



# VLAKNA TEXTIL

# 1 2

Ročník 16.  
**2009**

ISSN 1335-0617

Indexed in:

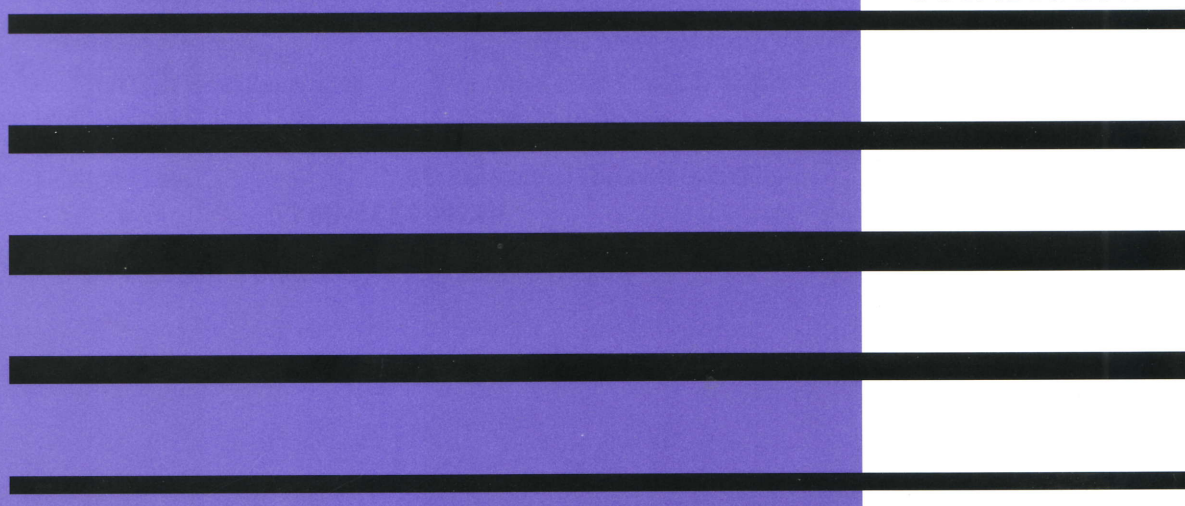
Chemical  
Abstracts,

World Textile  
Abstracts

EMDASE

Elsevier  
Biobase

Elsevier  
GeoAbstracts



# Fibres and Textiles (1-2) 2009

## Vlákná a textil (1-2) 2009

Content	Obsah
<b>3 FIBRE-FORMING POLYMERS</b>	<b>3 VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY</b>
<i>I. Vassová, M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba</i> Structural modification of PA 6 and PA 6 fibre	<i>I. Vassová, M. Krištofič, A. Ujhelyiová a J. Ryba</i> Štruktúrna modifikácia PA 6 a PA 6 vlákien
<b>10</b> <i>P. Michlík, O. Brejka and M. Krištofič</i> Structure and properties of fibres with conductive additive	<b>10</b> <i>P. Michlík, O. Brejka a M. Krištofič</i> Štruktúra a vlastnosti vlákien s obsahom vodivých aditív
<b>TEXTILE MATERIALS</b>	<b>TEXTILNÉ MATERIÁLY</b>
<b>17</b> <i>M. Jambrich, J. Balogová, E. Benčíková, K. Ščasníková, J. Vnenčáková, K. Bukatová and L. Horbanová</i> The structure and properties of integrated textiles based on polylactide, bamboo, cotton and polypropylene fibres	<b>17</b> <i>M. Jambrich, J. Balogová, E. Benčíková, K. Ščasníková, J. Vnenčáková, K. Bukatová a L. Horbanová</i> Štruktúra a vlastnosti integrovaných textílií na báze polylaktidových, bambusových, bavlnených a polypropylénových vlákien
<i>Š. Ninisová, J. Dvořák and L. Štunc</i> Roll-of angle measurement: comparison of prototype versions	<i>Š. Ninisová, J. Dvořák a L. Štunc</i> Meranie uhla rolovania: porovnanie verzií prototypu
<b>29 NEWS FROM DEPARTMENTS</b>	<b>29 Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK</b>
<b>37</b> <i>B. Antošíková and B. Krabáč</i> Interlaboratory comparisons as a tool for quality assurance of results at evaluation of textile materials in analytical and environment laboratory VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. Žilina	<b>37</b> <i>B. Antošíková and B. Krabáč</i> Medzilaboratórne porovnania ako nástroj zabezpečenia kvality výsledkov pri hodnotení textílií v laboratóriu analytiky a životného prostredia VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. Žilina
<b>43</b> <i>M. Húšťavová</i> International interlaboratory round tests in the area of evaluation of colour fastness of textile materials	<b>43</b> <i>M. Húšťavová</i> Medzilaboratórne porovnávacie merania v oblasti hodnotenia stálofarebnosti textílií
<b>47</b> Abstracts of students' master thesis defended at the Department of fibres and textile chemistry, Institute of polymer materials, FCHFT, STU in Bratislava after 5 year's graduate study in 2008/2009	<b>47</b> Súhrny diplomových prác na Oddelení vlákien a textilu, Ústav polymérnych materiálov, FCHPT, STU v Bratislave v rámci inžinierskeho štúdia v školskom roku 2008/20098
<b>51</b> Memorial of Dušan Budzák	<b>51</b> Memoriál Dušana Budzáka

## STRUCTURAL MODIFICATION OF PA 6 AND PA 6 FIBRES

I. Vassová, 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 synthesis and properties of copolyamides from  $\epsilon$ -caprolactam and two nylon salts: one from adipic acid + diethylenetriamine (ADETA) and the other from adipic acid + 1-(2-aminoethyl) piperazine (AN2) and utilisation of these copolyamides as additives for fibre-forming PA 6.*

*Apparent viscosity of blend melts PA 6/copolyamide was measured and PA 6 fibres modified with each of prepared copolyamide were prepared. Mechanical properties – tensile strength, elongation and Young modulus of non modified and modified PA 6 fibres were evaluated and compared.*

### 1. INTRODUCTION

Nowadays fibres from polymer blends are widely used. They have suitable properties when components of polymer system are sufficiently compatible. It does not mean that they have to be thermodynamically compatible. They are not enough similar from the point of chemical view to assure this condition. Situation is better when homopolymer and copolymer are used for the blend and the copolymer is formed from segments of homopolymer and segments of another functional comonomer. Copolymers are able to improve many properties, including thermal ones [1, 2]. If comonomer has the segment length close to the replaced monomer the copolymer can even cocrystallize with homopolymer [3]. Copolymer has the great advantage – a good compatibility with relevant homo-polymer and from this point of view the deterioration of the blend properties can be lower. Semicrystalline (block) copolymers (their segments) can even cocrystallize with homopolymer, several types of crystals with various sizes and level of perfection can be formed and similar segments of copolymer can form their own crystallites [4, 5]. Copolymer with higher amount of common comonomer containing segments of homopolymer (or lower amount of functional comonomer) assures good compatibility of

both blend components. So for the modification of poly- $\epsilon$ -caprolactam certain copolyamides based on  $\epsilon$ -caprolactam, CL, are the most suitable. As minor comonomer it is advantageous to use a comonomer improving end-use properties like sorptive (water vapour, dyestuffs), electrostatic properties and other.

Study of thermal properties of copolyamides based on  $\epsilon$ -caprolactam, AH salt and nylon salt of adipic acid and 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine indicated their block character with long segments of poly- $\epsilon$ -caprolactam and other comonomers and mutual interactions among macromolecules of PA 6 and above mentioned copolyamides and good compatibility as well. Copolyamides are crystalline as well (though at lower level) and PA 6 and these copolyamides could form at least limited thermodynamically compatible blend [6].

Derivatives of piperazine in macromolecules of additive prevent UV degradation [7] and dyeability of polymer products as well [8].

Crystallization ability of copolyamides from CL and nylon salt of adipic acid and 1-(2-aminoethyl)piperazine, AN2, depends mainly on the amount, chemical nature and molecular length of other functional comonomer which determine the longitudinal (dis)order of the copolyamide macromolecules. Crystallization ability of PA

6 blend with up to 10 wt.% of such copolyamides is comparable with that of PA 6 [9].

Introduction of copolyamides from CL and nylon salt of adipic acid and above mentioned derivatives of piperazine or diethylenetriamine, ADETA, improves electrostatic and sorption properties of modified PA 6 fibres. Their different chemical structure and lower molecular weight destroys some of primary intermolecular bonds in modified PA 6 fibres and causes usually a drop of mechanical properties [10, 11].

