.L.N. Da Silva, M.C.G. Rocha, F.M.B. Coutinho, R. Bretas, C. Scuracchio: J. Appl. Polym. Sci. 75 (2000), 692-704;
34. N. Kukaleva, M. Jollands, F. Cser, E. Kosior: J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000), 1011-1018
35. T. McNally, P. McShane, G.M. Nally, W.R. Murphy, M. Cook, A. Miller: Polymer 43 (2002), 3785-3793
36. M. Yamaguchi, H. Miyata, K.H. Nitta: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 35 (1997), 953-961;
37. M. Yamaguchi, H. Miyata: Macromolecules 32 (1999), 5911-5916
38. N. Kukaleva, F. Cser, M. Jollands, E. Kosior: J. Appl. Polym. Sci. 77 (2000), 1591-1599; 26
39. M. Kontopoulou, W. Wang, T.G. Gopakumar, C. Cheung: Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene-a-olefin

- copolymer/polypropylene blends, *Polymer* 44 (2003), 7495-7504
40. J.D. Ferry: Viscoelastic properties of polymers. New York: Wiley, 1970
41. A.L.N. Da Silva, M.C.G. Rocha, F.M.B. Coutinho, R. Bretas, C. Scuracchio: *Polym. Test.* 19 (2000), 363
42. V. Choudhary, H.S. Varma, I.K. Varma: *Polymer* 32 (1991), 2541
43. W. Kaminsky: *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996), 3907
44. S.A. Malaika, X. Peng, H. Watson: Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomer content on thermo-mechanical, rheological and thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an internal mixer; *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006), 3131-3148
45. M. Gahleitner: *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001), 895
46. G.D. Wignall, R.G. Alamo, E.J. Ritchson, L. Mandelkern, D. Schwahn: *Macromolecules* 34 (2001), 8160
47. M. Agamalian, R.G. Alamo, M.H. Kim, J.D. Londono, L. Mandelkern, G.D. Wignall: *Macromolecules* 32 (1999), 3093
48. P.M. Wood-Adams, J.M. Dealy, A.V. deGroot, O.D. Redwine: *Macromolecules* 33 (2000), 7489
49. Yamaguchi M, Abe S. *J Appl Polym Sci* 1999;74:3153
50. Xu J, Xu X, Chen L, Feng L, Chen W. *Polymer* 2001;42:3867
51. Hameed T, Hussein IA. *Polymer* 2002;43:6911
52. Hussein IA, Hameed T, Sharkh BFA, Mezghani K. *Polymer* 2003;44: 4665
53. Hussein IA, Williams MC. *Polym Eng Sci* 2004;44:660
54. Kwag H, Rana D, Cho K, Rhee J, Woo T, Lee BH, et al. *Polym Eng Sci* 2000;40:1672
55. Alamo RG, Londono JD, Mandelkern L, Stehling FC, Wignall GD. *Macromolecules* 1994;27:411
56. Tashiro K, Imanishi K, Izuchi M, Kobayashi M, Itoh Y, Imai M, et al. *Macromolecules* 1995;28:8484
57. Schipp C, Hill MJ, Barham PJ, Cloke VM, Higgins JS, Oiarzabal L. *Polymer* 1996;37:2291
58. Tashiro K, Gose N. *Polymer* 2001;42:8987
59. Mavridis H. *J Plast Film Sheeting* 2001;17:253
60. Ajii A, Sammut P, Huneault MA. *J Appl Polym Sci* 2003;88:3070
61. R. Pérez, E. Rojo, M. Fernández, V. Leal, P. Lafuente, A. Santamaría: Basic and applied rheology of m-LLDPE/LDPE blends: Miscibility and processing features, *Polymer* 46 (2005), 8045-8053
62. Zhang ZL, Zhang HD, Yang YL, Vinckier I, Laun HM. *Macromolecules* 2001;34:1416
63. Jeon HS, Nakatani AI, Han CC, Colby RH. *Macromolecules* 2000;33: 9732
64. Castro M, Carrot C, Prochazka F. *Polymer* 2004;45:4095
65. Kernick WA, Wagner NJ. *J Rheol* 1999;43:521
66. Aravind I, Albert P, Rnganathaiah C, Kurian JV, Thomas S. *Polymer* 2004;45:4925
67. Dharaiya D, Jana SC, Shafi A. *Polym Eng Sci* 2003;43:580
68. Jafari SH, Pötschke P, Stephan M, Warth H, Alberts H. *Polymer* 2002; 43:6985
69. Ramic AJ, Stehlin JC, Hudson SD, Jamieson AM, Manas-Zloczower I. *Macromolecules* 2000;33:371
70. Iza M, Bousmina M, Jérôme R. *Rheol Acta* 2001;40:10
71. Yang J, Shi D, Gao Y, Song Y, Yin J. *J Appl Polym Sci* 2003;88:206
72. Sundararaj U, Macosko CW. *Macromolecules* 1995;28:2647
73. Huang JM. *J Appl Polym Sci* 2002;88:2247
74. Velankar S, Puyvelde PV, Mewis J, Moldenaers P. *J Rheol* 2001;45: 1007
75. Germain Y, Ernst B, Genelot O, Dhamani L. *J Rheol* 1994;38:681
76. Turati E, Vitale A, Gallazzi M, Sevies A, Testa G. *Adv Polym Technol* 1998;17:317
77. Chiou KC, Chang FC. *J Polym Sci, Polym Phys* 2000;38:23

