

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 – CHEMITEX, 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 – CHEMITEX, 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

Čestní členovia redakčnej rady

D. Bakoš (SK), V. Bálež (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)

Honourable Editorial Board

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 (4) 2008

Vlákna a textil (4) 2008

Content

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 3 *M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba*
Influence of polymer treatment to its composition and thermal properties

TEXTILE MATERIALS

- 9 *P. Ursíny*
New knowledge about OE-rotor spinning system simulation
- 14 *B. Antošíková, A. Mikolková, B. Krabáč and J. Šesták*
Evaluation of the resistance of nanostructured textiles against corrosive liquid chemical substances and their using for protective clothing
- 23 *M. Húšťavová and J. Šesták*
Evaluation of the resistance of nanostructured textiles in wear

REVIEW ARTICLE

- 31 *M. Hricová and A. Marcinčin*
Electrical conductive composites and composite fibres

NEWS

Obsah

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 3 *M. Krištofič, A. Ujhelyiová a J. Ryba*
Vplyv podmienok spracovania polyméru na jeho zloženie a termické vlastnosti

TEXTILNÉ MATERIÁLY

- 9 *P. Ursíny*
Nové poznatky o modelovaní rotorového doprjadacieho systému
- 14 *B. Antošíková, A. Mikolková, B. Krabáč a J. Šesták*
Hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií proti agresívnym kvapalným chemikáliám a možnosti ich využitia na ochranné odevy
- 23 *M. Húšťavová a J. Šesták*
Hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií v opotrebovaní

LITERÁRNA REŠERŽ

- 31 *M. Hricová a A. Marcinčin*
Elektricky vodivé kompozity a kompozitné vlákna

KALENDÁRIUM

INFLUENCE OF POLYMER TREATMENT TO ITS COMPOSITION AND THERMAL PROPERTIES

M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba

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

Abstract: The contribution deals with an influence of different extraction conditions to the amount of low-molecular compounds and thermal properties of concentrates consisting of copolyamides (based on ϵ -caprolactam, nylon salt AN2 and nylon salt of ADETA) and nanoadditive. Amount of extracted low-molecular compounds is higher mainly when the bath ratio water/polymer is higher and the extraction is multiple.

Thermal characteristics of concentrates (mainly melting enthalpy) are essentially different only for the first heating when thermal history of samples is manifested and it changed basically after the extraction (and drying) of sample due to crystallization during this thermal pre-treatment.

1. INTRODUCTION

Copolyamides and concentrates of copolyamides and nanoadditive (based on ϵ -caprolactam, nylon salt AN2, nylon salt of ADETA and layered silicate) have after the polyreaction certain amount of low-molecular compounds which influence properties of polymer sample. Low-molecular compounds (LMC) have to be extracted and conditions of their extraction influence the effectiveness of this extraction. The amount of low-molecular compounds and the sample thermal history influence thermal properties of the sample. The amount of low-molecular compounds depends on the stability of (co)monomer(s), reaction conditions like reaction balance and e.g. the pressure at the end of polyreaction as well. For homopolymer polyamide 6 (PA 6) the stability of monomer and oligomers (i.e. low-molecular compounds, LMC) is relatively high and according to the reaction temperature (reaction balance) and extraction conditions the amount of extracted LMC lays commonly in the interval of 9 – 10 wt. % [1]. Some commercial (co)polyamides have this amount lower than PA 6, e.g. 1-2 wt. % in PA 66 or 2 wt. % in copolyamide PA 66/6 (90:10) [1, 2]. For other copolyamides of

ϵ -caprolactam the situation is the same [2, 3] and the amount of low-molecular compounds is comparable, lower [3] or higher [4] and can be removed by extraction in hot water. For preparation of fibres their removal to the high degree is practically inevitable. Theoretically the amount of extracted low-molecular compounds is higher mainly when the temperature of extracting bath is higher, the bath ratio extracting liquid/polymer is higher and the extraction is multiple.

In addition, all components of the blend polymer system can crystallize in their own crystallites and can influence thermal properties of sample consisting of PA 6, other (co)polymer, their LMC and some other additive (e.g. nanoadditive) if LMC are not effectively removed.

Concentrate i.e. copolyamide containing nanoadditive in low concentration can exhibit some deviations but the major part of concentrate is the copolyamide so it determines basic thermal properties.

In this contribution the amount of LMC in concentrates (PA 6 + copolyamide + nanoadditive) is evaluated as a dependence of extraction conditions and thermal properties of non extracted and extracted concentrates are studied.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Material used

Polyamide 6, commercial non extracted after polyreaction, (**PA 6**), Nylstar Humenné, $T_m=221^\circ\text{C}$, $\eta_{rel}=1.68$;

ϵ -caprolactam, commercial, (**CL**), Nylstar Humenné;

Adipic acid, (**AA**), Fluka;

1-(2-aminoethyl)piperazine, (**N2**), Fluka;

Diethylenetriamine, (**DETA**), Fluka;

Nylon salt (**AN2**) from 1-(2-aminoethyl)piperazine and adipic acid;

Nylon salt (**ADETA**) from DETA and adipic acid;

Nanoadditive Cloisite 15A, (**C15A**), Fluka;

Demineralized water;

Concentrate 1, from 74.6 wt. % ϵ -caprolactam and 10.7 wt. % nylon salt AN2 and 10.7 wt. % ADETA and 5 wt. % of C15A, $T_m=189^\circ\text{C}$, $\eta_{rel} = 1.39$;

Concentrate 2, from 84.3 wt. % ϵ -caprolactam and 5.35 wt. % nylon salt AN2 and 5.35 wt. % ADETA and 5 wt. % of C15A, $T_m = 198^\circ\text{C}$, $\eta_{rel} = 1.59$.

2.2 Preparation of nylon salt and concentrates 1 and 2

Both, nylon salt AN2 and nylon salt ADETA, were prepared by mixing an equimolar ethanolic hot solution of 1-(2-aminoethyl)piperazine with ethanolic hot solution of adipic acid (AN2) or ethanolic hot solution diethylenetriamine and ethanolic hot solution adipic acid (ADETA). After removing the maximum amount of ethanol a viscous solution crystallised for several days. The crystallised nylon salt was pulverised and dried in the vacuum oven [5, 6].

Concentrates 1 and 2 of copolyamides with nanoadditive were prepared from ϵ -caprolactam, relevant nylon salts AN2 and ADETA and Cloisite 15A by the poly(addition-condensation) reaction „in situ“ proceeding in melt in the N_2 atmosphere. The mixture of powdered CL, AN2, ADETA and Cloisite 15A was heated in the glass

apparatus immersed in the thermostated oil bath. During the first 10 min the temperature was raised so that the nylon salt melted and homogenized in the molten CL. Some time later the polyreaction started (evaporation and condensation of reaction water) and the viscosity of the melt was gradually increased with time to the temperature of 270-280°C at the end of the reaction time. The concentrate was poured in the cylindrical form onto the metallic plate and cut into chips [7].

2.3 Methods used

The amount of LMC was evaluated gravimetrically before and after extraction in hot water. The relationship water/concentrate i.e. bath ratio (BR) was changed from the value 10 ml of water/1 g of polymer, to 400/1 and the extraction was made as simple or multiple extraction during 1hour, 2x1hour, 2 hours, 2x2 hours, 3x2 hours, 3 hours, and 3x1 hour. Multiple extractions mean that after one or two hours' extraction the hot water was pored off and replaced with the same amount of pure demineralized hot water. Relative viscosity η_{rel} was measured viscosimetrically in 96% H_2SO_4 p.a at 25°C.

Results obtained are given in Table 1 and Table 2.

Thermal properties (melting temperature T_m , crystallization temperature T_c , enthalpies of melting and crystallization, ΔH_m and ΔH_c) were measured by Perkin Elmer DSC 7 at 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ the heating and cooling rates. Three cycles were applied (heating –cooling –heating) for the study of thermal properties. Thermal properties of the same polymer depend on its thermal treatment or thermal history of sample and on the amount of LMC so for examination of thermal properties two non extracted (1A and 1C) samples (maximal amount of LMC) and one extracted sample (with minimal amount of LMC) were chosen. Results obtained are given in Table 3.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Evaluation of LMC

The amount of extracted LMC depends on three aspects: time and repetition of extraction and bath ratio.

The influence of these aspects is evident from Tables 1 and 2. The higher is the time of extraction the higher is the LMC amount. The same is valid for the bath ratio BR. Multiple extractions are effective only in the case of double extraction. It is not necessary to use triple extraction.

Experiment of LMC extraction from concentrate 2 made with lower BR confirms results obtained for extraction of concentrate 1 and shows a little bit higher amount of LMC for this concentrate. This is the influence of different amount of monomers in each copolyamide and their different molecular weight (relative viscosity η_{rel}).

Comparison of the LMC amount in non extracted commercial PA 6 and in two concentrates shows that the level of LMC in concentrates is higher. The explanation is that at the end of PA 6 commercial polyreaction the lower pressure is applied and this contributes to the lowering of LMC. The difference is lower for concentrate 1 (0.8 – 1.2 wt. % according to BR) and higher for concentrate 2 (3.6 wt. %). The amount of LMC for non extracted commercial PA 6 is given in Table 1 and Table 2 in parentheses.

Table 1 Influence of extraction conditions on the amount of extracted LMC, concentrate 1 and commercial non extracted PA 6 (in parentheses)

Time of extraction [h]	LMC [wt. %]		
	BR=50	BR=100	BR=400
1	8.7 (7.9)	8.7	9.3 (8.1)
2	-	10	-
1 + 1	-	9.9	-
3	-	10.1	-
1 + 1 + 1	10.5 (10.8)	10.9	12 (11.8)

Table 2 Influence of extraction conditions on amount of extracted LMC, concentrate 2 and commercial non extracted PA 6 (in parentheses)

Time of extraction [h]	LMC [wt. %]			
	BR=10	BR=20	BR=40	BR=200
2	-	8.4	-	13.4 (9.8)
1 + 1	8.6	-	-	-
2 + 2	9.6	10.4	12.3	-
2 + 2 + 2	-	10.3	12.5	-

Evaluation of thermal properties

Thermal properties of the same polymer depend on its thermal treatment or thermal history of sample and on the amount of LMC so for examination of thermal properties two non extracted (1A and 1C) samples (maximal amount of LMC) and one extracted sample (with minimal amount of LMC) were chosen.

Thermal properties were examined for concentrate 1. Results are given in Table 3. Non extracted sample of concentrate contains macromolecules of copolyamides (major part), galleries of nanoadditive and/or their blend structures and low-molecular compounds (LMC) as well. At the same time, copolyamide contains non symmetrical comonomer 1-(2-aminoethyl) piperazine so in macromolecules different geometrical segments and crystallites or crystalline modifications can be formed. Coefficients of variance for thermal properties measurements are given in [8].

Melting temperature of non extracted samples is a little bit lower in comparison with extracted ones due to the presence of LMC and possible lower perfection of existing crystallites.

During extraction the LMC are extracted to different level and thermal properties of concentrates can be changed.

From this point of view the measured differences in enthalpies are significant not only for non extracted and extracted samples but even for non extracted samples so called

„amorphous“ and „crystalline“. This assumption was not fully confirmed by DSC results of non extracted „amorphous“ and „crystalline“ samples because DSC values of both these samples were very near (Table 3). The possible explanation is that during the first heating of non extracted „amorphous“ sample the crystallization of amorphous part continued during temperature interval from glass transition T_g to melting temperature T_m and reached the value of non extracted „crystalline“ one. Maybe the difference could be measured if the speed of heating would be much higher than the used one and this avoid the crystallization.

One can assume that non extracted samples can have different degree of crystallinity according to the time of crystallization after their synthesis and isolation. This time depends on the speed of cooling and on the time the sample is in temperature interval $T_m - T_g$. According to the manner of concentrate isolation it is possible to acquire the ribbon with smaller or higher diameter. Surface layers of the sample become cool more quickly, interval $T_m - T_g$ is more brief and the sample can crystallize only to the lower degree (it is „amorphous“ and transparent), in spite of inner layers which become cool more slowly and can crystallize to the higher degree („crystalline“ part and hazy). Therefore 2 non extracted samples were chosen for examination of thermal properties: one designated as A („amorphous“) and other one as C (crystalline). From this point of view differences in enthalpies are significant not only for non extracted and extracted samples but even for non extracted samples so called „amorphous“, (A) and „crystalline“, (C) and interval of crystallization level of non extracted samples can be approximately judged. If this aspect is not realized different results of thermal characteristics can be obtained for non extracted samples. It is evident that the possibility to choose

minimally (1A) and maximally (1C) crystallized non extracted samples is very low so differences between their thermal properties can be higher than measured.

Differences between non extracted and extracted samples consist in thermal treatment of the sample. The other aspect is that the first heating for extracted samples is not the first thermal treatment mainly from the point of possible crystallization over T_g . Extracted sample was twice treated at the temperature higher than T_g of copolyamide (always lower than T_g of homopolyamide 6 i.e. $T_g = 60-70^\circ\text{C}$). Once during the extraction of LMC ($T=100^\circ\text{C}$), secondly during drying of extracted sample ($T=105^\circ\text{C}$) and thirdly during the DSC measurement ($T=25-250^\circ\text{C}$). Non extracted sample was thermally processed only once – during DSC measurement. At used temperatures ($T>T_g$) unambiguously a (re)crystallization occurs and several crystalline modification can be formed. This is proved by three melting peaks: $T_{m1} = 169-170^\circ\text{C}$ (although little), $T_{m2} = 182 -183^\circ\text{C}$ and $T_{m3} = 189^\circ\text{C}$ at second heating.

DSC measurements of the first heating show that melting temperature, T_m of non extracted samples is a little bit lower what is caused by presence of LMC interfering the growth and perfection of copolyamides' crystallites. The other aspect is that during the thermal processing (extraction and drying) the copolyamide sample has possibility to recrystallize into better arranged crystallites with higher T_m .

We can compare melting enthalpies of extracted and non extracted samples only supposing that the crystallization ability of low-molecular and polymer compounds in concentrate are equal or similar because the low-molecular compounds form about or more than 10 wt. % in non extracted sample. Non extracted sample (A and C as well) can crystallize only during its cooling after the synthesis of concentrate when the time of crystallization is rather lower than time of its

Table 3 Thermal characteristics of non- and -extracted concentrate 1

Sample	I. heating		I. cooling		II. heating		$\Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}$ [J.g ⁻¹]
	T _m [°C]	ΔH_{m1} [J.g ⁻¹]	T _c [°C]	$-\Delta H_c$ [J.g ⁻¹]	T _m [°C]	ΔH_{m2} [J.g ⁻¹]	
Nonextr.A ₁	186	24.2	135	34.1	188	22.9	1.3
Nonextr.A ₂	185	22.7	135	30.5	188	22.6	0.1
Nonextr.C ₁	185	34.1	135	43.5	186	27.3	6.8
Nonextr.C ₂	183	28.8	134	38.9	186	27.7	6.4
Extr. I	191	55.8	138	45.3	169, 183, 189	28.9	26.9
Extr. II	190	55.9	138	47.8	169, 182, 189	26.6	29.3

extraction in hot water and drying of extracted sample. So their values of melting enthalpy ΔH_{m1} are remarkably lower than values of thermal enthalpy ΔH_{m1} of extracted samples. Extracted samples can crystallize to higher level as a consequence of absence of LMC interference.