The aim of this contribution was to evaluate an influence of ternary copolyamides to the mechanical properties of PA 6 modified fibres. For this purpose next domains were studied:

- synthesis of several copolyamides with different amount of two nylon salts i.e. nylon salt AN2 of adipic acid and 1(2-aminoethyl)piperazine and nylon salt ADETA of adipic acid and diethylenetriamine,
- evaluation and comparison their properties with PA 6,
- their application as additives for fibre-forming PA 6 and preparation of modified PA 6 fibres,
- evaluation and comparison of mechanical properties of non- and modified PA 6 fibres.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Material used

Polyamide 6, (**PA 6**), commercial,  $\eta_{rel}=2.58$ ,  $T_m=221^\circ\text{C}$ , Nylstar Humenné, SK,  $\epsilon$ -caprolactam commercial, (**CL**), Nylstar Humenné, SK, major comonomer, Adipic acid, (**A**), anal. grade, Aldrich, 1-(2-aminoethyl)piperazine, (**N2**), Aldrich, once vacuum distilled, Diethylenetriamine (**DETA**), Aldrich, once vacuum distilled, Nylon salt (**AN2**) prepared from adipic acid (A) and 1-(2-aminoethyl)piperazine (N2), minor comonomer,

Nylon salt (**ADETA**) prepared from adipic acid and diethylenetriamine, minor comonomer and Copolyamides KOPA I, KOPA II, KOPA III and KOPA IV according to Table 1.

The nylon salts AN2 and ADETA were prepared according to [6] by mixing of hot equimolar solutions of the adipic acid and distilled either 1-(2-aminoethyl)piperazine or diethylenetriamine in 96 % ethanol. By gradual evaporation of ethanol the solution became thicker. When it reached the honey-like consistency it was poured into Petri dishes and residual ethanol was evaporated in a fume chamber several days. During these days the nylon salt crystallized. Then the nylon salt was pulverised, and vacuum dried to remove quantitatively the residual ethanol.

The copolyamides were prepared through a polyreaction in a melt under nitrogen atmosphere. Powdered CL, and both nylon salts AN2 and ADETA and with nanoadditive respectively in the case of concentrate were mechanically mixed and put in a glass apparatus immersed in a thermostatted oil bath. The melting, homogenization and poly(addition-condensation) reaction was completed within 90-220 min. The nylon salts act as the activators of the polyreaction of CL so the longer polyreaction time for copolyamide with lower amount of nylon salts was used. At the end of the polyreaction the copolyamides were poured onto a metallic plate and cut into chips.

PA 6 and copolyamides were characterized from the point of preparation time, amount of low-molecular compounds, molecular weight and thermal characteristics – melting temperatures, melting enthalpies, crystallization temperature and crystallization enthalpy.

### 2.2 Methods used

The LMC was evaluated gravimetrically before and after extraction in hot demineralized water. The relationship water/copolyamide i.e. bath ratio (BR) was 200 ml of water/1 g of polymer, and the extraction was made as simple extraction



during 2 hours. Relative viscosity  $\eta_{rel}$  was measured viscosimetrically in 96%  $H_2SO_4$  p.a. at 25°C.

The thermal properties (melting temperature  $T_m$ , crystallization temperature  $T_c$ , enthalpies of melting and crystallization  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_c$ ) were measured by apparatus Perkin Elmer DSC7 at 10°C/min the heating and cooling rates. Three cycles were applied (heating – cooling – heating) for the study of thermal properties. Properties of PA 6 and copolyamides are given in Table 2.

To evaluate the influence of copolyamides to the viscosity of blend melt the physical mixtures of commercial PA 6 chips with chips of copolyamide were prepared and melted in the single-screw extruder GÖTTFERT at the temperatures of zones  $T_1=T_2=T_3=250^\circ C$ . During moulding the pressure  $p$  of the melt was registered. The apparent viscosity of blend melt was calculated for non modified and modified PA 6. Obtained values are demonstrated in Table 3.

The ribbon was cooled down in the cold water and cut into chips. The air-dried chips were finally dried in vacuum oven at 105°C for 2 hours and used for spinning. The spinning of dried blend chips was performed by laboratory spinning equipment with an extruder  $\Phi=16$  mm at  $T=250^\circ C$ , take up speed  $150 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$  with lubricant (spinneret nozzle with 13 fibrils). After spinning the fibres were drawn to the  $\lambda=3$  and 4. Composition of modified fibres is shown in Table 3.

Mechanical properties – tensile strength and elongation at break were measured at

INSTRON 3343 where clamping length was 25 cm, deformation rate was 500 mm/min. Obtained values of tensile strength, elongation, Young modulus and coefficients of variance are gathered in Tables 4 - 6.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Properties of PA 6 and copolyamides

Time of preparation of copolyamides and their composition are in Table 1.

Properties of PA 6 and copolyamides can be evaluated from values gathered in the Table 2 and depend especially on the amount of each and both comonomers and their chemical nature. The time of synthesis has not important influence and is given by the viscosity of the copolyamide melt at the end of polyreaction.

Three copolyamides have practically the same amount of extractible low-molecular compounds as crude PA 6. KOPA III has this value higher. In this KOPA III the amount of nylon salt ADETA is the highest among copolyamides so it suggests the lower ability of the nylon salt ADETA to integrate itself into macromolecules during the polyreaction.

Copolyamides have lower melting temperatures compared with PA 6. Compared each other they have higher melting temperature at lower total amount of comonomers (KOPA I) and vice versa (KOPA II, III and IV). The difference is about 20 K and it validates for both  $T_{m1}$  and  $T_{m2}$  as well.

**Table1** Time of polyreaction and composition of copolyamides

Polymer	t [min]	Composition of copolyamides [wt.%]			
		$\Sigma$ comonomers	CL	AN2	ADETA
KOPA I	220	10.7	89.3	5.35	5.35
KOPA II	90	23.4	76.6	18.4	5.0
KOPA III	195	23.4	76.6	5.0	18.4
KOPA IV	145	21.4	78.6	10.7	10.7

**Table 2** Properties of PA 6 and copolyamides

Polymer	Comonomers		LMC [wt.%]	$\eta_{rel}$	[ $\eta$ ] [ml/g]	$T_{m1}$ [°C]	$\Delta H_{m1}$ [J/g]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{m2}$ [J/g]	$T_c$ [°C]	$\Delta H_c$ [J/g]
	AN2+ADETA	Total [wt.%]									
PA 6	0+0	0	≈12	1.68	118	221	77.9	212, 220	62.6	186	74.1
KOPA I	5.35+5.35	10.7	12.8	1.57	101	204	67.3	190, 202	43.6	155	60.4
KOPA II	18.4+5.0	23.4	13.6	1.45	82	180	59.4	184	34.4	128	49.5
KOPA III	5.0+18.4	23.4	15.2	1.38	71	180	61.4	178	29.3	119	48.5
KOPA IV	10.7+10.7	21.4	12.0	1.53	95	182	48.6	178	32.3	135	43.2

If times of polyreaction are compared as dependence of reached molecular weight it can be observed that this period is not the most important factor. If two copolyamides with the same total amount of both comonomers are compared i.e. KOPA III (with the highest amount of nylon salt ADETA) and KOPA II (with the lowest amount of nylon salt ADETA), KOPA III with longer polyreaction period  $t_1=195$  min has  $[\eta_1]=71$  ml.g<sup>-1</sup> and KOPA II with shorter polyreaction period  $t_2=90$  min has its molecular weight proportionate to  $[\eta_2]=82$  ml.g<sup>-1</sup> so higher. This fact again focuses to the lower ability of the nylon salt ADETA to integrate itself into macromolecules during the polyreaction. It is evident that lower total amount of both comonomers (10.7 wt.% in KOPA I) and the longest polyreaction period brings about the highest molecular weight equals to  $[\eta_3]=101$  ml.g<sup>-1</sup>. From this fact it can be concluded that any decomposition occurs.

Thermal properties of the same polymer depend on its thermal treatment or thermal history and on the amount of comonomers. Concerning melting enthalpy  $\Delta H_{m1}$  if one of comonomer prevails macromolecules are more regularly organized and can better crystallize, so KOPA II and KOPA III have higher melting enthalpies (67 and 59 J.g<sup>-1</sup>) compared with KOPA IV with this value equals to 48 J.g<sup>-1</sup> though KOPA IV have lower total amount of both comonomers in macromolecules. KOPA I with the lowest amount of comonomers in copolyamide macromolecules differs least from PA 6 so it has the highest  $\Delta H_{m1}$  value among all copolyamides.