78. John J, Bhattacharya M. *Polym Int* 2000;49:860
79. Huang CC, Chang FC. *Polymer* 1997;38:2135
80. Hong BK, Jo WH. *Polymer* 2000;41:2069
81. Moan M, Huitric P, Me'de'ric P, Jarrin J. *J Rheol* 2000;44:1227
82. Jacobs U, Fahrlander M, Winterhalter J, Friedrich C. *J Rheol* 1999;43: 1495
83. Palierne JF. *Rheol Acta* 1990;29:204.
84. Graebling D, Froelich D, Muller R. *J Rheol* 1989;33:1283
85. Graebling D, Muller R, Palierne JP. *Macromolecules* 1993;26:320
86. Gramespacher H, Meissner J. *J Rheol* 1992;36:1127
87. Brahimi B, Ait-Kadi A, Aiji A, Je'one R, Fayt R. *J Rheol* 1991;35: 1069
88. Bousmina M, Bataille P, Sapieha S, Schreiber HP. *J Rheol* 1995;39: 499
89. Choi SJ, Schowalter WR. *Phys Fluids* 1975;18:420
90. Lacroix C, Aressy M, Carreau PJ. *Rheol Acta* 1997;36:416
91. Lacroix C, Girmela M, Carreau PJ. *J Rheol* 1998;42:41
92. Germain Y, Ernst B, Genelot O, Dhamani L. *J Rheol* 1994;38:681
93. Carriere CJ, Cohen A, Arends CB. *J Rheol* 1991;35:205
94. Scholz P, Froelich D, Muller R. *J Rheol* 1989;33:481
95. Asthana H, Jayaraman K. *Macromolecules* 1999;32:3412Shi D, Ke Z, Yang J, Gao Y, Wu J, Yin J. *Macromolecules* 2002;35: 8005
96. Bousmina M. *Rheol Acta* 1999;38:73
97. Hemelrijck EV, Puyvelde PV, Velankar S, Macosko CW, Moldenaers P. *J Rheol* 2004;48:143
98. S.H. Jafari, A. Yavari, A. Asadinezhad, H.A. Khonakdar, F. Böhme: Cerrelation of morphology and reological response of interfacially modified PTT/mLLDPE blends with varying extent of modification, *Polymer* 46 (2005), 5082-5093
99. Minale M, Mewis J, Moldenaers P. *AIChE J* 1998;44:943
100. Jansseune T, Mewis J, Moldenaers P, Minale M, Maffettone PL. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 2000;93:153
101. Friedrich Chr, Gleinser W, Korat E, Maier D, Weese J. *J Rheol* 1995; 39:1411
102. Coran AY, Patel R. *J Appl Polym Sci* 1976;20:3005
103. Sengers WGF, Sengupta P, Noordermeer JWM, Picken SJ, Gotsis AD. *Polymer* 2004;45:8881
104. K.B. Migler, C. Lavallée, M.P. Dillon, S.S. Woods, C.L. Gettinger: *J. Reol.* 45 (2001), 565
105. K.B. Migler, Y. Son, F. Qiao, K. Flynn: *J. Reol.* 46 (2002), 383

SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC NA KATEDRE CHÉMIE A TECHNOLÓGIE POLYMÉRNYCH MATERIÁLOV A TEXTILU, FPT TNU SO SÍDLOM V PÚCHOVE V RÁMCI INŽINIERSKEHO ŠTÚDIA V ŠKOLSKOM ROKU 2007/2008

ABSTRACTS OF STUDENTS MASTER THESIS DEFENDED AT THE DEPARTMENT OF TECHNOLOGY OF POLYMER MATERIALS AND TEXTILE, FPT TNU A. D. IN PÚCHOV AFTER 5 YEAR'S GRADUATE STUDY IN 2007/2008

Marjena Babuljaková

Vedúci DP: Ing. Šárka Ninisová, PhD.

Konzultant DP: Ing. Peter Deanko

Recenzent: Doc. Ing. Eugen Špirk, PhD.

METÓDY ŠTÚDIA ZMÁČANIA TUHÝCH POVRCHOV.

V tejto diplomovej práci boli hodnotené a porovnávané metódy zmáčania tuhých povrchov a to metódy normované (vzľínavosť, nasiakavosť) a metódy zatiaľ nenormované, ale v praxi používané (čas vsiaknutia kvapky, uhol rolovania a uhol zmáčania). Metódy boli skúšané na desiatich textilných vzorkách rôzneho zloženia a väzby, za účelom zistenia optimálnych parametrov na meranie uhla rolovania a času vsiaknutia a korelácií medzi jednotlivými metódami. Z hodnôt korelačných koeficientov bola zistená korelácia medzi jednotlivými metódami okrem závislosti uhol rolovania – uhol zmáčania pre nanotextíliu. Na základe vyhodnotenia relatívnych chýb bola pri čase vsiaknutia navrhnutá optimálna veľkosť kvapky 40 alebo 50 μl a pri uhle rolovania 60 μl a počet meraní 15.

STUDY OF THE METHODS FOR THE WETTING OF SOLID SURFACES

In this thesis two various methods were evaluated and compared and used for the wetting of solid surfaces, namely standard methods (capillary elevation, absorbability) and methods until now not standardized but applied in practice (penetration time, roll-off angle and contact angle). Methods were tested on ten textile samples with different constitution and texture, with the view of founding optimal parameters for

measurement of roll-off angle, penetration time and correlation between used methods. From data's correlation coefficients was found strong correlations between specific methods except relation between roll-off angle and contact angle for nanostructured sample. Based on the interpretation of relative errors suggestions for optimal values of some parameters were proposed: the size of drop for roll-off angle measurement 60 μl and the number of measurement was 15.

Mária Bečaverová

Vedúci DP: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.

Konzultant DP: Ing. Jozef Rosa

Recenzent: Ing. Ján Starigazda, CSc.

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI POLYESTEROVÝCH VLÁKIEN PRIPRAVENÝCH Z DMT A KYSELINY TEREFALOVEJ.

Diplomová práca je zameraná na prípravu a hodnotenie štruktúry a základných úžitkových vlastností vysokomodulových, nízkozrážavých polyesterových technických vlákiens vyrobených z rozdielnych východiskových surovín, z DMT a kyseliny tereftalovej, kontinuálnym zvlákňovaco-dĺžiacim procesom. Hodnotenie PET technických vlákiens bolo zamerané na fyzikálno-mechanické vlastnosti (pevnosť, ďažnosť, zrážanie) a na parametre nadmolekulovej a morfologickej štruktúry. Porovnanie rozdielov vyhodnotených výsledkov vlastností a štruktúry uvedených vlákiens potvrzuje, že vlákna pripravené z kyseliny tereftalovej predstavujú progresívny trend v príprave technických polyesterových vlákiens.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE PES FIBRES PREPARED FROM DMT AND TEREPHTHALIC ACID

The thesis has aimed to the preparation and evaluation of structure and basic utility characteristics of high modulus, low shrinkage polyester technical fibers prepared from different initial raw materials, from DMT and terephthalic acid produced by continuous spin-draw process. The valuation of PET fibers was centered on physical-mechanical properties (breaking tenacity, elongation, shrinkage) and on supramolecular and morphological structure parameters. The comparison of the differences in the evaluated structure and utility characteristics of the fibers confirmed that PET fibers prepared from terephthalic acids represent the advanced movement in polyester technical fiber.