Moreover it can be seen remarkable difference among non extracted samples A and C even though values for C₁ and C₂ are different. These values confirm the assumption that prepared „amorphous“ sample has different crystallinity in its volume.

The other aspect is that during the first heating of non extracted „amorphous“ sample the crystallization of amorphous part continued during heating it in temperature interval T_g - T_m and can reach the value of non extracted „crystalline“ one. Maybe if the speed of heating would be much higher than the used one it would avoid this crystallization.

Crystallization of the melted sample (cooling after the first heating) can be evaluated by ΔH_c values. These values show that extract samples crystallize to higher level (higher ΔH_c values) in comparison with non extracted ones. This fact confirms the assumption the LMC interfere crystallization. Temperature of

crystallization, T_c is a little higher for extracted samples.

From ΔH_{m2} values one can state that conditions of cooling during DSC measurement are not favourable for crystallization because practically all ΔH_{m2} values are lower than ΔH_{m1} values. Big difference between ΔH_{m1} and ΔH_{m2} values of extracted samples is caused by the fact that after extraction a „free volume“ in the sample is formed as a consequence of LMC removing and macromolecules of extracted samples (DSC measurements made several weeks after extraction) have enough time to crystallize to higher level. It can be stated that second crystallization of (extracted) samples proceeds significantly even at the temperature below T_g.

4. CONCLUSION

1. Amount of low molecular compounds of concentrates is on the level of PA 6 or slightly higher.
2. The highest the time of extraction the highest the amount of low-molecular compounds
3. Multiple extractions during the same time is more effective.
4. Higher bath ratio assures better extraction of low-molecular compounds.
5. It is possible to lower bath ratio by higher time or multiple extractions.

6. Melting temperature T_m is higher for extracted samples and two main crystalline conformations appeared.
7. Melting enthalpies are higher mainly for extracted samples as a consequence of removed LMC and high time interval from extraction to DSC measurement.

Acknowledgement: *This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No APVV-0226-06 and VEGA Agency under the contract No1/0406/08*

5. REFERENCES

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, p. 378, John Wiley and Sons Inc., New York, 1969,
2. Krištofič, M.: Laboratórium odboru I, SVŠT Bratislava, 1989,
3. Krištofič, M., Marcinčin, A., Ujhelyiová, A., Murárová, A.: Chem. Papers, 54, (1), 2000, pp 53-59,
4. Krištofič, M., Marcinčin, A., Borsig, E.: Polym. Adv. Technol., 10, 1999, pp179-186
5. Krištofič, M., Alexy P., Karabcová, N: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 12, 2 (46), 2004, pp. 12 – 16,
6. Krištofič, M. Karabcová, N, Alexy, Ryba, J., Vassová I.: Fibres and Textiles in Eastern Europe, 13, 6 (54), 2005, pp. 33 – 35,
7. Krištofič, M., Vassová I., Ujhelyiová, A. Bolhová E: 3rd International Textile, Clothing and Design Conference – Magic World of Textiles, Oct. 8.-11.2008, Dubrovnik, Croatia, Book of Proceedings, pp. 61-64,
8. Krištofič, M., Marcinčin, A. and Ujhelyiová, A.: The DSC Study of PA 6, Polyamides and Copolyamides, J. of Thermal Analys. and Cal. 60, 2000, pp. 357 – 369.

VPLYV PODMIENOK SPRACOVANIA POLYMÉRU NA JEHO ZLOŽENIE A TERMICKÉ VLASTNOSTI

Translation of article

Influence of polymer treatment to its composition and thermal properties

Príspevok je zameraný na sledovanie a vyhodnotenie:

- množstva nízkomolekulových látok vzhľadom na podmienky extrakcie koncentrátov obsahujúcich kopolyamidy z ϵ -kaprolaktámu, nylonových solí AN2 a ADETA a nanoaditívum Cloisite 15A,
- termických vlastností jedného koncentráta.

Získané výsledky oprávňujú konštatovať nasledovné:

1. Obsah nízkomolekulových látok v koncentrátoch je rovnaký, alebo trochu vyšší ako u PA6.
2. Čím dlhšia je doba extrakcie, tým vyšší je obsah nízkomolekulových látok.
3. Viacnásobná extrakcia počas rovnakého času je účinnejšia.
4. Vyšší hydromodul zabezpečuje lepšiu extrakciu nízkomolekulových látok.
5. Hydromodul možno znížiť keď sa použije viacnásobná extrakcia.
6. Teplota tavenia je vyššia pre extrahované vzorky a prejavia sa dve štruktúrne formy.
7. Entalpie tavenia sú vyššie najmä pre extrahované vzorky ako dôsledok odstránených nízkomolekulových látok a dlhšieho časového intervalu medzi extrakciou a DSC meraním.

NEW KNOWLEDGE ABOUT OE-ROTOR SPINNING SYSTEM SIMULATION

P. Ursíny

*Department of Textile Technology, Technical University of Liberec
Studentská 2, 46117 Liberec, Czech Republic, e-mail: petr.ursiny@tul.cz*

Abstract: This work is concerned on the research of mass irregularity changes of fibrous product in the OE rotor spinning system. In the first part, OE- rotor spinning system is analysed as dynamic system. This analysis shows the new possibility in determination of modulus of transfer function of total OE-rotor spinning system and fibre separating system. Second part is concentrated on the probability model of fibre flow in the air feed channel of OE-rotor spinning system. The aim of analysis is determination probability of one dimensional separating of fibres in the air transport channel. It is possible to determine the optimal length of transport channel for the specific range of partial draft in the spinning system (the fibre separating system) in dependence on mean fineness of input sliver, mean fineness of fibers and mean length of fibers. The part of this article includes graphs of dependence of probability one-dimensional separation on the air channel length.

Keywords: OE- rotor spinning system, modulus of relative transfer function, probability model, combing zone, air transport channel, fibre flow separation

1. INTRODUCTION

The simulation methods of spinning processes, systems and fiber products are very important for development of the spinning technology. For the research of spinning technology a various kinds of models were used in aspect of fibre product and the character of technological environment. They were used mathematical-physical models (for example of inner mechanical structure in the bodies of textile windings), dynamic models (for example levelling process of cyclic doubling system in the OE-rotor spinning system) and probability models (for example opening process in the opening roll/zone). OE –rotor spinning system has exactly solved system of cyclic doubling. Whole OE –rotor spinning system presents synthesis of several basic technological partial systems. It is necessary to find new research method, regarding to the complexity of technological system, which will enable practical conception of the OE – rotor spinning system as the dynamic system. Development of the dynamic model conception is significant considering

its possibility use in optimisation. This thesis is concentrated on a probability model. In this case we try to make probability description of fiber flow transport process in the air feed channel in the direction to the collecting surface of spinning rotor. The function of air feed channel in the OE-rotor spinning system is fiber transport to the collecting surface of spinning rotor with the high level of fiber separation.

The conditions of this transport and parameters of the air transport channel have effect on the other fiber separation and as well on the final mass irregularity of yarn. The mass irregularity of yarn has major effect on the surface irregularity of plane textile fabric.

For the solution of parameters of the air feed transport channel of OE-rotor spinning system probability models were used. We try to find probability description of one dimensional fiber separation and value of probability of this fiber separation. This expresses separation rate of fiber in the transport channel in the dependence on the technical and technological values.

2. TOTAL OE-ROTOR SPINNING SYSTEM AS DYNAMIC SYSTEM

2.1 The basic concept of dynamic system

The basic concept of the mass irregularity transformation from the OE-rotor spinning system, as a dynamic system, consequents from the concept of the random mass function (fineness), short parts of length textile (sliver, fiber flow, yarn) as a function of time or length. We will use the function of time. Then we express the modulus of the transfer function of the specific dynamic system

$$|F(\lambda)| = \frac{A(\lambda)}{A_0 \left(\frac{\lambda}{P_C} \right)} \quad (1)$$

$|F(\lambda)|$ - modulus of the relative transfer function of a spinning system as a function of the wave length λ harmonics component of the yarn mass irregularity .

$A(\lambda)$ - relative amplitude of harmonics component (from mass irregularity of yarn) wave length λ .

$A_0 \left(\frac{\lambda}{P_C} \right)$ - relative amplitude of harmonics component of sliver mass

irregularity of the wave length $\frac{\lambda}{P_C}$.

P_C - total draft of technologic system (OE rotor spinning system).

λ - the wave length of a harmonic component of mass irregularity of yarn [m].

The modulus of the relative transfer function from the formula (1) is possible to determinate experimentally with using spectrograms obtained on the Uster Tester 4-SX. All the processes of determination of this modulus are included in the works [1 - 3]. To determine the modulus mentioned above we are using the CV values, which correspond to relevant harmonic values of the mass irregularity components of yarn and a silver component.

For the expansion of analyses to the whole spinning system, as a dynamic system, it is necessary to calculate with the inner structure. The inner structure, how it is evident from the picture Figure 1, is divided in two basic partial systems, which have fundamental effect on the transformation of the mass irregularity – combing system and system of cyclic doubling. We rate the change of mass separation between fiber ribbon and the final yarn as relatively small. Fiber ribbon and the yarn correspond each other in aspect of mass distribution. The lengths of harmonic components support the vision of transformation of mass irregularity, which are based on theory of random time function.

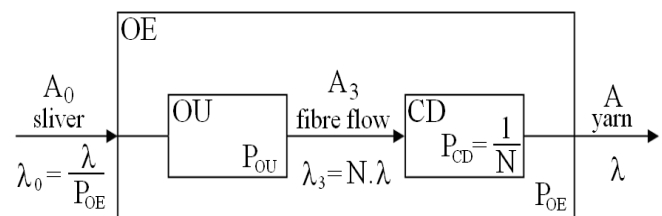


Figure 1 Block schema of OE-rotor spinning system

N – cyclic doubling rate

P_{OU} – draft of combing system

P_{OE} – total draft of rotor spinning system

OE – rotor spinning system

OU – combing system

CD – system of cyclic doubling

$\lambda_0, \lambda_3, \lambda$ - wave lengths of harmonic components of mass irregularity sliver (amplitude A_0), fiber flow (amplitude A_3) and yarn (amplitude A).

2.2 The expression of characteristics of particular dynamic systems

$|F_{CD}(\lambda)|$ - modulus of relative transfer function of cyclic doubling system as function of wave length of harmonic components mass irregularity of yarn λ .

$$|F_{CD}(\lambda)| = \frac{A(\lambda)}{A_3(N \cdot \lambda)} \quad (2)$$

$A_3(N.\lambda)$ - relative amplitude of harmonic component mass of irregularity of fiber flow with wave length $\lambda_3 = N.\lambda$.

$$|F_{OE}(\lambda)| = |F_{OU}(\lambda)|, |F_{CD}(\lambda)| \quad (3)$$

$$|F_{OE}(\lambda)| = \frac{A(\lambda)}{A_0 \left(\frac{\lambda}{P_{OE}} \right)} \quad (4)$$

$$|F_{CD}(\lambda)| = \frac{A(\lambda)}{A_3(N.\lambda)} \quad (5)$$

$$|F_{OU}(\lambda)| = \frac{\frac{A(\lambda)}{A_0 \left(\frac{\lambda}{P_{OE}} \right)}}{\frac{A(\lambda)}{A_3(N.\lambda)}} = \frac{A_3(N.\lambda)}{A_0 \left(\frac{\lambda}{P_{OE}} \right)} \quad (6)$$

3. PROBABILITY SIMULATION OF AIR TRANSPORT OF THE FIBRES

Opening system in the OE – rotor spinning system contents these sections: feeding, combing, transport and stripping. The stripping section is connected with the feed channel for air transport the stripped fibres into the spinning rotor. Probability model of additional separating in the air transport channel is based on the specific parts of the probability theory which describe the covering of specific length interval [4, 5]. Probability $S_n(l)$, that the both intervals are lower then a is:

$$S_n(l) = \sum_{v=0}^n (-1)^v \binom{n}{v} \left(1 - v \frac{a}{l} \right)_+^{n-1} \quad (7)$$

The sign + means $[f(x)]_+ = 0$ when $f(x) \leq 0$.

If we use this relation (7) for the length l of air channel, then development of final relation for probability of one-dimensional additional separation will be as follows: We suppose, that in the interval $\langle 0, l \rangle$ there are n points and then $n+1$ subintervals. There are the characteristics points (backward

ends of fibers), which we can mark x_1, x_2, x_3, x_n , and intervals $l_1, l_2, l_3, \dots, l_{n+1}$. We study probability $(1 - S_{n+1})$ that at least one of the intervals is bigger then average effective fiber length, which means that the separation occurs:

$$1 - S_{n+1} = \sum_{v=1}^{n+1} (-1)^{v-1} \binom{n+1}{v} \left(1 - v \frac{L'_v}{l} \right)_+^n \quad (8)$$

For the particular expression of probability one-dimensional separation we must also calculate with random value n , which is determined by the Poisson distribution with the parameter λ

$$P = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} \sum_{v=1}^{n+1} (-1)^{v-1} \binom{n+1}{v} \left(1 - v \frac{L'_v}{l} \right)_+^n \quad (9)$$

$$\lambda = \frac{l}{L'_v} \frac{T_0}{T_v P_{02}} = \frac{l.n_2}{\eta L_v} \quad (10)$$

Recapitulation of used symbols:

P	probability of additional separating in the air transport channel
n	number of tail end of fiber on the length l
λ	parameter of Poisson distribution
L'_v	mean effective fiber length [m]
l	length of air transport channel [m]
T_o	fineness of sliver [tex]
T_v	fineness of fiber [tex]
P_{02}	partial draft
η	coefficient of fiber straight
n_2	mean number of fiber in cross section of fiber flow
L_v	mean measured fiber length
v_o	sliver feed speed
v_2	mean speed of fibers in air transport channel

For the solution of the equation (9) there were developed the process of the real solution of probability of one-dimensional separation with the possibility of setting of the ideal air feed channel length (it means length where are the best conditions for the longitudinal fiber separation).