Crystallization temperature  $T_c$  has the same dependence like melting temperature i.e. the

drop equivalent to the total amount of both comonomers. For enthalpies of crystallization validates the same as for melting enthalpies.

### 3.2 Rheological characteristics of blend melts

According to values in Table 3 and references [12] the apparent viscosities of blend melt were calculated. The highest apparent melt viscosity exhibits non modified PA 6. All modified blend melts have lower apparent viscosity depending on the amount of relevant copolyamide, its structure, melting temperature and molar weight. The highest influence exhibits mainly structure (higher disorder) of copolyamide macromolecules. Copolyamide KOPA I obtaining lower total amount of both comonomers have macromolecules with longer poly- $\epsilon$ -caprolactam segments and it is able to conserve more intermolecular bonding with macromolecules of PA 6 and its melting temperature is the highest in comparison with all other copolyamides having higher total amount of comonomers. Higher melting temperature brings about its higher melt viscosity at the processing temperature and apparent blend melt viscosity is higher as well.

Other important factors are the molar weight and the amount of copolyamide in the blend. Copolyamide with lower molar weight can act as diluting agent and the melt viscosity drops as well. Higher amount of copolyamide (i.e. 30 wt.%) with lower  $T_m$  and molar weight as well bring about lower blend melt apparent viscosity. Above mentioned factors are decisive therefore blends of PA 6 with KOPA I having the lowest amount of

comonomers, highest molar weight and melting temperature as well have the highest apparent viscosities at its amount 10 and 30 wt. % in blends. Blends PA 6 + copolyamides KOPA II and KOPA IV with their lower melting temperatures and lower molar weights have apparent viscosities of blend melts lower and blend PA 6 + KOPA III (with the lowest molar weight but though the same melting temperature as KOPA II and IV) has the lowest apparent viscosities at both amount – 10 and 30 wt. %.

### 3.3 Mechanical properties of modified PA 6 fibres

Mechanical properties of PA 6 fibres modified with copolyamides depend on the drawing ratio and type and amount of copolyamide. At higher drawing ratios higher tensile strengths are reached and influence of additive can be better evaluated. Copolyamide with higher molar weight with macromolecules having more homogeneous longitudinal chemical structure has lower negative role to the tensile strength. So copolyamide KOPA I (with the lowest amount of functional comonomers and the highest molar weight)

and KOPA IV (with more regular structure in comparison with KOPA II a KOPA III and with high molar weight) do not cause the diminution of blend fibres' tensile strength at the amount 10 wt.%. At the amount of 30 wt.% their tensile strength is lower compared non modified PA 6 fibres but not basically. This is valid mainly for the drawing ratio  $\lambda_1=3$ . At higher drawing ratio  $\lambda_2=4$  macromolecules of copolyamide defend to create the best longitudinal order of the basic PA 6 macromolecules and cause higher drop of tensile strength. Young modulus is not so dependent on the type of copolyamide. At the lower drawing ratio  $\lambda=3$  it is practically the same, at higher drawing ratio  $\lambda=4$  it is lower and confirms the same tendency as tensile strength.

Coefficients of variance, CV, show that the homogeneity of blend fibres is good, because they are not very different from these of non modified PA 6 fibres.

Elongation of all blend fibres, at both drawing ratios is lower compared with non modified PA 6 fibres. Linear densities of all, non modified and modified PA 6 fibres, are practically at the same level.

**Table 3** Average pressure  $p_a$  and apparent viscosity  $\eta_a$  of PA 6 melt and PA 6 melts modified with copolyamides and composition of modified PA 6 fibres, rpm 50.min<sup>-1</sup>

Amount & type of modifier [wt.%]	$p_a$ [bar]	$\eta_a$ [Pa.s]	Composition of fibres [wt.%]				
			PA 6	KOPA	Components of copolyamide		
					CL	ADETA	AN 2
PA 6	51.1	236	100	-	-	-	-
10 %KOPA I	49.2	227	90	10	8.93	0.535	0.535
30% KOPA I	42.9	197	70	30	26.79	1.605	1.605
10% KOPA II	46.6	205	90	10	7.66	0.50	1.84
30 %KOPA II	34.2	151	70	30	22.98	1.50	5.52
10 %KOPA III	42.3	186	90	10	7.66	1.84	0.50
30 %KOPA III	28.0	123	70	30	22.98	5.52	1.50
10 %KOPA IV	45.6	200	90	10	7.86	1.07	1.07
30 %KOPA IV	36.2	160	70	30	23.58	3.21	3.21

**Table 4** Mechanical properties and their coefficients of variance CV of PA 6 modified fibres,  $\lambda=3$ .  
 $T_d$  – linear density, TS – tensile strength, E – elongation, YM – Young's modulus

Amount and type of modifier [wt.%]	$T_d$ [dtex]	$CV_{T_d}$ [%]	TS [cN/dtex]	$CV_{TS}$ [%]	E [%]	$CV_E$ [%]	YM [cN/dtex]	$CV_{YM}$ [%]
PA 6	303	3	2.4	11	52	21	36	7
10 I	296	3	2.5	7	44	24	45	4
30 I	309	5	2.3	8	41	16	41	7
10 II	304	6	2.4	8	48	23	41	3
30 II	302	6	2.2	7	48	18	41	4
10 III	307	3	2.1	11	51	11	39	6
30 III	313	2	1.8	9	47	15	38	7
10 IV	311	3	2.4	4	43	17	43	3
30 IV	320	3	2.1	4	39	12	39	6

**Table 5** Mechanical properties and their coefficients of variance CV of PA 6 modified fibres,  $\lambda=4$ .  
 $T_d$  – linear density, TS – tensile strength, E – elongation, YM – Young's modulus

Amount and type of modifier [wt.%]	$T_d$ [dtex]	$CV_{T_d}$ [%]	TS [cN/dtex]	$CV_{TS}$ [%]	E [%]	$CV_E$ [%]	YM [cN/dtex]	$CV_{YM}$ [%]
PA 6	228	4.0	4.5	2	26	9	52	4
10 I	218	2.9	4.2	7	17	17	59	6
30 I	224	3.2	3.7	5	18	14	49	3
10 II	228	3.4	3.9	7	18	17	55	6
30 II	229	2.7	3.1	11	17	17	53	3
10 III	225	2.1	3.7	9	15	17	57	6
30 III	228	2.3	3.0	8	18	16	56	3
10 IV	228	2.4	4.0	10	17	17	62	5
30 IV	230	2.2	3.4	8	17	17	45	13

#### 4. CONCLUSION

1. Copolyamides are semicrystalline polymers and their molar weight is influenced mainly by the amount of minor comonomers ADETA and AN2. The higher the total amount of comonomers the lower the molar weight of copolyamide. Nylon salt ADETA has negative influence to the molar weight.
2. Thermal characteristics - melting temperature  $T_m$ , melting enthalpy  $\Delta H_m$ , crystallization temperature  $T_c$  and enthalpy  $\Delta H_c$  are lower and reflect higher disorder of copolyamide macromolecules.
3. Apparent viscosities of blend melts are lower than this for PA 6.
4. At  $\lambda=3$  the tensile strength of PA 6 fibres modified with 10 wt.% of copolyamides with higher molar weight is at least at the level of non modified PA 6 fibres.