Katarína Bukatová

Vedúci DP: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant DP: Ing. Jana Vnenčáková, Ing.
Eleonóra Benčíková
Recenzent: Ing. Jarmila Balogová, Svit

HODNOTENIE ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTI VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE SYNTETICKÝCH, MIKROBIAĽNYCH A BAMBUSOVÝCH VLÁKIEN.

Predložená diplomová práca sa zaobrá hodnotením štruktúry a vlastností vláknitých materiálov na báze syntetických, viskózových, mikrobiálnych a bambusových vlákiens. V experimentálnej časti sú uvedené hodnotenia nekonečného dutého polypropylénového vlákna, polylaktidovej priadze, bambusovej priadze, viskózovej priadze, monopletenín a pletenín pripravených zo zmesí uvedených vlákiens z oblasti: fyziologických vlastností, fyzikálno-mechanických vlastností, hygienicko-ekologických vlastností, morfologickej a makromorfologickej štruktúry, fyziologických a úžitkových vlastností ponožiek nosením.

EVALUATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FIBROUS MATERIALS

BASED ON THE SYNTHETIC, VISCOSE, MICROBIAL AND BAMBOO FIBERS

The thesis is focused on the evaluation of the structure and properties of fibrous materials based on synthetics, viscose, microbial and bamboo fibers. In the experimental part are mentioned assessments of the endless hollow polypropylene fiber, polylactide yarn and bamboo yarn, too. Viscose yarn, monofabrics and knitted fabrics made from mixture of the fibers from these areas: physiological properties, physical and mechanical properties, hygienical and ecological properties, morphological and macromorphological structure, physiological and utility properties of socks by using.

Lúba Horbanová

Vedúci DP: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant DP: Ing. Jarmila Balogová, Ing.
Eleonóra Benčíková
Recenzent: Ing. Jana Vnenčáková

INTEGROVANÉ VLÁKNITÉ MATERIÁLY NA BÁZE POLYPROPYLENOVÝCH, MIKROBIAĽNYCH A BAMBUSOVÝCH VLÁKIEN

Diplomová práca je zameraná na prípravu a hodnotenie vlastnosti integrovaných vláknitých materiálov na báze polypropylénových mikrobiálnych a bambusových vlákiens. Na vláknitých materiáloch pripravených vo forme pletenín boli hodnotené geometrické, fyzikálno-mechanické a fyziologické vlastnosti. Pletheniny boli tiež použité na výrobu ponožiek, pri ktorých sa hodnotili fyzikálno-mechanické, fyziologické a úžitkové vlastnosti nosením. Praktickým výstupom je porovnanie vzťahu materiálového zloženia a úžitkových vlastností integrovaných textílií.

INTEGRATED FIBROUS MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE, MICROBIAL AND MAMBOO FIBERS.

The thesis deals with the preparation and properties of integrated fibrous materials based on polypropylene, microbial and mamboo fibers. On fibrous materials prepared in the form of knitted fabrics geometric, physical-mechanical and physiological properties were evaluated.

These knitted fabrics were used for the fabrication of socks, in which physical – mechanical, physiological and utility properties by means of wearing test were evaluated. Practical ascent is comparison of relation between material composition and utility properties of integrated textile fabrics.

Silvia Jurošková

Vedúci DP: Ing. Petra Skalková, PhD.
Konzultant DP: Ing. Zuzana Jakubíková
Recenzent: Ing. Iveta Staňová, PhD.

PRÍPRAVA ZMESÍ SYNTETICKÝ POLYMÉR/POLYSACHARID A ŠTÚDIUM ICH VLASTNOSTÍ

Diplomová práca sa zaobráva prípravou a štúdiom zmesí nízkohustotného polyetylénu a laurátu xylánu Lenzing (LaCOLX) s DS=1,9 pri rôznych hmotnostných pomeroch za a bez prítomnosti kompatibilizátora kopolyméru etylénu a kyseliny akrylovej (EAA) v troch rôznych hmotnostných pomeroch. Kompatibilita pripravených zmesí LDPE/LaCOLX sa hodnotila ATR spektroskopiou a svetelnou mikroskopiou. Testoval sa vplyv prítomnosti plniva LaCOLX a kompatibilizátora na mechanické vlastnosti (pevnosť v tahu, tiažnosť, Youngov modul) zmesí. Pripravené zmesi LDPE/LaCOLX s 25 a 50 hm. % obsahom kompatibilizátora EAA sa vyznačovali dobrými mechanickými vlastnosťami. Zvyšujúce sa množstvo LaCOLX a prítomnosť kompatibilizátora pozitívne pôsobí na termickú stabilitu LDPE/LaCOLX zmesí.