The own numerical calculations are realized on our program. We can easily make the calculations for several values of these parameters: fineness of sliver T_0 , partial drafts P_{02} , mean effective fiber length, mean values of fiber fineness, for the several range of fiber fineness. The results are illustrated on the following pictures.

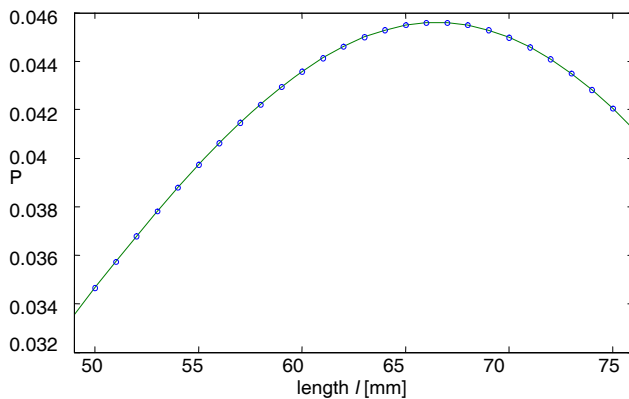


Figure 2 Course of probability of one-dimensional additional separation in the air transport channel P in dependence on the length of air transport channel l [mm] ($P_{02} = 2500$; $T_0 = 2200$ tex; $T_v = 0,17$ tex; $L_v = 25$ mm; $l(P_{max}) = 66,5$ mm; $P_{max} = 0,0456$)

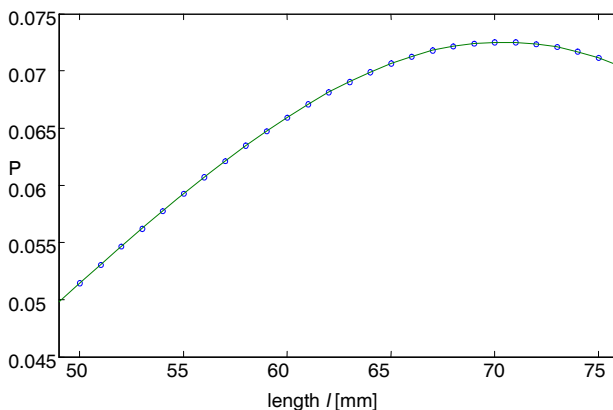


Figure 3 Course of probability of one-dimensional additional separation in the air transport channel P in dependence on the length of air transport channel l [mm] ($P_{02} = 5000$; $T_0 = 4000$ tex; $T_v = 0,17$ tex; $L_v = 25$ mm; $l(P_{max}) = 70$ mm; $P_{max} = 0,07254$)

From our results it is evident influence of sliver fineness and the value of partial draft between fiber flows in air feed channel and input sliver. From the presented courses of shown probability we can set up the optimal air feed channel length in the dependence on technological conditions related to process of fiber flow transport in OE-rotor spinning system.

4. CONCLUSIONS

Presented analysis shows real possibility presentation of OE-rotor spinning system as dynamic system. It creates condition to the research process of transformation of the mass irregularity structure and subsequently to the creation of effective method for optimisation of given system from the point of view of the mass irregularity of resulting yarn.

Probability of one-dimensional additional separation expresses the rate of fibre separation in whole length of air feed transport channel in dependence on technical and technological values. We can count the optimal transport channel length for specific range of partial draft in the spinning system in dependence on the fineness of input sliver, average fineness of fiber and average fiber length. The description of the process is based on the specific parts of the probability theory, which describe the covering of specific length interval.

The demands on the creasing of delivery speed in OE rotor spinning unit and the production of finer OE rotor yarns requires, in the next development, the use of the scientific research analysis of all part technological processes in the OE rotor spinning system. Results from dynamic and probability simulation are determined for research and development of OE rotor spinning technology.

Acknowledgement: The present work was supported by research project VCT II No. 1M0553

5. REFERENCES

1. Ursíny P.: Spinning simulation – scientific means and view of applications. Simulation in industry, In Proceedings of 14th European simulation symposium, October 23-26.2002, Dresden, Germany,2002, 450 – 453
2. Ursíny P., Hedánek O.: Simulation of the mass irregularity transformation for OE – rotor spinning system, In Proceedings of 5th World Textile Conference Autex 2005, June 27-29.2005, Portorož Slovenia, Book 2, 924-928, Department of Textiles in the
3. Ursíny P., Janoušek J. Hedánek O., Drozdová I.: The Analysis of spinning process by means of probability modeling. Magic world of textiles, Book of proceedings, 3rd International textile clothing and design conference, 2006, University of Zagreb, 222-226
4. Uno M., Shiomi A., Sakoda N.: A study on Open – End Spinning, Part I, Journal of the Textile Machinery Society of Japan 15 Vol. 4, 1969, 131-140
5. Feller W.: Introduction in the probability theory, Part II. Mir, Moscow, 1970.

NOVÉ POZNATKY O MODELOVÁNÍ ROTOROVÉHO DOPŘADACÍHO SYSTÉMU

Translation of abstract:

New knowledge about OE-rotor spinning system simulation

Tato práce je zaměřena na výzkum změn hmotové nesterhoměrnosti vlákněného produktu v rotorovém dopřadacím systému. V první části je analyzován rotorový dopřadací systém jako systém dynamický a tato analýza ukazuje nové možnosti určování modulu přenosové funkce celkového rotorového dopřadacího systému a systému ojednocovacího. Druhá část je zaměřena na pravděpodobnostní model vlákněného toku ve vzduchovém kanálu rotorového dopřadacího systému. Cílem analýzy je určení pravděpodobnosti jednorozměrové separace vláken ve vzduchovém dopravním kanálu. Je možné určit optimální délku vzduchového dopravního kanálu pro specifický rozsah dílčích průtahů v ojednocovacím systému v závislosti na střední jemnosti předlohového pramene, střední jemnosti a délky vláken. V části práce jsou uvedeny grafy závislosti pravděpodobnosti jednorozměrové separace na délce vzduchového dopravního kanálu.

HODNOTENIE ODOLNOSTI NANOŠTRUKTURALIZOVANÝCH TEXTÍLIÍ PROTI AGRESÍVNÝM KVAPALNÝM CHEMIKÁLIÁM A MOŽNOSTI ICH VYUŽITIA NA OCHRANNÉ ODEVY.

B. Antošíková, A. Mikolková, B. Krabáč a J. Šesták

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o., Rybníky 954, P. O. Box B-78, 011 68 Žilina

Abstrakt: Predkladaný článok je príspevkom k diskusii o vhodnosti, resp. nižšej vhodnosti a účelnosti progresívnych textílií s tzv. nanoúpravou pre ich využitie pri výrobe osobných ochranných prostriedkov (OOP). Popísané a zobrazené sú výsledky vplyvu vybraných agresívnych kvapalných chemikálií na hodnotenie olejoodpudivosti, prieniku a priepustnosti (permeácii) týchto chemických látok vo vzťahu k vybranej skupine nanoštrukturalizovaných textílií. V závere je navrhnutý a diskutovaný model skúšania nanoštrukturalizovaných textílií pre posúdenie ich odolnosti voči chemikáliám a vhodnosti pre OOP na základe vybraných technických noriem

Kľúčové slová: nanoštrukturalizované textílie, osobné ochranné prostriedky (OOP), agresívne kvapalné chemikálie, model testovania, olejoodpudivosť, prienik, permeácia

1. ÚVOD

Cieľom nanotechnológie, ktorá sa zaoberá presnou a zámernou manipuláciou hmoty na úrovni atómov a molekúl, je vytvorenie materiálov s presne požadovanými vlastnosťami.

Nanomateriály sa vyznačujú nasledujúcimi spoločnými znakmi [1]:

- a) stavebnými jednotkami sú nanočastice s definovanými vlastnosťami (rozmery, tvar, atómová štruktúra, kryštalinita, medzifázové rozhranie, homogénne /heterogénne zloženie a chemické zloženie). Rozmery sú limitované v oblasti molekúl k pevným časticiam menším ako 100 nm.
- b) tieto stavebné jednotky sú rôzne usporiadané. Chemicky rovnorodé častice môžu byť tesne usporiadané, oddelené alebo spojené a môžu vytvárať siete, kompozity, keramické alebo iné tenké filmy alebo vrstvy.
- c) stavebné jednotky môžu vytvárať rovnomernejšie materiály, vhodné pre rôzne technické aplikácie.

Nanočastice sa po nanosení na nosný materiál organizujú do jednej vrstvy a pevne sa spoja s podkladom. Ak je povrch hladký a preto nenasiakavý, spoja sa nanočastice s povrchom vo forme siete, a

tak sú tekutiny spolu s nečistotami jednoducho odpudzované. Pri poróznych povrchoch môžu nanočastice preniknúť do pórov a póry vyplniť, nečistoty a kvapaliny už neprenikajú do materiálu a sú odpudzované. Podobným spôsobom sú upravované aj textílie z prírodných alebo aj syntetických vlákien, kedy sa jednotlivé vlákna obalia nanočasticami použitého prostriedku (napr. nanosól) a následne sa tak zabráni prenikaniu kvapaliny resp. nečistôt do a na povrch vlákien. Uvedeným spôsobom sa modifikujú povrchové vlastnosti textílií, ktoré následne získavajú:

- silnú vodooodpudivosť
- zvýšenú odolnosť voči uchyteniu nečistôt
- odolnosť proti statickému alebo dynamickému opotrebovaniu (tlaku), nanočastice sa neuvolňujú ani pri nadmernej záťaži
- vyššiu odolnosť pri praní pri nižších teplotách a s menším množstvom tenzidov
- ľahký spôsob údržby, sušenie v sušičke a následné žehlenie obnovujú plnú účinnosť nanoúpravy
- vysokú životnosť nanoúpravy minimálne 50 praní
- splnenie najprísnejších hygienických a ekologických štandardov.

Materiály s nanoúpravou sú odolné voči vode, olejovým substanciam a látkam typu: kečup, červené víno, káva, med, krv a pod. Modifikácia povrchu textilu bola inšpirovaná prírodou, tzv. efekt lotosového kvetu, ktorý sa prejavuje superhydrofóbnosťou vďaka dvom podstatným skutočnostiam: prítomnosti hydrofóbných skupín a veľmi veľkého povrchu. Tento stav je zároveň podkladom jeho schopnosti samočistenia. Okrem vlastností deklarovanými jednotlivými výrobcami nanoštrukturalizovaných textílií, boli v rámci projektu APVV-99-002405 „Skúšobné metódy a normy pre nanoštrukturalizované a technické textílie“ skúšané aj humano-ekologické vlastnosti nanoštrukturalizovaných textílií a ich odolnosť proti adverznému pôsobeniu kvapalných chemikálií.

Humanoekologické vlastnosti textílií predstavujú súbor vlastností prezentujúcich bezpečnosť textílií pre zdravie človeka a životné prostredie, zahrňujú obsah formaldehydu, pH vodného výluhu, prítomnosť arylamínov, chlórovaných fenolov, chlórorganických prenášačov, extrahovateľných kovov. Humanoekologické vlastnosti sú dôležité hlavne pri posudzovaní textílií určených na výrobu textilných a odevných výrobkov, napr. pre armádu, športovcov, resp. pracovných a ochranných odevov, ktoré prichádzajú do dlhodobého kontaktu s pokožkou, a kde by nadlimitná prítomnosť škodlivých látok mohla poškodiť zdravie človeka.

Pri hodnotení odolnosti voči kvapalným chemikáliám sa vychádzalo z predpokladu, že superhydrofóbnosť textilných povrchov voči vode by mohla byť postačujúcou podmienkou aj pre ich odolnosť voči iným agresívnym kvapalinám, napr. roztokom kyselín, hydroxidov, resp. vybraných organických rozpúšťadiel.

Olejoodpudivosť (oleofóbnosť) je charakteristika plošnej textílie, ktorá vyjadruje odolnosť proti absorpcii olejových kvapalín. Z hľadiska fyzikálnej podstaty je to schopnosť skúšanej textílie klásť odpor nasiakaniu nepolárnej kvapaliny a uplatňujú sa pri nej najmä dve fyzikálne veličiny.:

povrchové napätie a viskozita kvapaliny. Olejoodpudivosť môže poslúžiť aj ako skriningový nenáročný test pre orientačné posúdenie a odhad správania sa skúmanej textílie pri skúškach odolnosti voči prieniku ako i skúške odolnosti voči permeácii rôznych nepolárnych agresívnych chemikálií.

Prienik (penetrácia) je proces, pri ktorom chemikália preteká pórami, dierami, alebo existujúcimi otvormi v materiáli alebo v hotovom kuse odevu. Pri hodnotení odolnosti proti prieniku kvapalných chemikálií, dochádza k javu, kedy prúd kvapaliny s určitou kinetickou energiou najprv naráža pod definovaným uhlom 45° na textíliu a následne tečie dolu žliabkom, pričom ako dve veličiny kritické pre posúdenie toho, či daná textília je, resp. nie je vhodná pre konštrukciu osobného ochranného prostriedku (OOP) sa uplatňujú predovšetkým nepolárny charakter a povrchové napätie kvapaliny.

Odpudivosť je schopnosť materiálu odpudzovať kvapalinu nanesenú na jej povrch. Odpudivosť a odolnosť proti prieniku kvapalných chemikálií má významnú výpovednú hodnotu o vhodnosti, resp. nevhodnosti prípadného použitia danej textílie pre ochranu zdravia človeka pri práci s agresívnymi chemikáliami: kyselinami, hydroxidmi a organickými rozpúšťadlami.

Priepustnosť (permeácia) je proces prechodu chemikálie textilným materiálom na molekulárnej úrovni.

Odolnosť nanoštrukturalizovaných textílií proti priepustnosti (permeácii) kvapalných chemikálií predstavuje najprísnejší test pre posúdenie vhodnosti resp. nevhodnosti použitia danej textílie pre ochranu zdravia človeka pri práci s agresívnymi chemikáliami: kyselinami, hydroxidmi a organickými rozpúšťadlami. Pri hodnotení permeácie sú kladené na textíliu najväčšie nároky v porovnaní s testami olejoodpudivosti a prieniku kvapaliny a to hlavne z dôvodov:

- skúšaná textília je v neustálom kontakte (rádovo hodiny) s agresívnou kvapalinou

z jednej strany a vodou zo strany druhej,

- proces permeácie zahrňuje podľa fyzikálnej podstaty viacero elementárnych dejov z ktorých každý môže byť kritickým - najslabším ohnivkom reťaze.

Hodnotenie a klasifikácia funkčných vlastností textilných materiálov (zaradenie do tried) bolo vykonané podľa požiadaviek na ochranné odevy proti chemikáliám.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Použité materiály

Na skúšanie vybraných vlastností boli stanovené nanoštrukturalizované textílie popísané v Tab. 1 a použité kvapalné chemikálie popísané v Tab. 2.