**Acknowledgement:** This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract APVV-0226-06 and VEGA Agency under the contract No 1/0406/08

#### 5. REFERENCES

1. M. Pielichowski and A. Leszczynska: J. Therm. Anal. Cal. 78, 2004, 631
2. G. Zhu, Y.Li, J.Yin, J. Ling and Z. Shen: J. Therm. Anal. Cal. 77, 2004, 833
3. O. B. Edgar and R. Hill: J. Polymer Sci, 8, 1952, 8
4. R. Loffler and P. Navard: Macromolecules, 25, 1992, 7122
5. G.R. Hatfield, Y.H. Gud, W.E. Killinger, R.A. Andrejak and M. Roubicek: Macromolecules, 26, 1993, 6350
6. M. Krištofič, A. Marcinčin and A. Ujhelyiová: The DSC Study of PA 6, Polyamides and Copolyamides, J. of Thermal Analysis and Cal., 60, 2000, 357
7. Fr. Pat. 2 177 916, 1973



8. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 5821,424, in CA 99, P 72097d
9. M. Krištofič and A. Ujhelyiová: Thermal properties of poly- $\epsilon$ -caprolactam and copolyamides based on  $\epsilon$ -caprolactam, J. Thermal Anal. Cal., Contribution No 8342/2007 in press,
10. M. Krištofič, M. Dulíková, I. Vassová and J. Ryba: PA 6/Copolyamide/Layered Silicate Fibres, Fibres and Textiles in Eastern Europe, 15 (5-6), 2007, 34-36
11. M. Krištofič, A. Marcinčin, A. Ujhelyiová and A. Murárová: Modification of PA 6 Fibres with Alkaline Copolyamides, Chem. Papers, 54 (1), 2000, 53-58
12. M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba: Structuralisation and functionalization of fibre-forming metallocene polypropylene, Vlákna a textil, 15 (2-3), 2008, 3-8

## ŠTRUKTÚRNA MODIFIKÁCIA PA 6 A PA 6 VLÁKIEN

### Translation of abstract and conclusion Structural modification of PA 6 and PA 6 fibres

Príspevok sa zaoberá syntézou a vlastnosťami kopolyamidov z  $\epsilon$ -kaprolaktámu a dvoch nylonových solí: nylonovej soli kyseliny adipovej a dietylentriamínu (ADETA) a nylonovej soli kyseliny adipovej a 1-(2-aminoethyl) piperazine (AN2) a ich využitím ako aditív pre vláknovorný PA 6.

Bola stanovená zdanlivá viskozita zmesných tavenín PA 6/kopolyamid a boli pripravené PA 6 vlákna modifikované 10 a 30% hm. každého kopolyamidu. Mechanické vlastnosti – pevnosť, ťažnosť a Youngov modul nemodifikovaných a modifikovaných PA 6 vlákien boli porovnané. Získané výsledky dovoľujú konštatovať, že:

1. Kopolyamidy sú semikryštalinické a ich molová hmotnosť je ovplyvnená najmä obsahom minoritných komonomérov ADETA a AN2. Čím vyšší je celkový obsah komonomérov tým nižšia je molová hmotnosť kopolyamidu. Nylonová soľ ADETA má nepriaznivý vplyv na molovú hmotnosť.
2. Termické charakteristiky - teplota tavenia, entalpia tavenia, teplota a entalpia kryštalizácie odrážajú vyššiu neusporiadanosť makromolekúl kopolyamidu a sú nižšie.
3. Zdanlivé viskozity zmesných tavenín sú nižšie ako zdanlivá viskozita taveniny PA 6.
4. Pri dĺžiacom pomere  $\lambda=3$  je pevnosť PA 6 vlákien modifikovaných 10% hm. kopolyamidov s vyššou molovou hmotnosťou najmenej na úrovni nemodifikovaných PA 6 vlákien.

# STRUCTURE AND PROPERTIES OF FIBRES WITH CONDUCTIVE ADDITIVE

P. Michlík<sup>a</sup>, O. Brejka<sup>a</sup> and M. Krištofič<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Research Institute for Man-Made Fibres, a.s., Štúrova 2, 059 21 Svit, SK*

<sup>b</sup> *Department of Fibres and Textile Chemistry, Institute of Polymer Materials, FCHPT STU in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK*

**Abstract:** *The effect of carbon black content and fibre drawing ratio in a continual process of the polypropylene (PP) composite fibres preparation on the technological stability of the process and mechanical properties are evaluated in the work.*

*The process stability of preparation of electrically conductive PP fibres was technologically reliable in the whole evaluated range of drawing ratios  $\lambda=2-3$ . The basic mechanical properties of composite PP fibres with 0-20 wt.% of carbon black and macro-morphological structure of fibres with 0; 5 and 10 wt.% are presented. Fibre tenacity decreases, fineness and elongation at break of modified fibres increases with increasing amount of carbon black. Uniformity of modified fibres is proved not only by their coefficients of variance of mechanical properties but with REM pictures as well.*

## 1. INTRODUCTION

Polymers modified with electrically conductive particles or polymer additives allow the preparation of textile materials which are able to monitor health status of their wearer, e.g. people using methods of signal or energy transfer.

The process of the incorporation of electrically conductive polymers (poly-aniline, polypyrrole, polythiophene, etc.) into synthetic fibres is a matter of great interest for research institutes and fiber producers [1, 2]. Other progress in this area is provided by coating of the final fibres and/or textiles. However, another way - the preparation of synthetic fibres with an increased content of electrically conductive inorganic particles is more efficient.

Graphite, metal powders or special carbon black provide fibres with sufficient conductive properties as well as with good light fastness, special colour shades, and they are applicable for both indoor and outdoor activities [3].

Inorganic fillers based on aluminium may be used for the preparation of electrically conductive materials [4]. Carbon nanotubes are also suitable for controlled modification of

flow polymer properties during their extrusion [5]. Properly modified and incorporated carbon nanotubes may be used for the preparation of electrically conductive textile materials intended for sports [6, 7].

The application of carbon black with a "high" structure in the production of electrically conductive synthetic fibres exhibits a particular limitation because of requested higher content of carbon black in the fibres. Equally, their application in masterbatch production should be supported by using of suitable type and content of dispersion agent, which allows elimination of adverse affect on the flow properties of the masterbatch as well as its dispergation in the fibres.

The understanding of the additive effect allows preparation of modified PP fibres with targeted modification of their properties for particular applications in the area of textile or industrial material preparation. However, the critical task lies in managing the disintegration in the process of masterbatch preparation and dispergation in the process of modified fibre preparation.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materials used

Isotactic polypropylene chips (MFR=18.0 g/10 min, matrix for non and modified PP fibres, Slovnaft Bratislava, Slovakia,  
Powdered isotactic polypropylene MFR=10.0 g/10 min, Lyondell Basell, Italy,  
Carbon black C.I. Pigment Black 7, Cabot Germany,  
Dispersant - condensed product based on stearic acid and propyleneglycol. Concentrate consisting of powdered isotactic polypropylene, 20 wt.% of C.I. Pigment Black 7 and dispersant, MFR=17.9 g/10 min, Filterindex = 54 MPa/kg.

### 2.2 Methods used

The PP concentrate of carbon black was prepared on ZDSK-28 (Werner-Pfleiderer) double-screws kneading – granulating extruder using the premix method from powder blend of PP, carbon black and a dispersant based on the condensed product of stearic acid and propyleneglycol.

The PP composite fibres were prepared from mechanical mixtures of PP chips and a chips of concentrate of carbon black using the continual procedure of spinning and drawing on a laboratory continual line with an extruder diameter of  $\Phi=16$  mm, spinneret nozzle 40/0.5 mm, at temperature  $T=225^{\circ}\text{C}$ , with a one-step cold drawing and the final continual process speed of 200 m/min.

Mechanical properties were measured on INSTRON 1122 and evaluated according to STN EN ISO 1973, 5079, 2062 - Standard methods for evaluation of mechanical parameters.

Macro-morphological structure was evaluated from pictures made on REM microscope Jeol JSM35 according to PND 129-97-01 - REM Determination of internal macro-morphological structure and composite fibre surface by microscopy method.

Filterindex was measured according to PPS 8/97 - Determination of filterindex,

Melt flow rate MFR was measured according to STN EN ISO 1133 Plastics - determination of flow index thermoplastics.

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

The process stability of the continual preparation and drawing of PP composite fibre was judged from the point of reached drawing ratio, fineness, mechanical properties, character of surface and internal macro-morphological structure. Mechanical properties – fineness, tenacity and elongation at break and their coefficients of variance are gathered in Table 1. REM pictures of non-drawn and drawn fibres are on Figure 1.