PREPARATION OF THE SYNTHETIC POLYMER/POLYSACCHARIDE BLENDS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

The thesis deals with blends preparation and study of low density polyethylene and laurate xylene Lenzing (IAColx) with DS=1,9 in different amounts with and without compatibilizer poly (ethylene-co-acrylic) acid copolymer (EAA) in three different amounts of wt %. The compatibility of the prepared LDPE/LaCOLX blends has been evaluated using ATR spectroscopy and light microscopy. The presence of filler LaCOLX and the effect of compatibilizer have been tested through the mechanical properties (stress at break, strain at break, Young's modulus) of blends. The prepared blends of

LDPE/LaCOLX containing 25 wt. % and 50 wt. % of EAA showed the good mechanical properties. Increasing amount of LaCOLX and presence of compatibilizer had positive effect on the thermal stability prepared LDPE/LaCOLX blends.

Jana Košútová

Vedúci DP: Ing. Ľudmila Balogová

Konzultant DP: Ing. Slávka Miníková

Recenzent: Ing. Jozef Šesták, CSc.

SLEDOVANIE VPLYVU KONŠTRUKCIE TEXTÍLIÍ DO INTERIÉROV AUTOMOBILOV NA ICH HORĽAVOSŤ V ZÁVISLOSTI OD POUŽITEJ METÓDY.

V diplomovej práci sa sledoval vplyv konštrukčných parametrov textílií, do interiérov autobusov na ich horľavosť v závislosti od použitej metódy. Na vyhodnotenie vplyvu konštrukcie textílií z hľadiska ich horľavosti sa použili tieto parametre: druh vrchnej textílie, počet vrstiev viacvrstvových textílií, plošná hmotnosť a celková hrúbka textílií, resp. hrúbka jednotlivých vrstiev. Na stanovenie horľavosti boli použité dve základné metódy hodnotenia horľavosti: horizontálna horľavosť pre určenie vodorovnej rýchlosťi horenia skúšobných vzoriek a k posúdeniu správania skúšobných vzoriek pri horení a vertikálna horľavosť na zisťovanie ľahkosti zapálenia zvisle umiestnených skúšobných vzoriek. Hodnotilo sa aj plnenie legislatívnych požiadaviek kladených na tento typ materiálov.

STUDY OF THE INFLUENCE OF CONFORMATION OF TEXTILES TO CARS INTERIOR ON ITS FLAMMABILITY DEPENDENT ON THE METHOD USED

In this thesis the influence of construction parameters of bus interior textiles on its flammability dependent on the method used was researched. For the evaluation of textile construction influence on its flammability these parameters were used: the kind of upper textile, number of layers in multi-layer textile, weight and thickness of textile or thickness of each layer respectively. To ascertain the flammability two basic methods were used horizontal flammability to measure

speed of burning the test items and to evaluate the action of the test items when burning and vertical flammability to ascertain the easiness of lightening up vertically put test items. The fulfillment of legislation demands on this kind of materials was also evaluated.

Eva Kozubová

Vedúci DP: Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.
Konzultant DP: RNDr. Viera Mazíková
Recenzent: RNDr. Anna Malovíková, PhD.,
CHÚ SAV

PRÍPRAVA A ŠTÚDIUM ROZTOKOVÝCH VLASTNOSTÍ AMIDOV CMŠ.

Diplomová práca sa zaoberá prípravou a štúdiom roztokových vlastností amidov CMŠ. Deriváty sa pripravili amidáciou O-(karboxymetyl) škrobu s alkylamínnimi (C6, C10 a C12) v prostredí MeOH a DMSO, za prítomnosti katalyzátora 4-DMAP, zmenou reakčných podmienok (času, hmotnostného pomeru) a pri laboratórnej teplote. Pripravené deriváty sa charakterizovali FT-IR spektroskopiou. Stanovili sa funkčné, povrchovo-aktívne a roztokové vlastnosti (povrchové napätie, kritická micelárna koncentrácia, emulgačná, pracia a antiredepozičná účinnosť, prítomnosť hydrofóbnych agregátov, kritická agregačná koncentrácia).