Do experimentálnej časti tohto príspevku boli uvedené výsledky z rozsiahlych skúšok, ktorým bol podrobený súbor vzoriek textílií pozostávajúcich celkom z 13 štandardných textílií a 6 vzoriek textílií s použitou rôznou formou a technológiou nanoúpravy. V Tab. 1 je uvedená len časť vzoriek textílií z celkového súboru

2.2 Použité metódy

2.2.1 Hodnotenie *humanoekologických vlastností*

Pri hodnotení humanoekologických vlastností sa vychádzalo z predpokladu, že nanoštrukturalizované textílie musia spĺňať všetky požiadavky kladené na textílie bez nanoúpravy, t. j. nesmú predstavovať potenciálne ohrozenie ľudského zdravia a súčasne majú poskytnúť dostatočný komfort. Hodnotenie humanoekologických vlastností nanoštrukturalizovaných textílií bolo vykonané podľa štandardných analytických postupov na hodnotenie škodlivých látok v textíliách. Namerané hodnoty boli vyhodnotené podľa technických požiadaviek na textilné a odevné výrobky v zmysle STN 80 0055: 2004 [2].

2.2.2 Hodnotenie *odolnosti proti agresívnym kvapalným chemikáliám*

Olejoodpudivosť

Kvapky štandardných skúšobných kvapalín, pozostávajúcich z vybraného

súboru uhľovodíkov s rozdielnym povrchovým napätím sa nanášajú na povrch materiálu a pozoruje sa ich absorpcia, knôtový efekt a uhol dotyku. Stupeň olejoodpudivosti sa vyjadruje najvyšším číslom skúšobnej kvapaliny, ktorú povrch hodnotenej textílie neabsorbuje počas (30±2) s. Stupeň 0 znamená najnižšiu, stupeň 8 najvyššiu olejoodpudivosť [3].

Odolnosť proti prieniku kvapalných chemikálií

Odmeraný objem skúšobnej kvapaliny (10 ml) sa naniesie jemným alebo väčším prúdom na povrch textilného materiálu, ktorý je umiestnený v naklonenom žľabe (uhol 45°). Určením príslušných podielov nanesej kvapaliny, ktorá skúšobnou vzorkou prenikla, a ktorá bola odpudená, sa vypočíta index prieniku a index odpudivosti, na základe ktorých je textília zaradená do troch tried, ktoré reprezentujú určitú úroveň ochrany [4, 6].

Odolnosť proti permeácii kvapalných chemikálií

Vzorka textilného materiálu rozdeľuje komoru skúšobnej cely na dve polovice, jedna časť obsahuje skúšobnú chemikáliu a v druhej časti komory je zberné médium. Skúšobnou chemikáliou je vybraná kvapalina a vzorka textilného materiálu je so skúšobnou chemikáliou v stálom kontakte. V zbernom kvapalnom médiu sa kvantitatívnou analýzou zisťuje koncentrácia skúšobnej chemikálie, a tak sa stanoví množstvo chemikálie, ktoré prešlo permeáciou cez vzorku v závislosti od času prvého kontaktu chemikálie s materiálom. Určí sa čas prieniku meraný od začiatku skúšky do času, pri ktorom sa bezprostredne pred odberom vzorky prvý raz zistila prítomnosť skúšobnej chemikálie. Čas prieniku závisí od citlivosti metódy a frekvencie odberu vzoriek [5]. Textília sa klasifikuje podľa času prieniku do šiestich tried pre každú skúšanú chemikáliu [6].

Tab. 1 Prehľad a popis skúšaných nanoštrukturalizovaných textílií

Vzorka č.	Popis vzorky	Materiálové zloženie	Plošná hmotnosť [g.m ⁻²]	Hrúbka [mm]	Väzba	Uhol rolovania/ samočistiaci efekt
1	Tkanina 3 XDRY č. 66052 – vnútorná strana (rub) hydrofilná úprava; vonkajšia strana (líce) hydrofóbná, samočistiaca úprava; plošná hmotnosť 115 g.m ⁻² , béžová	76 % bavlna 21 % polyamid 3 % elastan	115	0,23	plátňová väzba	17,5° 85,5%
2	Nano Sphere č. 61826 – hydrofóbná, samočistiaca úprava, zelená	80 % polyamid 13 % polyester 7 % elastan	175	0,50	plátňová väzba	11,8° 47,8%
3	Nano Sphere č. 66361 – hydrofóbná samočistiaca úprava, béžová	67 % bavlna 31 % polyamid 2 % elastan	280	0,62	keprová väzba	20,1° 94,5%
4	Nano Sphere č. 78003 – hydrofóbná úprava, béžová	100 % bavlna	175	0,33	keprová väzba	10,5° 90,3%
5	Tkanina, hydrofóbná samočistiaca úprava, plátňová väzba, biela	100 % bavlna	154	0,40	plátňová väzba	8,3° 58,2%
6	Tkanina, hydrofóbná úprava, biela	100 % PESH	109	0,25	keprová väzba	neroluje nemá

Tab. 2 Prehľad použitých agresívnych kvapalných chemikálií

Chemikália	Koncentrácia (%hm.)	Teplota chemikálie [°C] (±2°C)
Kyselina sírová	30 (vodný roztok)	20
Kyselina sírová	96 (nezriedená)	20
Hydroxid sodný	10 (vodný roztok)	20
Hydroxid sodný	30 (vodný roztok)	20
o-xylén	nezriedený	20
izobutanol	nezriedený	20

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

3.1 Hodnotenie humanoekologických vlastností

Výsledky hodnotenia humanoekologických vlastností vybraných nanoštrukturalizovaných textílií popísaných časti 2.1 sú popísané v Tab. 3.

Textílie č. 2, 5 a 6 sú z hľadiska zdravotnej bezpečnosti vhodné pre odevy s priamym kontaktom s pokožkou, tkaniny č. 1, 3 a 4 vyhovujú iba pre vrchné odevy, ktoré neprichádzajú do kontaktu s pokožkou [2].

Tab. 3 Humanoekologické vlastnosti nanoštrukturalizovaných textílií.

Vzorka č.	formaldehyd [mg.kg ⁻¹]	pH	arylamíny [mg.kg ⁻¹]	kovy [mg.kg ⁻¹]	PCP [mg.kg ⁻¹]	Cr VI [mg.kg ⁻¹]
1	< 20	8,2 **	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný
2	< 20	6,8	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný
3	116 *	7,0	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný
4	175 *	7,2	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný
5	< 20	6,4	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný
6	< 20	6,3	nedokázané	vyhovujú	< 0,02	nedokázaný

* prekročený limit obsahu formaldehydu (75 mg.kg⁻¹) pre textílie s priamym kontaktom s pokožkou

** prekročený limit pH vodného výluhu (pH 7,5) pre textílie s priamym kontaktom s pokožkou

3.2 Hodnotenie odolnosti proti agresívnym kvapalným chemikáliám Olejoodpudivosť

Najvyššiu odolnosť voči uhľovodíkom (olejoodpudivosť) mali textílie č. 3 a 4, ktoré boli odolné aj voči zmáčaniu n-oktánom – stupeň 7. Úplne neodolné boli textílie č. 5 a 6, ktoré sa zmáčali už minerálnym olejom [3].

Odolnosť proti prieniku

Na hodnotenie boli vybrané kvapalné chemikálie pre ochranné odevy - roztok kyseliny sírovej (c=30%, m/m), hydroxidu sodného (c=10%, m/m), o-xylén a izobutanol.

Výsledky hodnotenia odpudivosti a odolnosti proti prieniku kvapalných chemikálií sú uvedené v Tab. 4 a 5 .

Stanovené hodnoty indexov odolnosti a prieniku jednotlivých testovaných chemikálií boli vyhodnotené a zaradené do jednotlivých tried podľa Tab. 6 [6].

Tab. 6 Klasifikácia odpudivosti proti kvapalinám a odolnosti proti prieniku kvapalín [6]

Trieda	Index odpudivosti [%]	Index prieniku [%]
3	> 95	< 1
2	> 90	< 5
1	> 80	< 10

Hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií proti priepustnosti (permeácii) kvapalných chemikálií je uvedená v Tab. 7.

Odolnosť nanoštrukturalizovaných textílií proti permeácii bola skúšaná najskôr na chemikálie použité pri predchádzajúcom testovaní - roztok kyseliny sírovej (c=30%, m/m), hydroxidu sodného (c=10%, m/m), a následne na vyššie koncentrácie - roztok kyseliny sírovej (c=96%, m/m), hydroxidu sodného (c=30%, m/m).

Tab. 4 Odpudivosť a odolnosť proti prieniku roztoku kyseliny sírovej (c=30%, m/m) a hydroxidu sodného (c=10%, m/m) [4]

Vzorka č.	Kyselina sírová			Hydroxid sodný		
	Index odpudivosti [%]	Index prieniku [%]	Trieda podľa indexu prieniku	Index odpudivosti [%]	Index prieniku [%]	Trieda podľa indexu prieniku
1	98,7	0,0	3	99,8	0,0	3
2	99,4	0,0	3	99,5	0,0	3
3	99,2	0,0	3	99,7	0,0	3
4	99,9	0,0	3	99,9	0,0	3
5	98,8	0,0	3	96,5	2,0	2
6	99,2	0,2	3	98,1	1,4	2

Tab. 5 Odpudivosť a odolnosť proti prieniku o-xylénu a izobutanolu [4]

Vzorka č.	o-xylén			izobutanol		
	Index odpudivosti [%]	Index prieniku [%]	Trieda podľa indexu prieniku	Index odpudivosti [%]	Index prieniku [%]	Trieda podľa indexu prieniku
1	90,4	3,7	2	97,7	1,0	2
2	96,3	2,7	2	98,9	0,6	3
3	97,8	0,8	3	99,7	0,0	3
4	98,7	0,4	3	99,6	0,0	3
5	51,1	18,1	nevyhovuje	10,3	31,7	nevyhovuje
6	29,7	38,1	nevyhovuje	60,9	20,9	nevyhovuje

Tab. 7 Odolnosť testovaných textílií proti priepustnosti (permeácii) kyseliny sírovej a hydroxidu sodného [5]

Vzorka č.	Kyselina sírová				Hydroxid sodný			
	c=30%, m/m		c=96%, m/m		c=10%, m/m		c=30%, m/m	
	Čas prieniku [min]	Trieda odolnosti	Čas prieniku [min]	Trieda odolnosti	Čas prieniku [min]	Trieda odolnosti	Čas prieniku [min]	Trieda odolnosti
1	< 10	N	< 10	N	< 10	N	< 10	N
2	16	1	< 10	N	> 480	6	> 480	6
3	134	4	< 10	N	104	3	90	3
4	> 480	6	< 10	N	260	5	180	4
5	< 10	N	< 10	N	< 10	N	< 10	N
6	< 10	N	< 10	N	< 10	N	< 10	N

N - nevyhovuje

Stanovené hodnoty času prieniku boli porovnané s Tab. 8 [6] a hodnotené nanoštrukturalizované textílie boli zaradené do príslušných tried.

Tab. 8 Klasifikácia odolnosti proti priepustnosti kvapalných chemikálií [6]

Trieda	Čas prieniku [min]
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10

Pri skúške odolnosti proti permeácii kyseliny sírovej sa po experimente na textílii ukázali charakteristické zmeny, ktoré sú dokumentované Obr.1 a Obr. 2

**Obr.1** Vizuálne zmeny na textíliách po použití 30%-nej kyseliny sírovej (m/m)**Obr.2** Vizuálne zmeny na textíliách po použití 96%-nej kyseliny sírovej (m/m)

Vizuálne zmeny však neboli natoľko zjavné po pôsobení hydroxidu sodného pri skúške odolnosti proti permeácii. (Obr.3, Obr.4)

**Obr.3** Vizuálne zmeny na textíliách po použití 10%-ného hydroxidu sodného (m/m)



Obr.4 Vizuálne zmeny na textíliách po použití 30%-ného hydroxidu sodného (m/m)

Hydrofóbná úprava nanoštrukturalizovaných textílií sa výrazne prejavila v pomerne dobrej odpudivosti a odolnosti proti prieniku (min. trieda 2) vodných roztokov kyseliny sírovej a hydroxidu sodného.

Najlepšia odpudivosť a odolnosť proti prieniku všetkých skúšaných kvapalných chemikálií bola zistená u vzoriek č. 3 a 4, u ktorých bol ale zistený vysoký obsah voľného a hydrolyzovateľného formaldehydu, čo obmedzuje jeho použitie len na výrobky neprichádzajúce do priameho kontaktu s pokožkou.

Najhoršie výsledky sa dosiahli v hodnotení odpudivosti a odolnosti proti prieniku organických rozpúšťadiel (o-xylénu a izobutanolu) u vzoriek č. 5 a 6, čo sa prejavilo už pri hodnotení olejoodpudivosti, zmáčali sa už bielym medicínovým olejom. Porovnaním výsledkov získaných pri stanovení odolnosti textilných materiálov proti priepustnosti (permeácii) kyseliny sírovej s hmotnostnými koncentraciami 30% a 96% je zrejmé, že koncentrácia kyseliny má výrazný vplyv na odolnosť nanoštrukturalizovaných textílií a koncentrovaná (96%) kyselina sírová spôsobuje úplné poškodenie nanoúpravy a následne aj textilných vlákien už v čase do 10 min.

Vplyv koncentrácie hydroxidu sodného na odolnosť textílií sa výrazne neprejavil.

Odolnosť nanoštrukturalizovaných textílií proti priepustnosti (permeácii) kvapalných chemikálií podstatne závisí od charakteru nanoúpravy. Po narušení nanoúpravy sa prejaví aj vplyv materiálového zloženia, keď vplyvom kvapalnej chemikálie nastáva deštrukcia textilných vlákien, čo má za následok jej penetráciu cez textíliu.

Možnosť využitia rôznych typov nanoštrukturalizovaných textílií na ochranné odevy proti kvapalným chemikáliám je nutné overiť pre všetky kvapalné chemikálie v zmysle požiadaviek platných európskych noriem a podľa vyhodnotených výsledkov presne špecifikovať úroveň ochrany.

V prípade použitia nanoštrukturalizovaných textílií na ochranné odevy musia materiály spĺňať aj ďalšie požiadavky, a to odolnosť proti oderu, tvoreniu trhlín pri ohýbaní, pretrhnutiu, prepichnutiu, vzplanutiu, plameňu, pevnosť v ťahu, ako aj pevnosť švov a odolnosť švov a spojov proti prieniku a priepustnosti kvapalín a musia vyhovovať požiadavkám pre humanoekologickú bezpečnosť textílií.