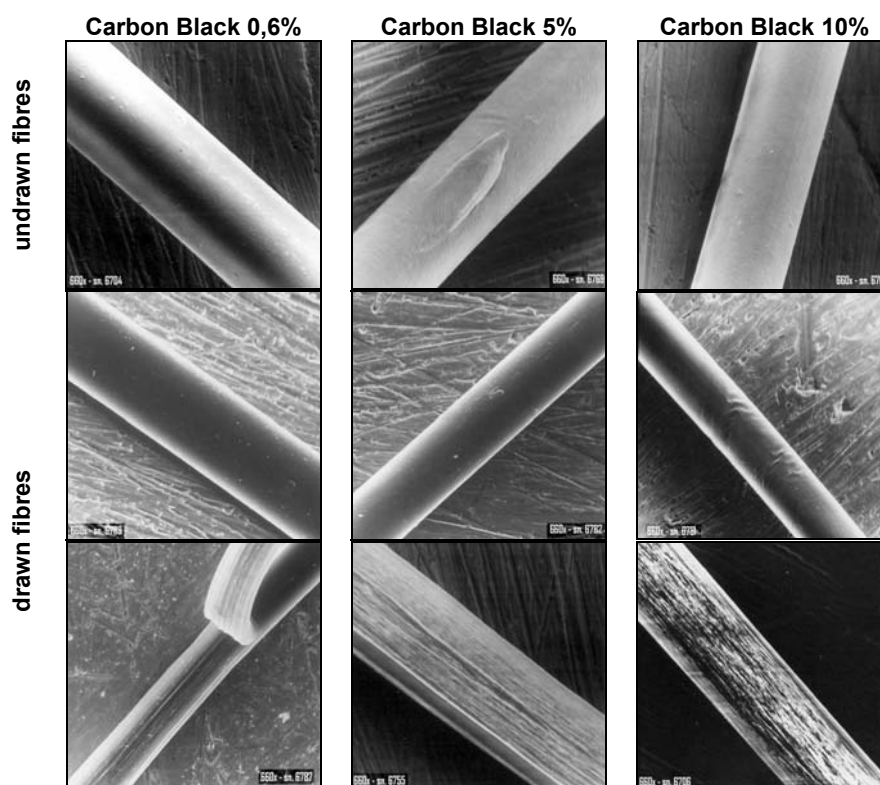
The process stability of electrically conductive PP fibres preparation was technologically reliable in the whole evaluated range of drawing ratios  $\lambda=2-3$ .

Comparison of mechanical properties of non-modified and modified PP fibres shows important negative influence of carbon black to these properties, mainly for tenacity. If the content of carbon black increases from the amount of 0 to 10 wt.% the fibre tenacity decreases linearly and more slowly than at the amount of 15 and 20 wt.% of carbon black in modified PP fibres.

The drop of tenacity in the interval 0 to 10 wt.% of carbon black content is to 83-89% (according to drawing ratio), at 15 to 20 wt.% it decreases abruptly to the level 50% of tenacity of non modified PP fibres.

For  $\lambda=2$  and  $\lambda=2.5$  elongation at break rises up to 10 wt.% of carbon black in modified fibres and then decreases at 15 and 20 wt.% of carbon black in modified PP fibres but it is higher than elongation for non modified PP fibres (with the exception of 20 wt.% of carbon black at  $\lambda=2$  when it is lower).

In the same time the composite PP fibre fineness linearly rises in all increasing additive content in fibre approximately from 5% to approximately 16% for  $\lambda=2$  and  $\lambda=2.5$ . It is the logical consequence of much higher density of carbon black in comparison with matrix of PP fibres.



**Figure 1** REM pictures of PP fibres modified with electrically conductive carbon black, magnification 660x

**Table 1** The effect of the carbon black content and drawing ratio  $\lambda$  on mechanical properties of the PP composite fibres

Carbon black content [wt.%]	$\lambda$	Fineness [dtex]	$CV_F$ [%]	Tenacity [cN/dtex]	$CV_T$ [%]	Elongation [%]	$CV_E$ [%]
0	2.0	6.0	1.1	1.9	10.3	122.3	8.7
	2.5	6.1	0.2	2.4	6.1	95.5	6.7
	3.0	6.1	0.6	2.7	6.3	82.5	12.9
5	2.0	6.3	0.6	1.8	7.3	138.9	11.3
	2.5	6.3	0.3	2.2	5.2	109.4	11.8
	3.0	6.3	0.8	2.5	7.4	88.5	10.5
10	2.0	6.5	0.8	1.6	6.4	153.6	7.3
	2.5	6.6	0.4	2.0	10.2	128.2	9.8
	3.0	6.6	0.2	2.4	5.3	99.8	9.9
15	2.0	6.7	0.3	1.3	5.3	124.6	6.1
	2.5	6.7	0.5	1.5	8.5	106.5	5.4
	2.63-max	6.7	0.8	1.8	6.3	102.8	6.9
20	2.0	7.0	0.4	1.0	5.5	112.9	7.9
	2.5-max	7.1	0.4	1.2	5.1	106.0	5.2

According to coefficients of variance of  $CV_F$ ,  $CV_T$  and  $CV_E$ , uniformity of composite fineness, tenacity and elongation as well, PP fibres compared with this of non-

modified standard PP fibres is practically comparable in the whole range of additive content and drawing ratios  $\lambda$ .

Photos of REM microscopy prove the high and uniform dispersion degree of electrically conductive additive in composite PP fibre containing up to 10 wt.% of carbon black without marked inhomogeneities in the interfibrillary areas and fibre surface. Surfaces of non-drawn as well as drawn fibres are smooth without surface defects. Peeled fibres show internal uniformity and compact macro-morphological structure.

#### 4 CONCLUSION

The process stability of electrically conductive PP fibres preparation is technologically reliable.

Carbon black as additive is effectively dispersed in PP matrix up to 10 wt.% and in all interval of its amount considerably affects the final mechanical properties of modified polypropylene fibres.

Tenacity of modified PP fibres decreases slowly up to 10 wt.% of carbon black and radically with another increasing content of carbon black.

Fineness and elongation at break of modified PP fibres increase with increasing content of carbon black.

**Acknowledgement:** The support of the APVV Grant Agency of Slovakia, Grant No. 20-011404 is appreciated.

#### 5 REFERENCES

1. Markajan J.: Plastics Additives and Compounding, 01-02/2005, 26-30
2. Harlin A.: Electrically and optically conductive synthetic polymer fibre. In: Proceedings of 41<sup>st</sup> International Man-made Fibres Congress, Dornbirn 2002, Austria
3. Additives for Polymers, September 2002, 4
4. Additives for Polymers, August 2004, 2 - 3
5. Additives for Polymers, October 2004, 10 -11
6. Zhdanok S., Solnitsev A.: Synthesis of Carbon Nanomaterials and their Utilization for Polymeric Nanocomposites. In: Proceedings of 6<sup>th</sup> International Conference on Advances in Plastics Technology APT'2005, November 2005, Katowice, No. 9
7. Krul L.P., Belov D.A.: Thermal and Thermomechanical Properties of Nanocomposites, In: Proceedings of 6<sup>th</sup> International Conference on Advances in Plastics Technology APT'2005, November 2005, Katowice, No. 10

# ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKIEN S OBSAHOM ELEKTROVODIVÝCH ADITÍV

Translation of article

## Structure and properties of fibres with conductive additive

**Abstrakt:** Vplyv obsahu sadzí a džiaceho pomeru v kontinuálnom procese prípravy kompozitných polypropylénových (PP) vlákien na technologickú stabilitu procesu a mechanické vlastnosti sú prezentované v príspevku.

Technologický proces prípravy elektricky vodivých PP vlákien je spoľahlivý v celom skúmanom rozsahu je vplyv obsahu džiaceho pomeru vlákna  $\lambda=2.0-3.0$ .

Základné mechanické vlastnosti kompozitných vlákien obsahujúcich 0–20% hm. sadzí Carbon Black 7 a makromorfologická štruktúra vlákien s 0.6% hm., 5% hm. a 10% hm. sú vyhodnotené.

Pevnosť modifikovaných PP vlákien klesá, jemnosť a ťažnosť stúpa s rastúcim obsahom sadzí.

Rovnomernosť modifikovaných vlákien je potvrdená nielen variačnými koeficientmi mechanických vlastností, ale aj REM obrázkami.

## 1. ÚVOD

Polyméry modifikované elektricky vodivými časticami alebo polymérnymi aditívami dovoľujú prípravu textilných materiálov, ktoré sú schopné použitím prenosu signálu alebo energie sledovať zdravotný stav ich nositeľov teda ľudí.

Proces vnesenia elektricky vodivých polymérov (polyanilín, polypyrol, polytiofén, atď.) do syntetických vlákien je oblasťou veľkého záujmu výskumných organizácií a výrobcov vlákien [1, 2]. Iný smer v tejto oblasti spíňa povrstvenie vlákien a/alebo textílií. Avšak príprava syntetických vlákien so zvýšeným obsahom elektricky vodivých anorganických častíc je účinnejšia.

Grafit, kovové prášky alebo špeciálne sadze dávajú vlákna s dostatočnými vodivými vlastnosťami, dobrou svetelnou odolnosťou, špeciálnymi farebnými odtieňmi a sú použiteľné pre činnosti vo vnútri i v prírode [3].

Anorganické plnivá na báze hliníka môžu byť tiež použité na prípravu elektricky vodivých materiálov [4]. Uhlíkové nanotrubičky sú tiež vhodné pre kontrolovanú modifikáciu tokových vlastností polyméru počas ich extrúzie [5]. Správne modifikované a vnesené uhlíkové nanotrubičky môžu byť použité pre prípravu elektricky vodivých textilných materiálov určených pre šport [6, 7].