Deriváty sa vyznačovali relatívne dobrou pracou a antiredepozičnou účinnosťou.

PREPARATION AND STUDY OF THE SOLUTION PROPERTIES OF THE ALKYL AMIDES OF O- CARBOXYMETHYL STARCH

The graduation thesis dedicates with the preparation and study of properties of amids' CMS solutions. Derivates were prepared by amidation O-carboxymethyl of starch with alkylamine (C6, C10 and C12) in MeOH and DMSO by the presence of 4-DMAP as catalyst and by changing of reaction conditions (time, weight ratio) in a laboratory temperature. Prepared derivates were characterized by FT-IR spectroscopy and elementary analysis. There were determined functional, surface-active and properties of solutions (surface tension, critical micelle

concentration, emulsifying efficiency, washing power, antiredepositional efficiency, presence of hydrophobic aggregates, critical aggregate concentration). Derivates showed good washing power and antiredepositional efficiency.

Jana Kurejová

Vedúci DP: Doc. Ing. Iva Sroková, CSc.
Konzultant DP: Ing. Vladimíra Tomanová
Recenzent: Ing. Zdena Hromádková, PhD. –
CHÚ SAV

ŠTÚDIUM ROZTOKOVÝCH VLASTNOSTÍ POLYMÉRNÝCH TENZIDOV Z POLYSACHARIDOV

Diplomová práca sa zaoberá prípravou esterov karboxymetylcelulózy (CMC) transesterifikáciou repkového oleja s CMC za účinku mikrovlnného žiarenia. Pripravené deriváty sa charakterizovali FT-IR spektroskopiou. Hodnotili sa povrchovo-aktívne vlastnosti (povrchové napätie, kritická micelárna koncentrácia, emulgačná účinnosť), funkčné vlastnosti (pracia a antiredepozičná účinnosť) a asociačné vlastnosti. Pripravené vodorozpustné deriváty, majú výborné emulgačné účinky porovnatelné s komerčným emulgátorom Tween 20 a veľmi dobrú praciu a antiredepozičnou účinnosť. Merané asociačné vlastnosti poukazujú na existenciu makromolekulových interakcií týchto derivátov, ktoré možno v zriedených roztokoch pripísat intramolekulovým asociáciám hydrofóbnych substituentov.

STUDY OF THE SOLUTION PROPERTIES OF THE POLYMERIC SURFACTANTS FROM POLYSACCHARIDES

The thesis deals with the preparation esters of carboxymethylcellulose (CMC) with rape seed oil conditions using microwave irradiation as heating source. The obtained CMC esters were characterized by FT-IR spectra. The surface-active (surface tension, critical micelle concentration, emulsifying efficiency) and functional properties (washing power and antiredepositional efficiency) as well as associate properties were estimated. Prepared derivates were water-soluble,

showed excellent emulsifying activity for „oil/water” type emulsions comparable to that of the commercial Tween 20 with excellent washing power and antiredepositive efficiency, too. The results from associative measurement indicated the existence of macromolecular interactions ascribed to intramolecular associations of the hydrophobic substituents.

Lenka Lacková

Vedúci DP: Ing. G. Urban-Kočarjan, CSc.
Konzultant DP: Doc. Ing. Anna Murárová,
PhD. – FCHPT STU, Bratislava
Ing. Martina Benešová – EYBL, s r.o.,
Púchov
Recenzent: Ing. Ján Kašper, VÚTCH

ŠTÚDIUM A ANALÝZA FYZIOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ MATERIÁLOV V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE SO ZAMERANÍM NA AUTOPOŤAHY.

Diplomová práca je zameraná na hodnotenie a analýzu fyziologických vlastností vrstvených textílií pre výrobu autopotačov v automobilovom priemysle. Na vzorkách rôznej hrúbky vrstvených textílií Krepp a Verona boli hodnotené fyziologické parametre, makromorfologická štruktúra a tepelno-izolačné vlastnosti. Na základe výsledkov laboratórnych meraní možno konštatovať, že vrstvené materiály vychovávajú požiadavkám pre aplikáciu v automobilovom priemysle na výrobu autopotačov.