4. ZÁVER

Na základe vykonaných skúšok hodnotenia odolnosti vybraných typov nanoštrukturalizovaných textílií proti kvapalným chemikáliám v celom súbore 13 štandardných a 6 nanoštrukturalizovaných textílií bol navrhnutý model pre optimálne skúšanie a hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií proti vybraným kvapalným chemikáliám.

Základnými predpokladmi pre využívanie navrhnutého modelu sú:

- definovanie používaných kvapalných chemikálií: kyseliny, hydroxidy, organické rozpúšťadlá, resp. iné,
- určenie triedy odpudivosti, triedy odolnosti proti prieniku a triedy odolnosti proti priepustnosti (permeácii) jednotlivých kvapalných chemikálií v zmysle normy STN EN 14 325: 2004 [6].

Pre komplexné zhodnotenie vhodnosti a odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií určených pre sortiment ochranných odevov doporučujeme vykonať nasledovný postup (model skúšania):

1. stupeň:

- definovanie kvapalných chemikálií, proti ktorým má byť textília odolná
- posúdenie možnosti degradácie nanoštrukturalizovanej textílie z hľadiska jej materiálového zloženia

2. stupeň:

- tzv. predbežné hodnotenie odolnosti proti definovaným chemikáliám s použitím metódy hodnotenia olejoodpudivosti (STN EN ISO 144 19:2001)
- prípadné namočenie textílie sa prejaví stmavnutím(zmenou farby, tieňovaním) na rozhraní kvapaliny a materiálu
- predbežné hodnotenie je potrebné vykonať pre všetky kvapalné chemikálie uvedené v 1.stupni

3. stupeň:

- na základe predbežného testu sa vyberie kvapalná chemikália, ktorá textíliu nenamočila, resp.ktorú textília neabsorbovala, tieto sa použijú na ďalšie hodnotenie
- vykonajú sa skúšky hodnotenia odpudivosti proti prieniku kvapalín podľa normy STN ISO 6530:2005 [5]
- výsledkom je stanovenie indexu odpudivosti a indexu prieniku, ktoré sa vyhodnotia podľa normy STN EN 14325:2004 [6]

4. stupeň:

- v skúšaní textílie sa pokračuje v súlade s normou STN EN ISO 6529:2002 [4] - zisťovanie odolnosti materiálov proti permeácii kvapalín s vybranými kvapalnými chemikáliami, ktoré boli vybraté v 2. stupni.
- pri skúškach je meraný čas potrebný k prieniku chemikálie skúšobným

povrchom resp. rýchlosť permeácie alebo celková permeácia

- skúšaný materiál sa klasifikuje podľa článku 4.11, Tab. 8 v norme STN EN 14325:2004 [6]

Výsledkom skúšania je posúdenie vhodnosti použitia nanoštrukturalizovanej textílie pre výrobu rôznych druhov ochranných odevov vhodných a odolných proti kvapalným chemikáliám.

PodĎakovanie: Výsledky prezentované v príspevku boli získané v rámci riešenia výskumného projektu APVV-99-002405 „Skúšobné metódy a normy pre nanoštrukturalizované a technické textílie - METÓDY“ riešeného s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v Bratislave.

5. LITERATÚRA

1. J. Dutta, H. Hofmann, G. Schmid: European consortium on nanomaterials, Advanced Materials 8, 555-557 (1996)
2. STN 80 0055: 2004 Textílie. Textilné a odevné výrobky. Technické požiadavky a skúšobné metódy
3. STN EN ISO 14419: 2001 Textílie. Olejoodpudivosť. Skúška odolnosti proti uhľovodíkom
4. STN EN ISO 6530: 2005 Ochranné odevy proti kvapalným chemikáliám. Metóda skúšania odolnosti materiálov proti prieniku kvapalín
5. STN EN ISO 6529: 2002 Ochranné odevy. Ochrana proti chemikáliám. Zisťovanie odolnosti materiálov ochranných odevov proti permeácii kvapalín a plynov
6. STN EN 14325: 2004 Ochranné odevy proti chemikáliám. Skúšobné metódy a klasifikácia funkčných vlastností materiálov, švov, spojov a zostáv odevov chrániacich proti chemikáliám

EVALUATION OF THE RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED TEXTILES AGAINST CORROSIVE LIQUID CHEMICAL SUBSTANCES AND THEIR USING FOR PROTECTIVE CLOTHING

Translation of article

Hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií proti agresívnym kvapalným chemikáliám a možnosti ich využitia na ochranné odevy.

The submitted presentation is contribution to a discussion about suitability and/or lower suitability and purposefulness of advanced textiles with so-called nanofinish for their use in manufacture of personal protective equipment (PPE). Result of influence of selected corrosive liquid chemical substances on evaluation of oil-repellency, penetration and permeability of the chemical substances in relation to selected group of nanostructured textiles are described and represented. A model for testing of nanostructured textiles for assessment of their chemical resistance and suitability for PPE on base of selected technical standard is proposed and discussed in conclusion of the presentation.

Keywords: nanostructured textiles, personal protective equipment (PPE), corrosive liquid chemicals, model for testing, oil-repellency, penetration, permeation

HODNOTENIE ODOLNOSTI NANOŠTRUKTURALIZOVANÝCH TEXTÍLIÍ V OPOTREBOVANÍ

M. Húšťavová a J. Šesták

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o., Rybníky 954, P. O. Box B-78, 011 68 Žilina
chemitex@nexta.sk

Abstrakt: V príspevku sú uvedené výsledky a poznatky zo skúšania a uplatnenia normalizovaných skúšobných metód nanoštrukturalizovaných textílií z hľadiska vplyvu na úžitkové a kvalitatívne vlastnosti textílií po určitom stupni ich opotrebovania. Overované boli vplyvy pri rôznych podmienkach prania, sušenia, chemického čistenia a žehlenia. Na základe dosiahnutých a diskutovaných výsledkov hodnotenia boli navrhnuté symboly údržby pre nanoštrukturalizované textílie vo vzťahu k ich materiállovému zloženiu a konštrukcii textílií.

1. ÚVOD

Vývoj nanoštrukturalizovaných a technických textílií s vysokou úrovňou funkčných vlastností priniesol aj potrebu preverenia ich úžitkových vlastností, odolnosti v opotrebení a vhodného spôsobu údržby týchto textílií. Použitím nanoúprav môžeme optimalizovať rôzne vlastnosti, napr. odolnosť proti vode, znečisteniu, antimikrobiálne vlastnosti, zníženie horľavosti, odolnosť voči mechanickému a chemickému poškodeniu, antistatické vlastnosti, atď. Na základe spracovanej literárnej rešerše o skúšobných metódach a technických normách (STN, EN, ISO) pre hodnotenie úžitkových vlastností a odolnosti v opotrebovaní nanoštrukturalizovaných textílií, bol navrhnutý modelový postup skúšania a boli vybrané vhodné textílie na experimentálne overenie úžitkových vlastností a zmenu odolnosti v opotrebení.

2. LABORATÓRNE OVERENIE VPLYVU PODMIENOK ÚDRŽBY A OŠETROVANIA NANOŠTRUKTURALIZOVANÝCH TEXTÍLIÍ

V úvodnej časti experimentu boli skúšané dve skupiny textílií:

- experimentálne upravené textílie s hydrofóbnou nanoúpravou - celkom 12

textílií (5 textílií zo 100% viskózy upravovaných nanosólom s rôznymi koncentračnými radmi a 1 referenčná textília zo 100% viskózy bez nanoúpravy, 5 textílií zo 100% polyesteru upravovaných nanosólom s rôznymi koncentračnými radmi a 1 referenčná textília zo 100% polyesteru bez nanoúpravy). Referenčné textílie bez nanoúpravy boli skúšané rovnako ako textílie upravované nanosólmi kvôli porovnaniu vplyvu nanoúpravy.

- komerčne dostupné nanoštrukturalizované textílie s deklarovanou hydrofóbnou nanoúpravou (6 textílií).

Na pripravenom súbore textílií boli vykonané skúšky podľa nasledovných technických noriem:

- hodnotenie stupňa a permanentnosti hydrofóbnej úpravy po praní a chemickom čistení:
 - STN EN 24920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca metóda)
 - STN 80 0828:1992 Stanovenie savosti voči vode. Postup vzliňaním
- hodnotenie odolnosti textílií na vybrané fyzikálno-mechanické parametre:
 - STN EN 22313: 1995 Stanovenie krčivosti meraním uhla zotavenia

- STN EN ISO 9237: 1998 Stanovenie a vplyv na priepustnosť vzduchu plošnými textíliami
- STN EN ISO 12947-2: 2001 Stanovenie odolnosti proti oderu na prístroji Martindale

Na základe predbežných skúšok a porovnaní bolo vybraných 5 textílií z 18 s najlepším stupňom hydrofóbnej úpravy, ktoré boli vhodné na ďalšie skúšanie - skupina textílií podľa popisu uvedeného v Tab. 1.

3. EXPERIMENTÁLNE OVERENIE SKÚŠOBNÝCH METÓD HODNOTENIA ODOLNOSTI NANOŠTRUKTURALIZOVANÝCH TEXTÍLIÍ PRI OŠETROVANÍ A ÚDRŽBE

5 textílií s najlepším stupňom hydrofóbnej úpravy, odskúšaných v úvodnej časti, sa ďalej skúšalo s cieľom navrhnúť symboly údržby a overiť úžitkové vlastnosti. Skúšky boli rozšírené na overovanie rôznych postupov prania, sušenia, chemického čistenia, žehlenia a vybrané úžitkové vlastnosti v opotrebení: rozmerové zmeny, oder, rozvláknenie, žmolkovanie, stálofarebnosť.

Overenie vplyvu rôznych postupov prania

Textílie označené č.1-5 boli opraté pri T=40°C, normálny postup prania, pri

T=30°C, normálny postup prania a pri T=40°C, mierny postup prania v práčke Wascator IEC 456 podľa normy *STN EN ISO 6330: 2002 Postupy domáceho prania a sušenia na skúšanie textílií* a následne bola skúšaná permanentnosť hydrofóbnej úpravy po 5-tich cykloch prania podľa nasledujúcich noriem:

- a.) *STN EN 24 920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca metóda)* – spray test na laboratórnom kropiacom zariadení FF 22
- b.) *STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody - vodný stĺpec na prístroji od fy POLYMERTEST*

Na základe výsledkov skúšok bolo konštatované:

- permanentnosť hydrofóbnej úpravy sa znížením teploty nezlepšila, skúšanie textílie č.3 - stupeň zmáčania pri spray teste sa pri miernom postupe prania pri T=40°C oproti normálnemu postupu prania zlepšil
- textília č. 5 mala nevyhovujúci spray test - zmáčanie celého povrchu a žiadnu odolnosť proti prenikaniu vody po 5-tich cykloch prania pri oboch teplotách (100% pokles vodného stĺpca)

Tab. 1 Nanoštrukturalizované textílie s hydrofóbnou úpravou

vzorka č.	materiálové zloženie	úprava	väzba	plošná hmotnosť [g.m ⁻²]
1	76 % bavlna 21 % polyamid 3 % elastan	3 XDRY č. 66052 – vnútorná strana (rub) hydrofilná úprava – vonkajšia strana (líce) hydrofóbná, samočistiaca úprava	plátno	115
2	80 % polyamid 13 % polyester 7 % elastan	Nano Sphere č. 61826 – hydrofóbná, samočistiaca úprava	plátno	175
3	67 % bavlna 31 % polyamid 2 % elastan	Nano Sphere č. 66361 – hydrofóbná samočistiaca úprava	keper	280
4	100 % bavlna	Nano Sphere č. 78003 – hydrofóbná úprava	keper	175
5	100 % bavlna	Tkanina, hydrofóbná, samočistiaca úprava	plátno	109

Rozmerové zmeny vzoriek textílií sa hodnotili podľa normy *STN EN 25077:1997 Zisťovanie rozmerov po praní a sušení*, výsledky je možné zhrnúť nasledovne:

- väčšie rozmerové zmeny boli zistené pri praní pri 40°C na textíliách zo 100% bavlny: č. 4 – do 5% a č. 5 – 7,7%, pri praní pri 30°C mali rozmerové zmeny na všetkých textíliách nižšie hodnoty
- povolené zmeny rozmerov sú uvedené napr. pre materiály ochranných odevov v norme *STN EN 340:2004 Ochranné odevy. Všeobecné požiadavky. Zmeny rozmerov textílií po praní nesmú presiahnuť 3% po dĺžke ani po šírke, ak nie je vo výrobkovej norme uvedené ináč.*

Stálofarebnosť textílií sa hodnotila podľa normy *STN EN ISO 105-C06 Textílie. Skúšky stálofarebnosti. Stálofarebnosť v domácom a komerčnom praní*. Pri uvedenej skúške sa použila laboratórna práčka Lintest.

- stálofarebnosť v praní bola u všetkých hodnotených textílií vyhovujúca.

Odolnosť textílií v opotrebení na prístroji Martindale 6-TESTE bola hodnotená podľa normy:

- a.) *STN EN ISO 12947-2:2001 Textílie. Stanovenie odolnosti proti oderu na prístroji Martindale (neošetrované vzorky).*

Následne bola doplnená o hodnotenie podľa normy:

- b.) *STN EN ISO 12945-2:2002 Textílie Zisťovanie sklonu plošných textílií k rozvlákneniu povrchu a žmolkovaniu. Časť 2: Modifikovaná metóda Martindale - textílie 5x prané pri T=40°C.*



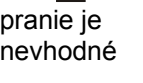
Získané výsledky je možné vyhodnotiť nasledovne:

- pri hodnotení odolnosti textílií proti oderu bola najodolnejšia textília č.2 (80% PA, 13% PES, 7% elastan), najmenej odolná textília č.5 (100% Ba)
- pri hodnotení odolnosti textílií proti rozvlákneniu a žmolkovaniu mali všetky textílie po 2000 otáčkach vyhovujúcu

odolnosť (najhorší stupeň 3 vzorky č.3 a 5). Textília č.2 (80% PA,13% PES, 7% elastan) dosiahla najvyšší stupeň odolnosti.