Použitie sadzí s „vysokou“ štruktúrou v príprave elektricky vodivých syntetických vlákien predstavuje špeciálne obmedzenia v dôsledku nutného vysokého obsahu sadzí vo vláknach. Rovnako aj ich použitie pri príprave koncentrátov musí byť podporené použitím vhodného typu a množstva dispergátora, aby sa odstránil nepriaznivý efekt na tokové vlastnosti koncentráta a jeho dispergáciu vo vláknach.

Pochopenie vplyvu aditíva dovoľuje prípravu modifikovaných PP vlákien s usmernou modifikáciou ich vlastností pre zvláštne použitie v oblasti textilu alebo v príprave priemyselných materiálov. Závažná úloha však tkvie v zvládnutí dezintegrácie v procese prípravy koncentráta a dispergácii v procese prípravy modifikovaných vlákien.

## 2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 2.1 Použité materiály

Granulovaný izotaktický polypropylén, IT=18 g/10 min, Slovnaft, a.s., Slovenská republika,

Práškový izotaktický polypropylén, IT=10 g/10 min, Lyondell Basell, Taliansko,

Dispergátor – kondenzačný produkt kyseliny stearovej a propylénenglykolu,

Sadze C.I. Pigment Black 7, Cabot, Nemecko



Koncentrát pozostávajúci z práškoveho PP, 20% hm. Pigment Black 7 a dispergátora, IT=17.9 g/10 min, filterindex = 54 MPa/kg

## 2.2 Použité metódy

Koncentrát bol pripravený na dvojzávitkovom miešacom granuláčnom extrúderi ZDSK-28 (Werner-Pfleilderer) použitím práškoveho PP, sadzí a dispergátora.

PP kompozitné vlákna boli pripravené z mechanickej zmesi granulovaného PP a granúl koncentráta použijúc kontinuálny proces zvlákňovania a dĺženia na laboratórnej kontinuálnej linke s extrúderom priemeru  $\Phi=16$  mm, zvlákňovacia hubicu 40/0,5 mm, pri teplote  $T=225^{\circ}\text{C}$ , s jednostupňovým studeným dĺžením a konečnou rýchlosťou kontinuálneho procesu 200 m/min.

Mechanické vlastnosti boli merané na prístroji INSTRON 1122 a vyhodnotené podľa normy STN EN ISO 1973, 5079, 2062 - Štandardné metódy pre vyhodnotenie mechanických parametrov.

Makromorfologická štruktúra bola vyhodnotená zo snímkov vyhotovených na prístroji REM mikroskop Jeol JSM35 a podľa PND 129-97-01 – REM Určenie vnútornej makromorfologickej štruktúry a povrchu kompozitných vlákien mikroskopickou metódou.

Filterindex bol stanovený podľa normy PPS 8/97 – Stanovenie filterindexu

Index toku bol meraný podľa STN EN ISO 1133 Plasty – Stanovenie indexu toku termoplastov.

## 3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stabilita procesu počas kontinuálnej prípravy a dĺženia PP kompozitných vlákien bola posudzovaná z hľadiska dosiahnutého dĺžiaceho stupňa, jemnosti, mechanických vlastností, charakteru povrchu a vnútornej makromorfologickej štruktúry modifikovaných vlákien. Mechanické vlastnosti – jemnosť, pevnosť, ťažnosť a ich variačné koeficienty sú v Tabuľke 1. REM obrázky nedĺžených a dĺžených vlákien sú na Obr. 1.

Stabilita procesu pri príprave elektricky vodivých PP vlákien bola technologicky spoľahlivá v celom skúmanom rozsahu dĺžiacich stupňov  $\lambda=2-3$ .

Porovnanie mechanických vlastností nemodifikovaných a modifikovaných PP vlákien ukazuje dôležitý negatívny vplyv sadzí na tieto vlastnosti, najmä na pevnosť. Ak obsah sadzí stúpa z obsahu 0 na 10% hm. pevnosť vlákien klesá lineárne a pomalšie ako pri obsahu 15 a 20% hm. Pokles pevnosti v rozsahu obsahu sadzí 0 - 10% hm. je 83–89% (podľa dĺžiaceho pomeru), pri obsahu 15% hm. a 20% hm. sadzí klesne prudko na úroveň 50% pevnosti nemodifikovaných PP vlákien.

Pri dĺžiacich pomeroch  $\lambda=2$  a  $\lambda=2,5$  stúpa ťažnosť až do obsahu 10% hm. sadzí v modifikovaných vláknach a potom klesá pri obsahu 15 a 20% hm., ale je vyššia ako ťažnosť nemodifikovaných PP vlákien, s výnimkou 20% sadzí pri  $\lambda=2$  kedy je nižšia.

Jemnosť kompozitných vlákien rovnako lineárne rastie so stúpajúcim obsahom aditíva v hmote vlákna približne od 5% do asi 16% pre  $\lambda=2$  a  $\lambda=2,5$ . Zvýšenie jemnosti je logický dôsledok oveľa vyššej hustoty sadzí v porovnaní s maticou PP vlákien.

Podľa variačných koeficientov jemnosti, pevnosti a ťažnosti  $CV_F$ ,  $CV_T$  a  $CV_E$  nemodifikovaných a modifikovaných PP vlákien je rovnomernosť všetkých kompozitných vlákien porovnateľná v celom rozsahu obsahu aditíva a dĺžiacich pomerov. Obrázky z REM mikroskopie dokazujú vysoký a rovnomerný dispergačný stupeň elektricky vodivého aditíva v kompozitných PP vláknach obsahujúcich do 10% hm. sadzí bez pozorovateľných nehomogenít v medzifibrilárnych oblastiach a na povrchu vlákna. Povrch nedĺžených ako aj dĺžených vlákien je hladký bez povrchových defektov. Odlúpané vlákna vykazujú vnútornú rovnorodosť a kompaktnú makromorfologickú štruktúru.

#### 4. ZÁVER

Stabilita procesu kontinuálnej prípravy elektricky vodivých PP vlákien je technologicky spoľahlivá.

Sadze ako aditívum sú účinne dispergované v PP matrici do obsahu 10% hm. a v celom rozsahu jeho obsahu značne ovplyvňujú

konečné mechanické vlastnosti modifikovaných PP vlákien.

Pevnosť modifikovaných PP vlákien klesá pomaly do obsahu 10% hm. sadzí a radikálne pri ďalšom zvýšení obsahu sadzí.

Jemnosť a ťažnosť modifikovaných PP vlákien stúpa so zvyšujúcim sa obsahom sadzí.

# THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTEGRATED TEXTILES BASED ON POLYLACTIDE, BAMBOO, COTTON AND POLYPROPYLENE FIBRES

M. Jambrich<sup>1</sup>, J. Balogová<sup>2</sup>, E. Benčíková<sup>3</sup>, K. Ščasníková<sup>1</sup>, J. Vnenčáková<sup>4</sup>, K. Bukatová<sup>1</sup> and L. Horbanová<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Industrial Technologies TnU AD Púchov; email: [mjambrich@post.sk](mailto:mjambrich@post.sk)

<sup>2</sup> Chemosvit – Fibrochem, a.s. Svit

<sup>3</sup> Faculty of Special Engineering, ŽU Žilina

<sup>4</sup> Research Institute of Chemical Fibres, a.s.Svit

**Abstract:** This paper deals with the preparation, structure and properties of integrated textiles from a mixture of polylactide (PLA), bamboo (Bs), cotton (ba), and polypropylene (PP) fibres. Fibres used to prepare integrated textiles – fibrous materials – represent a raw material base of synthetic, microbial and cellulose polymers and are made from conventional and renewable sources of raw materials. In terms of physical properties, these fibres are hydrophobic (PLA, PP), hydrophilic (Bs, ba), biodegradable (Bs, PLA, ba), and biocompatible, with natural antimicrobial efficacy.

Integrated fibrous materials – textiles based on mentioned types of fibres – allow for the preparation of products for clothing, indoor textiles and technical textiles with a wide range of physical-mechanical, physiological and utility properties. Properties were evaluated using objective physical-chemical methods and a subjective method of assessment by figurants who participated in the wearing test. This paper builds on our previous publication [1].