STUDY AND ANALYSIS OF PHYSIOLOGICAL PROPERTIES OF MATERIALS USED IN AUTOMOTIVE INDUSTRY ORIENTED TO SEAT COVERS.

The graduation thesis has aimed to the valuation of the physiological properties and analysis of the laminated textile used in automotive industry for seat covers production. On the stratified textile samples of different thickness Krepp and Verona, physiological parameters, macromorphological structure and heat – insulant facilities were evaluated. On the laboratory measurements we can concluded, that analysed stratified textile fabrics serve

the purpose of application in automotive industry intent on seat covers production.

Adela Lešková

Vedúci DP: Ing. Gajane Urban-Kočarjan, CSc.
Konzultant DP: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Recenzent: Ing. E. Janišová, ACCORD, a. s.
Trenčín

ŠTÚDIUM A ANALÝZA ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTÍ VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV PRE DÁMSKE NOHAVICE.

Diplomová práca je zameraná na štúdium a analýzu vlastností vláknitých materiálov používaných pri výrobe dámskych nohavíc v klasickej konfekčnej výrobe. K dispozícii boli dve vzorky materiálov rôzneho zloženia. Na dvoch vzorkách bola hodnotená makromorfologická štruktúra, mechanické vlastnosti a rozmerová stabilita. Na základe výsledkov skúšok a meraní boli skúšané materiály zhodnotené ako vychovávajúce pre výrobu dámskych nohavíc a boli navrhnuté postupy pri ich spracovaní na dosiahnutie žiadaných rozmerov.

THE STUDY AND ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF FIBROUS MATERIALS FOR WOMEN'S CLOTHING

This assignment is focused on the study and analysis of the characteristics of fibrous materials used for manufacturing classic women's wear. Available were two samples of two different structures. The two samples were assessed for: macromorphological structure, mechanical characteristics and accuracy to size stability. Based on results of this experiment, tested materials were assessed as suitable for the manufacture of women's wear and procedures were suggested for the achievement of desired measurements.

Eva Mažáriová

Vedúci DP: Prof. Ing. Martin Jambrich, DrSc.
Konzultant DP: Ing. Martin Mikluš
Recenzent: Ing. Jozef Hudák, PhD.

PRÍPRAVA, ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI NETKANÝCH MATERIÁLOV Z TEXTILNÝCH DRUHOTNÝCH SUROVÍN A PP VLÁKIEN.

Diplomová práca bola zameraná na prípravu netkaných textilií z PP a PES vláken. Pre prípravu netkaných textilií boli použité PP vlákna ako prvotné a PES vlákna ako druhotná surovina. Netkané textílie na báze PP a PES vláken a ich zmesi boli pripravené v Mikultexe s.r.o. L. Mikuláš na pokusnej linke. Pripravené netkané materiály – rúna boli troch typov: PP100 – zloženie 100% PP striž, PP/PES 80/20 – PP striž 80% a 20% PES vláken, PP/PES 60/40 – PP striž 60% a 40% PES vláken. U pripravených netkaných materiálov boli hodnotené fyzikálno-mechanické vlastnosti a makromorfologická štruktúra. Získané poznatky upriamujú pozornosť na prípravu netkaných materiálov z druhotných PES surovín využiteľných v technických textiliach.

PREPARATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE NON-WOVEN TEXTILES FROM SECONDARY TEXTILES AND PP FIBRES

This thesis was focused on the preparation of non-woven textiles from PP and PES fibres. To the preparation of non-woven textiles, PP fibres were used as the primary textiles and PES fibres as the secondary textiles. Non-woven textiles based on PP and PES fibres and their mixtures were prepared on an experimental production line in Mikultex, s.r.o., L. Mikuláš. Three types of non-woven materials were prepared: PP100 – 100% PP staple, PP/PES 80/20 – 80% PP staple, 20% PES fibres, PP/PES 60/40 – 60% PP staple, 40% PES fibres. Physical-mechanical properties and macromorphological structure were evaluated in prepared non-woven materials. Obtained results showed, that non-woven materials can also be prepared from secondary PES textiles and used in technical textiles.