- rozvláknenie, žmolkovanie a zmena odtieňa boli vizuálne hodnotené na textíliách č.1, 2 a 4 aj po 7000 otáčkach v rámci záverečného plánovaného experimentu, ktorým sa mal overiť navrhnutý postup údržby – pranie (textílie 5x prané, sušené v sušičke a žehlené – každá textília podľa navrhnutých symbolov údržby). Stupeň rozvláknenia a žmolkovania bol vyhovujúci, porovnateľný a rovnaký ako po 2000 otáčkach (4 a 5), zmena odtieňa po 7000 otáčkach bola najväčšia na textílii č.4 zo 100% bavlny (stupeň 3)

Navrhnuté symboly prania pre jednotlivé typy textílií :

Textílie č. 1, 2 a 4		normálny postup
Textília č. 3		mierny postup
Textília č.5		pranie je nevhodné

3.2 Overenie vplyvu postupov sušenia

Textílie označené 1-5 boli podrobené 5-násobnému sušeniu v bubnovej sušičke bielizne MIELE NOVOTRONIC T 440 C 20 min pri maximálnej teplote 50°C. Textílie však boli uvedeným postupom málo zmáčané, preto bolo skúšanie doplnené aj o textílie 5x opraté pri teplote 40°C a 5x sušené v bubnovej sušičke 20min pri maximálnej teplote 50°C a následne boli vykonané skúšky na overenie permanentnosti hydrofóbnej úpravy. Porovnaním s výsledkami vzoriek, ktoré boli prané pri T=40°C a usušené voľne, nebol zistený negatívny vplyv sušenia v bubnovej sušičke na hydrofóbnú úpravu. Následne bola skúšaná permanentnosť hydrofóbnej úpravy podľa týchto noriem:

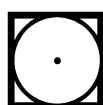
1. *STN EN 24920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca*

metóda) – spray test na laboratórnym kropiacom zariadení FF 22

2. *STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody* - vodný stĺpec na prístroji od fy POLYMERTEST. Nebol zistený negatívny vplyv sušenia v bubnovej sušičke na hydrofóbnu úpravu, najväčšia zmena - pokles vodného stĺpca oproti neošetrovanej textílii bol zistený pri textílii označenej č. 5 (100% bavlna).

Navrhnuté symboly sušenia pre vybrané typy textílií:

textílie č. 1, 2,
3, 4



sušenie pri
nižšej
teplote

3.3 Overenie vplyvu rôznych postupov chemického čistenia

Skúšky v laboratórných podmienkach na laboratórnym prístroji Linitest s použitím tetrachlóretylénu boli doplnené o chemické čistenie tetrachlóretylénom v prevádzkovej čistiarni – normálny (P) a mierny postup (P) podľa normy *STN EN ISO 3175 Chemické čistenie a konečná úprava*. Zistilo sa, že skúšanie v laboratórných podmienkach je šetrnejšie. Po čistení v chemickej čistiarni (5 cyklov) je permanentnosť hydrofóbnou úpravy nižšia a porovnateľná s dosiahnutou úrovňou permanentnosti po praní pri 40°C. Postup čistenia v uhľovodíkoch (F) sa neskúšal, nakoľko sa v súčasnej dobe čistenie uhľovodíkmi v chemických čistiarniach na Slovensku nevykonáva z dôvodu škodlivých účinkov týchto rozpúšťadiel.

Následne boli vykonané skúšky na overenie stupňa hydrofóbnosti textílií podľa:

- a.) *STN EN 24920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca metóda)* – spray test na laboratórnym kropiacom zariadení FF 22
- b.) *STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody* - vodný stĺpec na prístroji od fy POLYMERTEST

Výsledky je možné zhrnúť nasledovne:

- na základe výšky vodného stĺpca, pri textílii č.4 aj na základe výsledkov spray testu, bolo zistené, že pre textílie č.1, 2 a 4 je vhodnejšie chemické čistenie P - mierny postup, pre textíliu č.3 je vhodné aj chemické čistenie P- normálny postup. Pre textíliu č. 5 chemické čistenie nie je vhodné.

Po čistení v chemickej čistiarni, na rozdiel od čistenia na prístroji Linitest, boli zistené aj rozmerové zmeny, ktoré boli vyhodnotené podľa normy: *STN EN 25077:1997 Zisťovanie rozmerov po praní a sušení*.

- zistené rozmerové zmeny boli pri oboch postupoch chemického čistenia vyhovujúce - pri všetkých textíliách do 3% v smere dĺžky aj šírky. Najmenšie rozmerové zmeny boli zistené pri textílii č. 2 (bavlna, polyamid, elastan).

Skúšky hodnotenia stálofarebnosti textílií po chemickom čistení boli vykonané podľa *STN EN ISO 105-D01: 1998 Textílie. Hodnotenie stálofarebnosti. Stálofarebnosť pri chemickom čistení* na prístroji Linitest – stálofarebnosť pri chemickom čistení mali všetky skúšané textílie vyhovujúcu. Odolnosť textílií v opotrebovaní bola skúšaná na prístroji Martindale 6-TESTE podľa normy:



- a.) *STN EN ISO 12947-2: 2001 Textílie. Stanovenie odolnosti proti oderu na prístroji Martindale* (neošetrované textílie) a bola doplnená o hodnotenie podľa normy
- b.) *STN EN ISO 12945-2: 2002 Textílie. Zisťovanie sklonu plošných textílií k rozvlákneniu povrchu a žmolkovania. Modifikovaná metóda Martindale* – vzorky 5x chemicky čistené.

Výsledky hodnotenia textílií po skúške sú nasledovné:

- stupeň rozvláknenia a žmolkovania po 2000 otáčkach po chemickom čistení postupom P je porovnateľný s textíliami čistenými postupom P, okrem textílie č.5, kde došlo k zhoršeniu o 1 stupeň

- najhorší stupeň rozvláknenia a žmolkovania mali textílie č.3 (67% bavlna, 31% PA, 2% elastan) a č.5 (100% bavlna)
- rozvláknenie, žmolkovanie a zmena odtieňa boli pri textíliach č.1, 2 a 4 vizuálne hodnotené aj po 7000 otáčkach, v rámci záverečného plánovaného experimentu, ktorým sa mal overiť navrhnutý postup údržby - chemické čistenie (textílie 5x chemicky čistené, sušené a žehlené – každá textília podľa navrhnutých symbolov údržby).Stupeň rozvláknenia a žmolkovania bol porovnateľný, vyhovujúci a rovnaký ako po 2000 otáčkach (4 a 5), zmena odtieňa po 7000 otáčkach bola 0,5-1 stupeň menšia ako po údržbe práním.

Navrhnuté symboly údržby pre vybrané typy textílií:

textílie č.1, 2, 4		mierny postup
textília č. 3		normálny postup
textília č. 5	Chemické čistenie nie je vhodné	

3.4 Overenie vplyvu postupov žehlenia

V rámci tejto časti experimentu bol odskúšaný a hodnotený vplyv podmienok žehlenia na stupeň hydrofóbnej úpravy. Použila sa žehlička ETA 2246 (110°C, 200°C). Porovnávala sa hydrofóbnosť pôvodných a prežehlenených vzoriek. Pri navrhovaní teploty žehlenia sa vychádzalo z materiálového zloženia textílií a z odporúčaní normy *STN EN ISO 105-X11:1999 Textílie. Skúšky stálofarebnosti. Časť X11: Stálofarebnosť pri žehlení*. Nevýhoda nového vydania normy je v tom, že sú v nej uvedené odporúčané teploty na skúšanie stálofarebnosti pri žehlení, ale nie je v nej uvedené, pre aké materiálové zloženie sú jednotlivé teploty žehlenia odporúčané. Tie boli uvedené len v predchádzajúcej norme *STN 80 0138:1987*.

Po prežehlení textílií boli vykonané skúšky na overenie stupňa hydrofóbnosti textílií podľa noriem:

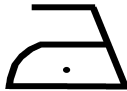

- STN EN 24920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca metóda)* – spray test na laboratórnom kropiacom zariadení FF 22
- STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody - vodný stĺpec na prístroji od fy POLYMERTEST*

Zistené výsledky sú nasledovné:

- k výraznejšiemu poklesu vodného stĺpca došlo iba pri textílii č. 5, k jeho zlepšeniu došlo iba pri textílii č. 4
- spray test bol pri všetkých vzorkách porovnateľný s hodnotami dosiahnutými pri neošetrovaných textíliách

Stálofarebnosť textílií pri žehlení bola hodnotená podľa *STN EN ISO 105-X11:1999 Textílie. Skúšky stálofarebnosti. Časť X11: Stálofarebnosť pri žehlení*. Na skúšku bol použitý prístroj FIXOTEST 7501 – všetky skúšané textílie mali veľmi dobrú stálofarebnosť pri žehlení.

Navrhnuté symboly údržby pre vybrané typy textílií:

vz. č.1, 2, 3		žehlenie pri max. teplote 110°C
vz. č. 4, 5		žehlenie pri max. teplote 200°C

4. NAVRHOVANÉ SYMBOLY ÚDRŽBY PRE NANOŠTRUKTURALIZOVANÉ TEXTÍLIE VO VZŤAHU K ICH MATERIÁLOVÉMU ZLOŽENIU A KONŠTRUKCII

Na základe vykonaných skúšok a po posúdení zistených hodnôt jednotlivých parametrov podľa príslušných technických noriem boli na základe normy *STN EN ISO 758:2006 Textílie. Symboly ošetrovania* navrhnuté nasledovné symboly údržby pre jednotlivé typy textílií:

vzorka č.1						
vzorka č.2						
vzorka č. 3						
vzorka č.4						
textília č.5	nie je vhodná žiadna údržba (symboly údržby neboli navrhnuté), nakoľko permanentnosť aplikovanej hydrofóbnej úpravy v opotrebení sa ukázala ako nedostatočná					

5. POTVRDENIE NAVRHNUTÝCH SYMBOLOV ÚDRŽBY NA VYBRANÝCH TEXTÍLIÁCH

Na záver boli navrhnuté a realizované vybrané experimenty, ktorých cieľom bolo potvrdiť vhodnosť navrhnutých symbolov údržby na 3 vybraných textíliách (1, 2 a 4) s rozdielnym materiálovým zložením a vhodnosť výberu skúšobných metód na hodnotenie hydrofóbných nanoštrukturalizovaných textílií.

Vybrané experimenty:

- I. *overenie postupu prania* – 5x pranie, 5x sušenie v bubnovej sušičke a 5x žehlenie na tej istej textílii
- II. *overenie postupu chemického čistenia* – 5x chemické čistenie a 5x žehlenie na tej istej textílii,

Následne boli vykonané skúšky na prístroji Martindale (žmolkovanie a rozvláknenie), skúšky na stanovenie stupňa hydrofóbnosti (stanovenie priepustnosti vody tlakovou skúškou - skúška tlakom vody) a skúšky stálofarebnosti.

Výsledky skúšok na prístroji Martindale sú uvedené v Tab. 2. Výsledky skúšok tlakom vody boli lepšie než výsledky dosiahnuté pri experimentálnom overovaní – Tab. 3. Výsledky skúšok stálofarebnosti boli porovnateľné s výsledkami dosiahnutými pri experimentálnom overovaní - stupeň 4-5 sivej stupnice, čo predstavuje len minimálnu zmenu farebného odtieňa.

Uvedenými skúškami bola potvrdená vhodnosť navrhnutých symbolov údržby.

Tab. 2 STN EN ISO 12945-2: 2002 Textílie. Zisťovanie sklonu plošných textílií k rozvlákneniu povrchu a k žmolkovaniu. Časť 2: Modifikovaná metóda.

Označenie textílie	Vizuálne hodnotenie po 7000 otáčkach [stupeň]			
	a	b	c	d
1	4	4	4	4
2	5	5	5	5
4	4	4	4	4

a - 5x praná pri 40°C - normálny postup

b - 5x chemicky čistená - postup P

c - vybraný experiment - postup prania podľa navrhnutých symbolov údržby

d - vybraný experiment - postup chemického čistenia podľa navrhnutých symbolov údržby

Vizuálne hodnotenie textílií: **Stupeň:**

1. Husté rozvláknenie povrchu a/alebo silné žmolkovanie. Žmolky rôznej veľkosti a hustoty pokrývajú celý povrch vzorky.
2. Výrazné rozvláknenie povrchu a/alebo výrazné žmolkovanie. Žmolky rôznej veľkosti a hustoty pokrývajú značnú časť povrchu vzorky.
3. Mierne rozvláknenie povrchu a/alebo mierne žmolkovanie. Žmolky rôznej veľkosti a hustoty pokrývajú čiastočne povrch vzorky.
4. Ľahké rozvláknenie povrchu a/alebo začiatok tvorby žmolkov.

5. Bez zmien.

Tab. 3 STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody.

Označenie textilie	Pokles výšky vodného stĺpca [%]			
	a	b	c	d
1	32,4	13,5	16,9	10,2
2	18,2	25,2	8,0	21,6
4	19,5	31,3	18,4	12,9

a - 5x praná pri 40°C

b - 5x chemicky čistená - postup P

c - vybraný experiment - postup prania

d - vybraný experiment - postup chemického čistenia

Pokles výšky vodného stĺpca - rozdiel výšky vodného stĺpca neošetrovanej vzorky a ošetrovanej vzorky v %

6. ZÁVER

Experimentálne overovanie vplyvu podmienok ošetrovania a údržby nanoštrukturalizovaných textílií bolo zamerané na preskúmanie a optimalizáciu skúšobných metód hodnotenia odolnosti v opotrebovaní nanoštrukturalizovaných textílií s hydrofóbnou úpravou, s rôznymi konštrukčnými parametrami a rôznym materiálovým zložením.

Boli navrhnuté symboly údržby pre vybrané typy textílií, ktoré boli následne overené a potvrdené vybranými experimentami na vytipovaných textíliách. Tieto experimenty potvrdili, že nanoštrukturalizované textílie je možné ošetrovať podľa navrhnutých symbolov údržby. Na základe potvrdenia výsledkov bol vypracovaný definitívny návrh na postup údržby.

Záverečnými vybranými experimentami sa na textíliách č.1, 2, 4 potvrdila aj skutočnosť, že žehlením dochádza k reaktivácii nanoúpravy. Pokles výšky vodného stĺpca pri skúške tlakom vody bol menší ako po 5-násobnom praní textílie bez vykonania žehlenia (Tab. 3).

Použitie skúšobné metódy uvedené v technických normách nebolo potrebné optimalizovať, ich použitie je vhodné aj pre nanoštrukturalizované textílie. Pri

hodnotení hydrofóbných vlastností sa ako najobjektívnejšia javí norma s využitím zariadenia podľa normy *STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody.*

Vzhľadom na to, že textílie sa líšili viacerými parametrami (materiálovým zložením, väzbou, plošnou hmotnosťou), nie je možné jednoznačne posúdiť vplyv konkrétneho parametra na vybrané hodnoty odolnosti, prípadne vyjadriť všeobecnú závislosť.

PodĎakovanie: Výsledky uvedené v článku boli získané v rámci riešenia projektu APVV č. 99-002405 „Skúšobné metódy a normy pre nanoštrukturalizované a technické textílie „METÓDY“ finančne podporovaného Agentúrou na podporu výskumu vývoja, Bratislava.