## 1. INTRODUCTION

The requirements for textiles designed for clothing, indoor furnishings and technical textiles are increasing today not only with regard to their physical-mechanical properties, but mainly physiological and specific utility properties, such as natural antimicrobial efficacy, biocompatibility, etc. The properties related to environmental issues, such as biodegradability and recyclability of textile products, are also very important. The problem of raw materials is of high importance too, emphasis being on the exploitation of renewable raw materials with suitable processing and utility properties. Fibrous materials intended for the preparation of products for clothing must offer good thermal-physiological and skin-sensorial comfort while worn during various human activities and in different climatic conditions [1-3].

The raw materials used for the preparation must not present any risks for human health with regard to their molecular structure and chemical composition. As the requirements

on qualitative parameters and broad range of utility properties of household textiles increase, efforts are aimed at the preparation of integrated textiles based on synthetic, microbial, and cellulose fibres. Our studies focus on the preparation of integrated fibrous materials – textiles based on PLA, PP, Bs and ba fibres and their mixtures. In this paper we describe the structure and properties of used fibres and the structure and properties of knitted fabrics and products – socks with mentioned material base [1-9]. The characteristics and basic properties of PLA and Bs fibres are presented in the next section.

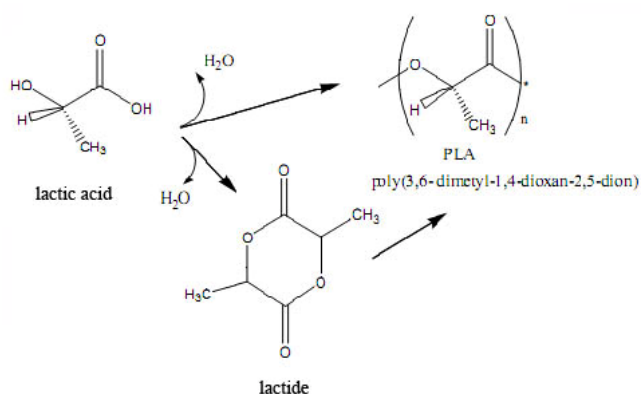
Today the attention is focused on microbial polymer systems which are made on the basis of natural renewable non-toxic products [9-13].

The most explored is the production of polylactic acid, but there are also other well-known polymers, such as polycaprolactone, polybutylene succinate and poly-3-hydroxybutyrate. Polylactic acid is an aliphatic thermoplastic polyester which is produced today from agricultural products

(corn, potatoes, sugar-beet, sugar-cane and waste biomass). Carothers was the first to produce polyactic acid from lactic acid with low molecular weight in 1932 [3]. Thanks to their biodegradability and biocompatibility, products from polyactic acid have been used in various areas of industrial and social applications over the past 40 years. The production of PLA and fibres is carried out by several Japanese and American companies [4-7]. In 2008, the production of PLA was expected to be of 400.000 t/year [10].

Polyactic acid (PLA) is prepared in two ways [8]:

- direct polycondensation of lactic acid
- indirectly via dimer-lactid by polymerization with opening of the ring.



**Figure 1** Production of PLA [12]

Polyactic acid belongs to the group of microbial polymers with lyotropic and thermotropic character. PLA has the thaw point of 175°C, temperature of crystallization of 103°C, temperature of glass transition of 58°C and humidity absorption of 0.5%

For these reasons the preparation of fibres can be carried out from solution or from polymer melt. Today the PLA fibres are prepared by means of a standard process from polymer melt. Physical-mechanical properties of fibres (silk, clip, NM) are comparable with the properties of classic synthetic fibres [9].

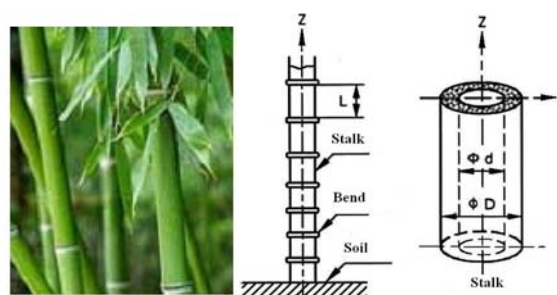
Another interesting type of fibres from renewable raw materials is bamboo fiber, which in addition to their biodegradability also have natural antimicrobial effectiveness.

Bamboo fiber is regenerated cellulose [11-13].

Bamboo is a general term for a group of high woody grasses (subfamily Bambusoideae, genus Andropogoneae / Poaceae). It grows in the original vegetation in many parts of tropical, subtropical and temperate zones.

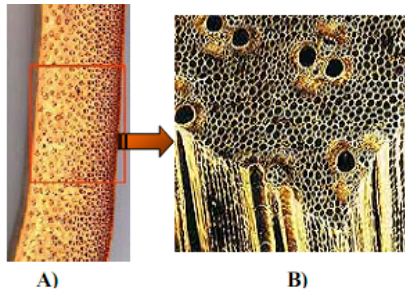
There are about 1250 known species from 75 genus. The majority are relatively fast-growing, maturing in the fifth year of life.

Only recently, the textile materials from bamboo were introduced on the market of clothing industry. A bamboo called Moso (*Phyllostachys pubescens*, Figures 2 and 3) is used for the production of fibres. It can grow up to 20 m of height with an average diameter of stalk 6-18 cm. Industrial use of this species does not influence the natural ecosystem, because it is not a source of food for animals.



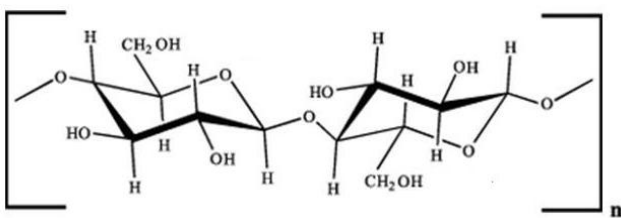
**Figure 2** Bamboo - Moso (*Phyllostachys pubescens*) [11, 16]

The bamboo species occur mostly in the tropics, but also in subtropical and temperate zones with latitudes between 46° and 47°, up to 4000m above sea level. About 1000 species are present in Asia, in the area of over 180,000 km<sup>2</sup>. China itself has about 300 species from 44 genus in the area of 33,000 km<sup>2</sup>. India is also one of the countries with the largest bamboo populations with 130 species in the area of 96,000 km<sup>2</sup>.



**Figure 3** Sections of bamboo stalk, **A** - longitudinal section; **B** - cross-section [11]

Other areas with important bamboo production and use are in Bangladesh, Indonesia, and Thailand. Bamboo grows without the use of pesticides. Only rarely it is attacked by harmful insects or infected by organisms able to induce diseases. Scientists have found out that bamboo contains an antibacterial and bacteriostatic bioagent called “bamboo KUN“. This substance is preserved in the finished bamboo cloth, because it is firmly bound to bamboo cellulose molecule. Antibacterial functions, bacteriostatic properties, and deodorization of bamboo fibrous materials were confirmed by Japanese Textile Control Association even after fifty washings. The results of tests also show the death rate of bacteria present on a bamboo fibrous cloth of more than 70% when [13]. Bamboo fibres belong to the group of cellulose fibres, as we already mentioned. Thus, molecular chains of cellulose are considered to be stiff or semi-stiff.



**Figure 4** Molecular structure of cellulose unit [2]

The processing of bamboo in order to produce the textile substrate from the plant is done mechanically and chemically. In the

mechanical process, the woody parts of the bamboo plant are crushed, and then natural enzymes are used to create slurry substance so that natural fibres could be mechanically separated and processed to form the yarn. This process is ecologically acceptable. The chemical process of the preparation of fibres uses bamboo cellulose and is similar to the production of viscose fibres [15]. Cross geometry and longitudinal geometry is similar to viscose fibres (skin effect, rugged).

**Table 1** Physical-mechanical properties of bamboo fibres are similar to viscose fibres [15]

Properties	Bamboo
Tenacity in dry conditions [cN/dtex]	2.3
Tenacity in wet conditions [cN/dtex]	1.4
Elongation in dry conditions [%]	24
Moisture content [%]	13

## 2. EXPERIMENTAL PART

Our experimental studies were focused on the preparation of integrated fibrous materials and the evaluation of their structure, physical-mechanical, physiological and utility properties. Fibrous materials – knitted fabrics were prepared from polylactide (PLA), bamboo (Bs), cotton and polypropylene fibres and their mixtures. Structure and properties were assessed using objective physical- chemical methods, while utility properties of the products (socks) were evaluated by subjective methods of assessment by figurants who participated in the wearing test. Fibres used to prepare the knitted fabrics we evaluated with regard to their physical-mechanical properties and contents of heavy metals (PLA and Bs fibres).