Petra Mikušková

Vedúci DP: Ing. Jozef Hudák, PhD.

Konzultant DP: Ing. Peter Michlík, PhD.

Recenzent: Ing. Štefan Krivoš, VÚCHV Svit

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKIEN NA BÁZE METALOCENOVÝCH POLYOLEFÍNOV.

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

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE FIBRES FROM METALLOCENE POLYMERS

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

Stanislava Uherková

Vedúci DP: Ing. G. Urban-Kočarjan, CSc.

Konzultant DP: Ing. Ján Kašper, VÚTCH, Žilina, Ing. Martina Benešová

Recenzent: Doc. Ing. Peter Lipták, PhD.

ŠTÚDIUM A ANALÝZA MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ TECHNICKÝCH MATERIÁLOV APLIKOVANÝCH NA AUTOPOŤAHY.

Diplomová práca sa zaobrá analýzou a stanovením odolnosti materiálu proti tvorbe žmolkov, stanovením pevnosti a tăžnosti šva

a nite použitej v procese výroby autopotačov. Pripravené vzorky sú charakterizované jednoduchým chrbátorovým švom a rôznou hrúbkou materiálu (1 mm, 3 mm, 4,5 mm). Textilné vzorky materiálov boli skúšané podľa príslušných noriem. Vzorky textilných materiálov, švov a nití použité pri výrobe autopotaču vykazovali vysoké odolnosti proti žmolkovaniu a vysoké pevnosti a ťažnosti.

THE STUDY AND ANALYSIS OF MECHANICAL PROPERTIES OF TECHNICAL MATERIALS APPLIED ON AUTO-SHEETS.

The thesis deals with analysis and determination of material resistance again fall out fibers, strength and ductility of fin, thread used in process of auto-sheets production. Prepared samples were characterized by simple back fin and thickness of material. Textile samples of materials were tested according to the corresponding norms. Samples of textile materials, fins and threads used in production of auto-sheets showed high resistance against fall out fibers, high strength and ductility.

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

The journal „Vlákna a textil“ (Fibres and Textiles) is the scientific and professional journal with a view to technology of fibres and textiles, with emphasis to chemical and natural fibres, processes of fibre spinning, finishing and dyeing, to fibrous and textile engineering and oriented polymer films. The original contributions and works of background researches, new physical-analytical methods and papers concerning the development of fibres, textiles and the marketing of these materials as well as review papers will be published in the journal.

Manuscript

The original research papers are required to be written in English language (maximum 10 type-written pages) with summary (abstract – maximum 10 lines). Main results and conclusion of contribution from Slovak and Czech Republic has to be in Slovak or Czech language as well.

The other parts of the journal will be published in Slovak language; the advertisements will be published in a language according to the mutual agreement.

The first page of the manuscript has to contain:

The title of the article (Title 16pt bold, capital letters, centered)

The initials of the **first name** (s) and also **surnames** of all authors (12pt normal, centered)

The complete address (es) of the working place of the authors, e-mail if it is possible (12pt italic, centered)

Key words (11pt Italic)

Abstract (11pt normal).

Do not number the pages and do not put any information in Header or Footer. Do not use business letterhead.

The manuscript has to be type-written at the size A4 in standard form, 30 lines with 65 beats, at a page in **Arial**.

The total number of figures and tables would have been less than 10. All figures, tables, schemes and photos have to have their own number and title.

The figures, pictures and tables would have been numbered by Arabic numerals and titled over the table and beneath the figure or picture.

Photos and schemes have to be sufficiently contrastive and insert in text as pictures.

Mathematical formulae should be centered on line and numbered consecutively on the right margin.

Physical and technical properties have to be quantified in SI units, names and abbreviations of the chemical materials have to be stated according to the IUPAC standards.

References in the text have to be in square brackets and literature cited at the end of the text has to respect the international conventions.

The manuscript together with the tables and figures are demanded as hard copy.

Authors are kindly requested to deliver the paper to be published by e-mail (in Word form).

Address of the Editor Office: „Vlákna a textil“
Michal Krištofič
FCHPT, STU in Bratislava
Radlinského 9
812 37 Bratislava,
Slovak Republic
e-mail: marcela.hricova@stuba.sk
e-mail: michal.kristofic@stuba.sk