7. LITERATÚRA:

1. STN EN ISO 6330 :2002 Postupy domáceho prania a sušenia na skúšanie textílií
2. STN EN 24920:1997 Stanovenie odolnosti plošných textílií proti povrchovému zmáčaniu (kropiaca metóda)
3. STN 80 0828:1992 Stanovenie savosti voči vode. Postup vzliňaním
4. STN EN 20 811: 1997 Stanovenie odolnosti proti prenikaniu vody. Skúška tlakom vody
5. STN EN 25077:1997 Zisťovanie rozmerov po praní a sušení
6. STN EN ISO 105-C06 Textílie. skúšky stálofarebnosti. Stálofarebnosť v domácom a komerčnom praní
7. STN EN ISO 3175 Chemické čistenie a konečná úprava
8. STN EN ISO 105-D01: 1998 Textílie. Hodnotenie stálofarebnosti. Stálofarebnosť pri chemickom čistení.
9. STN EN ISO 105-X11:1999 Textílie. Skúšky stálofarebnosti. Časť X11: Stálofarebnosť pri žehlení
10. STN EN ISO 12947-2: 2001 Textílie. Stanovenie odolnosti proti oderu na prístroji Martindale

11. STN EN ISO 12945-2: 2002 Textílie. Zisťovanie sklonu plošných textílií k rozvlákneniu povrchu a žmolkovania. Časť 2: Modifikovaná metóda Martindale.
12. STN EN 22313: 1995 Stanovenie krčivosti meraním uhla zotavenia
13. STN EN ISO 9237: 1998 Stanovenie a vplyv na priepustnosť vzduchu plošnými textíliami
14. STN EN ISO 3758:2006 Textílie. Symboly ošetrovania

EVALUATION OF THE RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED TEXTILES IN WEAR

Translation of article

Hodnotenie odolnosti nanoštrukturalizovaných textílií v opotrebovaní

Abstract: The authors of the presentation publish results and findings from testing and application of standardized testing methods for nanostructured textiles from a viewpoint of the influence on use and qualitative properties of textiles after certain degree of their wear. Influences of various conditions of washing, drying, dry cleaning and ironing have been evaluated. Care labels for nanostructured textiles have been proposed on the base of obtained and discussed results of evaluation in relation to their material composition and construction.

ELEKTRICKY VODIVÉ KOMPOZITY A KOMPOZITNÉ VLÁKNA

M. Hricová a A. Marcinčin

Oddelenie vlákien a textilu, Ústav polymérnych materiálov, FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, marcela.hricova@stuba.sk

V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje príprave elektricky vodivých kompozitov a kompozitných vlákien určených pre špeciálne aplikácie, napr. samoregulačný ohrev, elektromagnetická ochrana, detekcia rozkladu pár, materiály s pozitívnym teplotným koeficientom, rôzne senzory a pod. [1-3]. Elektricky vodivý polymérny vlákňitý materiál priťahuje v poslednom období veľa pozornosti najmä v spojení s vývojom nových materiálov pre inteligentné textilie. Vodivé vlákna reprezentujú skupinu špeciálnych polymérnych materiálov z hľadiska anizotropie ich štruktúry a mechanických vlastností.

Môžeme ich rozdeliť do niekoľkých skupín:

1. anorganické vlákna (kovové, keramické, uhlíkové); 2. organické vlákna (na báze vodivých polymérov – polyacetylén, polyanilín, polypyrol); 3. modifikované vlákna (plnené vodivými carbon black pigmentmi, uhlíkovými nanotrubicami, kovovými práškami a vodivými zložkami); 4. vlákna s vodivou vrstvou (kovové pokrytie, pokrytie vodivými organickými zložkami a kovovými zložkami) [4].

Najmä elektricky vodivé vlákna na báze komerčných vláknotvorných polymérov sú zaujímavé pre textilné aplikácie [5, 6]. Z tohto pohľadu je formulácia vláknotvorných vodivých kompozitov veľmi aktuálna. Elektrická vodivosť kompozitov na báze nevodivej polymérnej matrice a vodivých dispergovaných častíc závisí na existencii kontinuálnej vodivej linky naprieč vzorkou pri určitej kritickej koncentrácii, ktorá zodpovedá perkolačnému prahu vodivých častíc [4, 5, 7-9].

Ako vodivá dispergovaná fáza v polyméroch sa veľmi často používajú vodivé carbon black pigmenty (CB),

uhlíkové nanotrúbice (CNT – carbon nanotubes) a krátke uhlíkové nanovlákná [4, 10-13].

Sadze - Carbon black pigment (CB)

Sadze patria k najpoužívanejším pigmentom pre vlákna a textilie. Sú to chemicky aj fyzikálne dobre definovateľné produkty, vyrobené v kontrolovaných podmienkach. Pokiaľ neboli dodatočne oxidačne upravené, obsahujú viac ako 96 % jemne dispergovaného uhlíka, malé množstvo kyslíka, vodíka, dusíka a síry. Stopy organických látok (menej ako 0.5 %) sú adsorbované povrchom sadzí a sú extrahovateľné vriacim toluénom. Obsah ťažkých kovov je veľmi nízky [14].

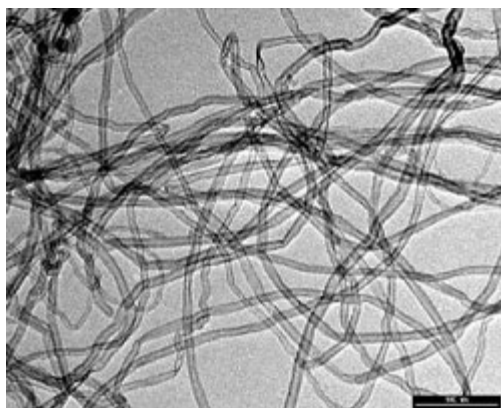
Primárne častice sadzí majú veľkosť od 10 do 500 nm a spravidla sú stavebnými jednotkami agregátov. Stupeň agregácie sa prejavuje v „štruktúre sadzí“. Štruktúra sadzí je stupeň vzájomného prepojenia či vetvenia v agregátoch, vytváraných spojením primárnych častíc sadzí. Pri extenzívnom prepojení hovoríme o „vysokej štruktúre“, pre slabé pospájanie alebo menej extenzívne vetvenie sa používa termín „nízka štruktúra“ [15].

Sadze sa zatriedujú medzi tuhé látky a pri svojom vzniku sa nachádzajú vo forme aerosólu. Preto majú sadze v okamihu tvorby vložkovitý vzhľad, z ktorého pramení výraz „vločkové sadze“.

Na výrobu sadzí sa používajú viaceré postupy, ktoré možno dokonale regulovať, čo umožňuje presne, reprodukovateľne a homogénne vyrábať veľký počet kvalitatívne rozdielnych druhov sadzí: 1. *termooxidálny postup* - retortový postup, kanálový postup, výroba lampových sadzí; 2. *tepelný rozklad* - výroba termických sadzí, výroba acetylénových sadzí.

Uhlíkové nanotrúbice – Carbon nanotubes (CNT)

CNT patria medzi alotropické modifikácie uhlíka do skupiny fullerénov. Ich názov je odvodený z ich rozmerov – priemer nanotrúbice je rádovo v nanometroch (presne 1/50 000 z hrúbky ľudského vlasu), zatiaľ čo dĺžka môže byť niekoľko milimetrov.



Obr. 1 TEM snímka mnohostenných uhlíkových nanotrúbíc MWCNT [16]

Aj keď podobne ako sadze patria medzi čierne pigmenty primárne sa nevyužívajú na farbenie materiálov, ale pre svoje unikátne vlastnosti sú predurčené pre potenciálne využitie v mnohých aplikáciách materiálových odborov ako sú nanotechnológia, elektronika, optika a mnohé ďalšie.

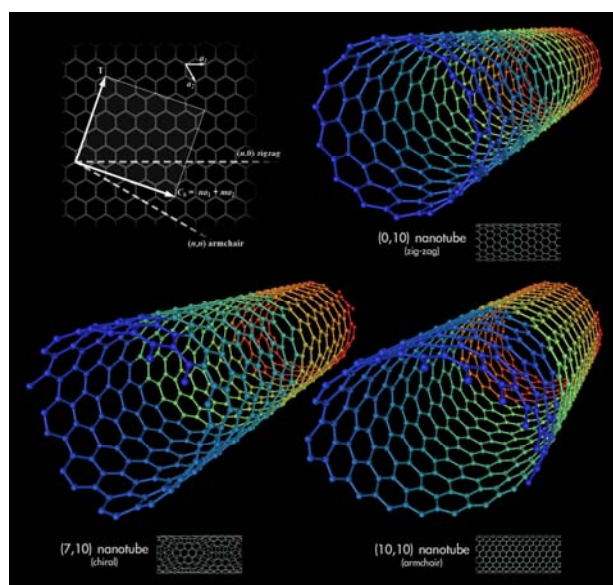
Tab. 1 Porovnanie mechanických vlastností CNT a niektorých vláknitých materiálov

Materiál	Youngov modul [TPa]	Pevnosť [GPa]	Ťažnosť [%]
SWNT	~1 (1 až 5)	13-53 ^E	
Armchair SWNT	0.94 ^T	126.2 ^T	23.1
Zigzag SWNT	0.94 ^T	94.5 ^T	15.6-17.5
Chiral SWNT	0.92		
MWNT	0.8-0.9 ^E	150	
Nerezová oceľ	~0.2	~0.65-1	15-50
Kevlar	~0.15	~3.5	~2
Kevlar ^T	0.25	29.6	

Vykazujú výnimočnú pevnosť, unikátne elektrické vlastnosti a sú účinné vodiče tepla. CNT patria medzi najpevnejšie a najtuhšie materiály na Zemi, z hľadiska pevnosti v ťahu a modulu elasticity [17]. CNT rozdeľujeme na jednostenné uhlíkové nanotrúbice (single-walled carbon nanotubes SWCNT) a mnohostenné uhlíkové nanotrúbice (multi-walled carbon nanotubes MWCNT).

SWCNT majú priemer do 1 nm, pričom ich dĺžka môže byť tisíc krát väčšia. Poznáme tri druhy SWCNT: 1. zig-zag, 2. chiral a 3. armchair.

SWCNT sú najpravdepodobnejšími kandidátmi pre oblasť miniatúrnej elektroniky spolu s mikro elektromechanickými sústavami, ktoré dnes tvoria základ modernej elektroniky. Základom týchto systémov je vodiaci drôt a SWCNT môže byť excelentný vodič [18]. Jednou z aplikácií SWCNT je vývoj výkonného tranzistora v intramolekulárnej oblasti [19].



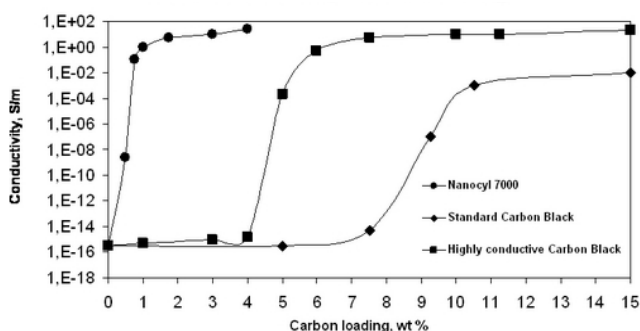
Obr. 2 3D model troch typov single-walled carbon nanotubes (SWCNT)

MWCNT pozostávajú z početných vrstiev grafitu zrolovaných do tvaru trubičky. Na popis štruktúry MWCNT môžeme použiť dva modely:

1. Russian Doll model, kde vrstvy grafitu sú usporiadané do tvaru koaxiálneho cylindra, jedna vrstva v druhej, ako napr. matrioška.

2. Parchment model, kde jednotlivé vrstvy grafitu sú zrolované dookola seba samých ako napr. zrolované noviny.

V súčasnom období sa už vyrábajú komerčné produkty CNT ako napr. Nanocyl®-7000 (výrobca Nanocyl), ktoré patria do série tenkých MWCNT vyrábaných pomocou katalytickej kondenzácie uhlíka v plynnej fáze (catalytic carbon vapor deposition process) [16]. Ich uplatnenie je najmä v aplikáciách požadujúcich nízky elektrický perkolačný prah ako napr. výkonné elektrostatické disipatívne plasty alebo nátery. Vďaka ich vysokej vodivosti a pomeru strán (dĺžka/priemer) sú vo forme vodivej siete pre elektróny pri nízkom zaťažení pridávané do polymérov alebo keramiky. CNT sa používajú tiež ako nanolinky pre transport elektrickej a tepelnej energie do matrice, v ktorej sú zabudované.



Obr. 3 Elektrická vodivosť polymérnych kompozitov v závislosti od obsahu uhlíka [16]

Pre CNT sú charakteristické výnimočné mechanické vlastnosti - tuhosť, húževnatosť a pevnosť. Tieto vlastnosti ich určujú k širokej škále aplikácii, vrátane kompozitných materiálov požadujúcich vysoké hodnoty týchto vlastností. Typickým príkladom ich použitia sú materiály pre šport, ako napr. tenisové rakety, golfové palice, riadidla bicyklov alebo nože na hokejových korčuliach. Bývajú často obsiahnuté v pojivách, vláknach a živiciach kvôli zlepšeniu ich mechanických vlastností. Sú účinnými retardérmi horenia

pre polyméry už pri nízkej koncentrácii oproti bežným retardérom horenia. Vďaka kombinácii viacerých vlastností sú zaujímavé pre zariadenia na akumuláciu energie, napr. batérie, superkondenzátory a palivové články.

CNT predstavujú materiál vykazujúci unikátne mechanické, elektrické a termické vlastnosti, vhodný pre široký rozsah materiálových aplikácií. Kombinácia unikátnych vlastností a početných produktových foriem kompatibilných s modernými výrobnými technológiami ponúka nespočetné možnosti tvorby nových inžinierskych materiálov pre rôzne aplikácie, napr. v textilnom priemysle pri výrobe ochranných odevov, v automobilovom a stavebnom priemysle ako aj v medicíne, atď.

Vplyv vodivých častíc na elektrické vlastnosti vlákien

Použitie carbon black ako vodiveho aditíva je výhodné z hľadiska ich vysokej vodivosti, relatívne nízkej ceny ako aj spracovateľských vlastností kompozitov [10, 20]. Vlastnosti vodivých polymérnych kompozitov (CPC - conductive polymer composites) sú zvyčajne závislé na charakteristikách polyméru (stupeň kryštalinity, povrchová energia) i CB (typ, špecifický povrch, chemické skupiny) [1, 21]. Typ CB, distribúcia CB častíc v materiáli ako aj interakcie medzi CB a polymérom ovplyvňujú viaceré vlastnosti CPC, najmä perkolačný prah. Zníženie perkolačného prahu je možné pomocou distribúcie CB častíc, napr. multi-perkoláciou, ktorá sa dosiahne lokáciou CB častíc v jednej z fáz multifázovej zmesi, prípadne v medzifázovej oblasti [13, 22-26], alebo in situ polymerizáciou polymérnej matrice v prítomnosti vodiveho aditíva [1, 9, 27]. Ďalším zo spôsobov ako znížiť perkolačný prah a zlepšiť spracovateľnosť vodiveho kompozitu je dosiahnutie multifázovej matrice napr. prídavkom malého množstva vrstevnatého silikátu (montmorilonitu MMT) [28]. Dochádza k adsorpcii CB na vrstvách MMT, čím sa

zvýši stupeň dispergácie CB a zlepšia sa tokové vlastnosti. MMT pôsobí ako plastifikátor a zlepšuje spracovateľnosť vodivého polymérneho kompozitu. Už pri nízkej koncentrácii (do 1,25%) má MMT výrazný pozitívny vplyv na perkolačný prah a tiež mechanické vlastnosti polyméru [28]. Metódou in situ boli pripravené vodivé PE/PET/CB kompozity. Častice CB sa najprv zmiešali s PE (polyetylén) matricou a následne bol pridaný PET (polyetylén tereftalát). Morfologické pozorovania ukázali, že PET fáza sa sformovala do dobre definovaných mikrofibríl, na povrchu ktorých sa lokalizovali častice CB. To viedlo k zníženiu perkolačného prahu (3,8% CB) a dobrej vodivosti. Zároveň sa zistilo, že v závislosti od doby miešania dochádza k migrácii CB častíc z PE matrice najprv na povrch a potom do centra PET fázy. Počas procesu miešania PE/PET/CB kompozitov viedla migrácia CB častíc k zvýšeniu viskozity ako aj objemu dispergovanej fázy [1].

Selektívnou lokalizáciou častíc CB v medzifáze nemiešateľnej polypropylén (PP)/polystyrén (PS) polymérnej zmesi sa podarilo znížiť perkolačný prah o 40% [29]. Experimentálne práce ukázali, že selektívna lokalizácia CB v medzifáze nemiešateľnej polymérnej zmesi je možná pri zavedení kopolyméru, ktorý sa nachádza v medzifáze a ku ktorému má CB zvýšenú afinitu. Pri použití styrene-butadién-styrén (SBS) triblokového kopolyméru vykazuje CB najvyššiu afinitu k polybutadiénovej (PBD) zložke. V PP/PS/SBS systéme boli častice CB pozorované na všetkých miestach na ktorých sa nachádzal PBD, čiže na rozhraní medzi PP a PS, vnútri PS dispergovaných častíc a tiež vo vnútri PP kontinuálnej fázy. Prídavok 5% SBS do polymérnej zmesi mal za následok zmenu morfologickej štruktúry zmesi, sformovanie „rod-like“ štruktúry a vytvorenie prvej vodivej siete [29].

Značné rozdiely v elektrických i mechanických vlastnostiach boli nájdené pri PP/CB kompozitoch v závislosti od

spôsobu prípravy. Vstrekaním sa pripravili kompozity s lepšimi mechanickými vlastnosťami ale nižšou elektrickou vodivosťou ako v prípade kompozitov pripravených lisovaním [20]. PP/CB (30%) kompozity vykazujú dvojnásobne vyšší Youngov modul, ale 25% pokles pevnosti. Pri nízkych koncentráciách plniva, až po dosiahnutie perkolačného prahu (cca 6% CB), sa elektrická vodivosť zvyšuje rýchlo so stúpajúcou koncentráciou plniva. Po dosiahnutí plného kontaktu vodivých častíc je nárast vodivosti miernejší [5, 20, 30].

V snahe o zvýšenie elektrickej vodivosti PE/CB kompozitov boli častice CB modifikované vodivými polymérmi: polyanilínom (PANI) a polypyrolom (PPy) [31]. SEM štúdie dokázali dezintegráciu CB aglomerátov po modifikácii vodivými polymérmi, čo viedlo k poklesu elektrickej vodivosti v porovnaní s nemodifikovanými PE/CB kompozitmi. K významnému zvýšeniu vodivosti došlo až počas tepelného ustáľovania pod teplotou topenia PE. Počas rekryštalizácie viedol nárast kryštalinity k vyššej koncentrácii vodivého plniva v amorfnej polymérnej fáze. V PE/CB-PANI a PE/CB-PPy kompozitoch sa dokonalejšia a teplotne odolná sieť so zvýšenou vodivosťou vytvorila až po tepelnom ustálení nad bodom topenia PE. Ďalšou z možností ako pripraviť elektricky vodivý polymérny kompozit je tzv. časticový kompozitný systém (PCS - particle composite system) [7]. Pri príprave PCS sú častice dispergované vo vysoko-rýchlostnom prúde vzduchu, pričom dochádza k opakovaným vynúteným zrážkam. Povrch častíc tým zmäkne (roztaví sa) a výsledkom je fixácia hostujúcich častíc (CB alebo CNT) na povrchu hostiteľských častíc (polymér, napr. PE). Hodnota perkolačného prahu kompozitov pripravených pomocou PCS je veľmi nízka (~ 0,5% CB alebo CNT). Perkolácia kompozitov pripravených klasickým taviacim procesom v dvojzávitkovom extrúderi sa dosiahla pri 4-6% CNT v polyamide 6 (PA6). Zmes takéhoto kompozitu s akrylonitril/

butadiene/styrénom (ABS) znížila perkolačný prah na hodnotu 2-3% CNT v PA6/ABS kompozitoch [32]. Pri polykarbonát (PC)/CNT kompozitoch merania elektrického odporu indikovali perkolačný prah v rozmedzí 1-1,5% CNT. Následnou adíciou PC/CNT (2%) do taveniny PE sa dosiahla ko-kontinuálna morfológia zmesi a perkolačný prah sa znížil na 0,41% CNT [33]. U PP kompozitov s obsahom CNT v rozmedzí 0-5% sa podarilo dosiahnuť perkolačný efekt pri 2% koncentrácii CNT [34]. Prídavok CNT zvyšuje nukleačný proces pri kryštalizácii PP, pričom teplota kryštalizácie T_c sa zvyšuje so stúpajúcim obsahom CNT v PP kompozite. Zároveň sa zlepšila pevnosť PP kompozitov ako následok zvýšenia tuhosti kompozitov [34]. Elektricky vodivé vlákna na báze komerčných vláknotvorných polymérov a vodivých plnív sa spomínajú v literatúre veľmi zriedka. Nedostatkom týchto zvyčajne vysoko plnených materiálov je, že 15-40% plniva potrebného na dosiahnutie požadovanej vodivosti spôsobuje zvýšenie viskozity taveniny, zhoršenie spracovateľských vlastností polyméru a následný pokles mechanických vlastností vlákien [4, 5].

Prvý perkolačný prah (prvá kritická koncentrácia) korešpondujúci s výrazným poklesom elektrického odporu na úroveň antistatických hodnôt sa našiel pre PP a polyetylokténové (PoE) vlákna s obsahom 3% CB [5]. Avšak pri vyššej koncentrácii pigmentu sa zreteľne zvýšila viskozita, čím sa zhoršila spracovateľnosť, vlákno sa stalo krehkým a mechanické vlastnosti sa výrazne zhoršili. Akceptovateľná spracovateľnosť sa dosiahla pri obsahu CB do 12%, avšak získané vlákna vykazovali iba antistatickú úroveň vodivosti.

Vlákna na báze zmesí PP, PA6 a PP-g-GMA (PP očkovaný glycidyl metakrylátom ako kompatibilizátor) boli pripravené s obsahom 2; 4 a 6% CB. SEM pozorovania ukázali, že častice CB sú lokalizované v medzifáze PP/PA6, čo je výhodné pre zvýšenie vodivosti, pretože CB častice sú rozmiestnené v medzifáze

mikrovlákien, vytvárajú vodivú cestičku a znižujú perkolačný prah. Merný odpor klesol z hodnoty $>1.10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ pri 2% obsahu CB na hodnotu $1.10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ pri 6% obsahu CB. Súčasne ale došlo k poklesu pevnosti PP/PA6/CB kompozitných vlákien o viac ako 20%, pričom hodnoty Youngovho modulu zostali zhruba rovnaké [9].

PET/CNT (4%) kompozit bol použitý na prípravu PET vlákien s finálnou koncentraciou 0,6% CNT. Merný odpor týchto vlákien bol 12-krát nižší ako odpor čistého PET a tkanina z nich pripravená mala excelentné antistatické vlastnosti [35]. Mikroštruktúra týchto kompozitov a vlákien pozorovaná pomocou SEM a optickej mikroskopie ukázala, že CNT boli v PET dobre dispergované, ale určitá diskontinuita vodivej fázy sa objavila v niektorých segmentoch kompozitných vlákien, čo bolo spôsobené rozdielmi v reologickom a kryštalizačnom chovaní sa medzi PET/CNT a čistým PET v procese zvlákňovania z taveniny. CNT môžu pôsobiť v tavenine polyméru ako nukleačné činidlo, čím zvyšujú teplotu kryštalizácie polymérneho kompozitu a urýchľujú kryštalizačný proces [35].

Polyvinylalkohol PVA/CNT kompozitné vlákna s obsahom 11 a 23% CNT vykazovali akceptovateľné mechanické vlastnosti pre prípadné použitie na prípravu nových vodivých a multifunkčných textílií [36]. Zistilo sa, že vlákna s obsahom väčšej frakcie amorfného polyméru vykazujú významný pokles merného odporu v blízkosti teploty sklovitého prechodu (T_g) čistého PVA. Predpokladá sa, že je to výsledkom relaxácie napätia v polymér/CNT kompozite. Ustálením vlákien pri vysokej teplote sa zredukoval podiel amorfného PVA, ktorý sa stal viac kryštalickým. Elektrická vodivosť sa stabilizovala a nevykazovala žiadne prudké zmeny v oblasti T_g [36].

Na úspešnú prípravu kompozitov a kompozitných vlákien s požadovanou elektrickou vodivosťou a mechanickými vlastnosťami je dôležitá homogénna

distribúcia plniva ako aj dobrá medzifázová adhézia, čo sa dá len ťažko dosiahnuť jednoduchým miešaním v tavenine. Vodivé polymérne kompozity a kompozitné vlákna majú do budúcnosti veľký potenciál ako nové materiály pre špeciálne aplikácie.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla s podporou APVV, č. grantu 20-011404 a VEGA, č. grantu 1/4456/07.

LITERATÚRA

1. K. Dai, X-B Xu, Z-M. Li: Polymer 48, 2007, 849-859
2. Y. Song, Y. Pan, Q. Zheng, X.S. Yi: J. Polym. Sci, Part B Polym. Phys. 38, 2000, 1756-1763;
3. W. Di, G. Zhang: J. Mater. Sci 39, 2004, 695-697
4. A. Marcinčin, M. Hricová, P. Fedorko, K. Olejníková: Vlákna a textil 12 (3), 2005, 98-103
5. R. Vogel, W. Jenschke, R. Beyreuther: Chem. Fib. Int. 50, 2000, 584-586
6. Harlin, P., Nousiainen, P.: Chem. Fibers Int. 53, 2003, 42
7. X. Hao, G. Gai, Y. Yang, Y. Zhang, C-W. Nan: Materials Chemistry and Physics 109, 2008, 15-19
8. M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D. Erts: Materials Science and Engineering C 19, 2002, 15-19
9. S. Naficy, H. Garmabi: Composites Sci. and Technol. 67, 2007, 3233-3241;
10. N. Ando, M. Takeuchi: Thin Solid Films 334, 1998, 182-186
11. M. Omastová, J. Prokeš, S. Podhradská, I. Chodák: Macromol. Symp. 170, 2001, 231-239
12. J.F. Feller, D. Langevin, S. Marais: Synthetic Metals 144, 2004, 81-88
13. L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, W. Zhou: Europ. Polym. J. 43, 2007, 5097-5106
14. M. Hricová: Vplyv pigmentov na štruktúru a vlastnosti syntetických vlákien, Dizertačná práca, FCHPT STU, 2008
15. G. Kühner: What is Carbon Black? Technical Report, Degussa
16. www.nanocyl.com
17. P.G. Collins, A. Phaedon: Nanotubes for Electronics, Scientific American: 67, 68, and 69, 2000
18. C. Dekker: Physics Today 52 (5), 1999, 22 – 28
19. R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris: Physical Review Letters 87 (25), 2001
20. I. Chodák, M. Omastová, J. Pionteck: J. Appl. Polym. Sci. 82, 2001, 1903-1906
21. Z. Chen, J.C.M. Brokken-Zijp, M.A.J. Michels: J. Appl. Polym. Sci, Part B Polym. Phys. 44, 2006, 33-47
22. K. Levon, A. Margolina, A.Z. Patashinsky: Macromolecules 26 (15), 1993, 4061–4063;
23. M. Narkis, G. Lidor, A. Vaxman and L. Zuri: J Electrostat 47, 1999, 201–214;
24. W. Thongruang, R.J. Spontak and C.M. Balik: Polymer 43 (13), 2002, 3717–3725
25. C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour and R. Jerome: J Phys D: Appl Phys 32 (13), 1999, 1517–1525
26. T-M. Wu, J-Ch. Cheng: Journal of Applied Polymer Science 88, 2003, 1022 – 1031
27. X.M. Dong, R.W. Fu, M.Q. Zhang, B. Zhang, J.R. Li and M.Z. Rong, Carbon 41 (2), 2003, 371–374
28. J. F. Feller, S. Bruzaud and Y. Grohens: Materials Letters 58, 2004, 739-745
29. M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj: Composites: Part A 39, 2008, 284-293
30. H. Zois, L. Aspekis, M. Omastová: Macromol. Symp. 170, 2001, 249-256
31. M. Omastová, S. Podhradská, J. Prokeš, I. Janigová, J. Stejskal: Polymer Degradation and Stability 82, 2003, 251-256
32. O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, Ch. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth: Polymer 45, 2004, 739–748
33. P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke: Carbon 42, 2004, 965–969
34. M.K. Seo, J.R. Lee, S.J. Park: Materials Sci. and Eng. A 404, 2005, 79-84
35. Z. Li, G. Lou, F. Wei, Y. Huang: Composites Sci. and Technol. 66, 2006, 1022-1029
36. P. Miaudet, C. Bartholome, A. Derré, M. Maugey, G. Sigaud, C. Zakri, P. Poulin: Polymer 48, 2007, 4068-4074