**Table 2** Physical-mechanical properties of fibres and yarns (STN EN ISO 2060 and 2062)

Sample	100% PP	100% PLA	100% Bs	100% ba
	mean	mean	mean	mean
Linear density [tex]	17.30	63.31	29.17	29.72
Tenacity [cN]	432.05	376.40	417.30	417.30
Elongation [%]	67.92	33.47	10.12	5.37
Relative tenacity [cN/dtex]	2.49	0.59	1.43	1.30
PPM	142	-	-	-

PP silk, PLA yarn, Bs yarn, ba yarn

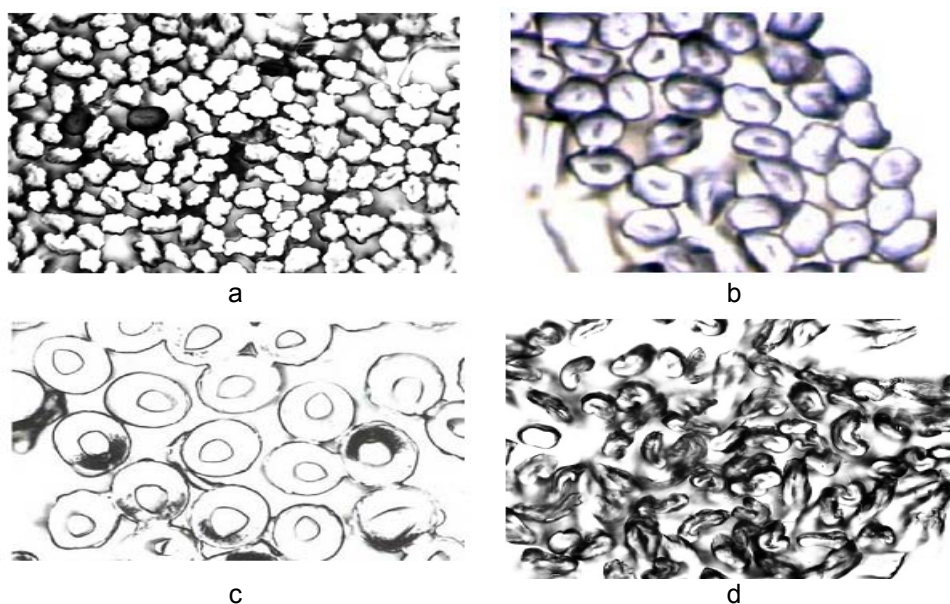
**Table 3** Content of heavy metals in PP, PLA, Bs fibres and yarns (PND 1299501) in [mg.kg<sup>-1</sup>]

Assessed parameter	PP	PLA	Bs
arsenic	< 0.001	< 0.001	< 0.001
plumbum	< 0.1	< 0.1	< 0.1
cadmium	< 0.05	< 0.05	< 0.05
chrome	< 0.15	< 0.15	< 0.15
cobalt	< 0.3	< 0.3	< 0.3
copper	< 0.1	< 0.1	< 0.1
nickel	< 0.2	< 0.2	< 0.2
mercury	< 0.002	< 0.002	< 0.002
zinc	-	-	2.22 ± 0.04

The concentration of heavy metals in PP, PLA and Bs fibres is within limits, thus we can confirm that the fibres used to prepare fibrous materials are not harmful to the health.

hollow fibres.

Cross-sections of PLA, Bs and PP fibres used to prepare integrated fibrous materials (yarns and socks) are shown in Figure 5. For Bs fibres, the cross section shows Bs fibres with skin effect. PP and PLA are hollow fibres.

**Figure 5** Cross-sections of Bs, PP and PLA fibres. a – Bs; b – PP; c – PLA; d - ba



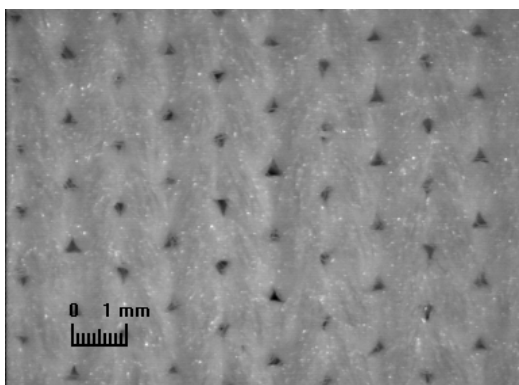
In the next stage of our experimental work we evaluated macromorphological structure of knitted fabrics, physical-mechanical and physiological properties of knitted fabrics in the following samples:

- knitted fabric with material composition 100% PP
- knitted fabric with material composition 100% PLA
- knitted fabric with material composition 100% Bs
- knitted fabric with material composition 35% PP and 65% PLA
- knitted fabric with material composition 46% PP and 54% Bs

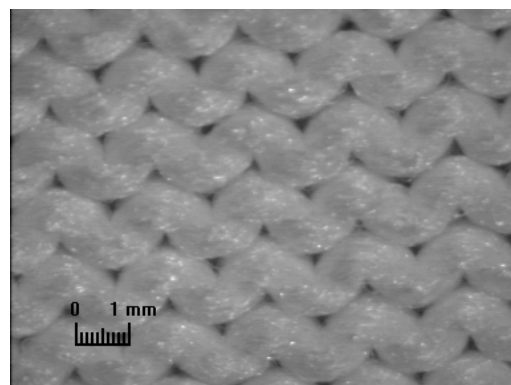
- knitted fabric with material composition 30% PP.

The macromorphological structure was measured using image analysis (stereo magnifying glass STM 723, colour image camera SONY CCD-IRIS, software IMPOR 4.0 Professional) [14].

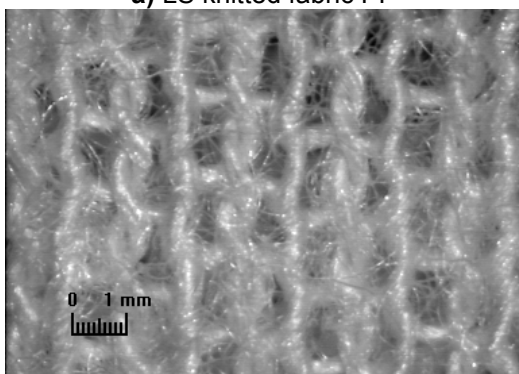
Macromorphological structure of knitted fabrics samples at 7-fold magnification is shown in Figures 6a to 6f for both face sides (LS) and reverse sides (RS). Physical-mechanical properties of knitted fabrics are shown in Table 4.



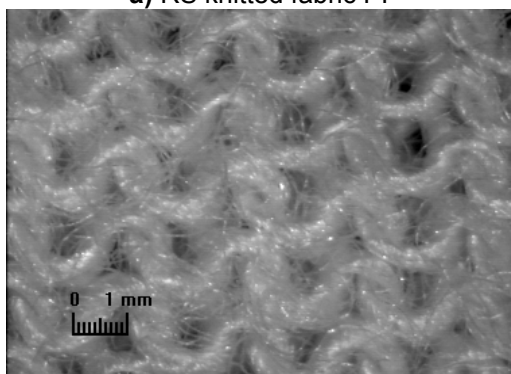
a) LS knitted fabric PP



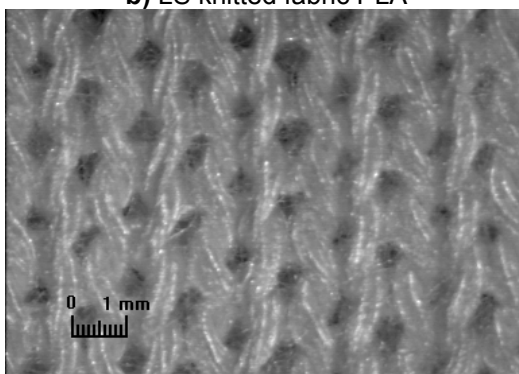
a) RS knitted fabric PP



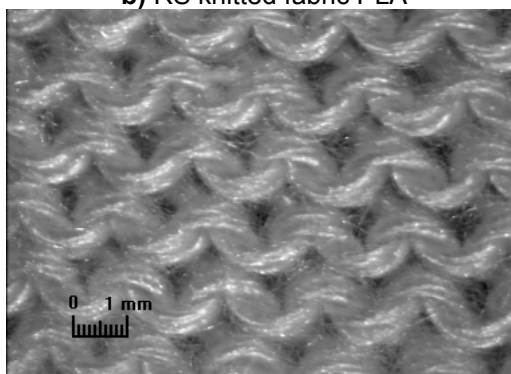
b) LS knitted fabric PLA



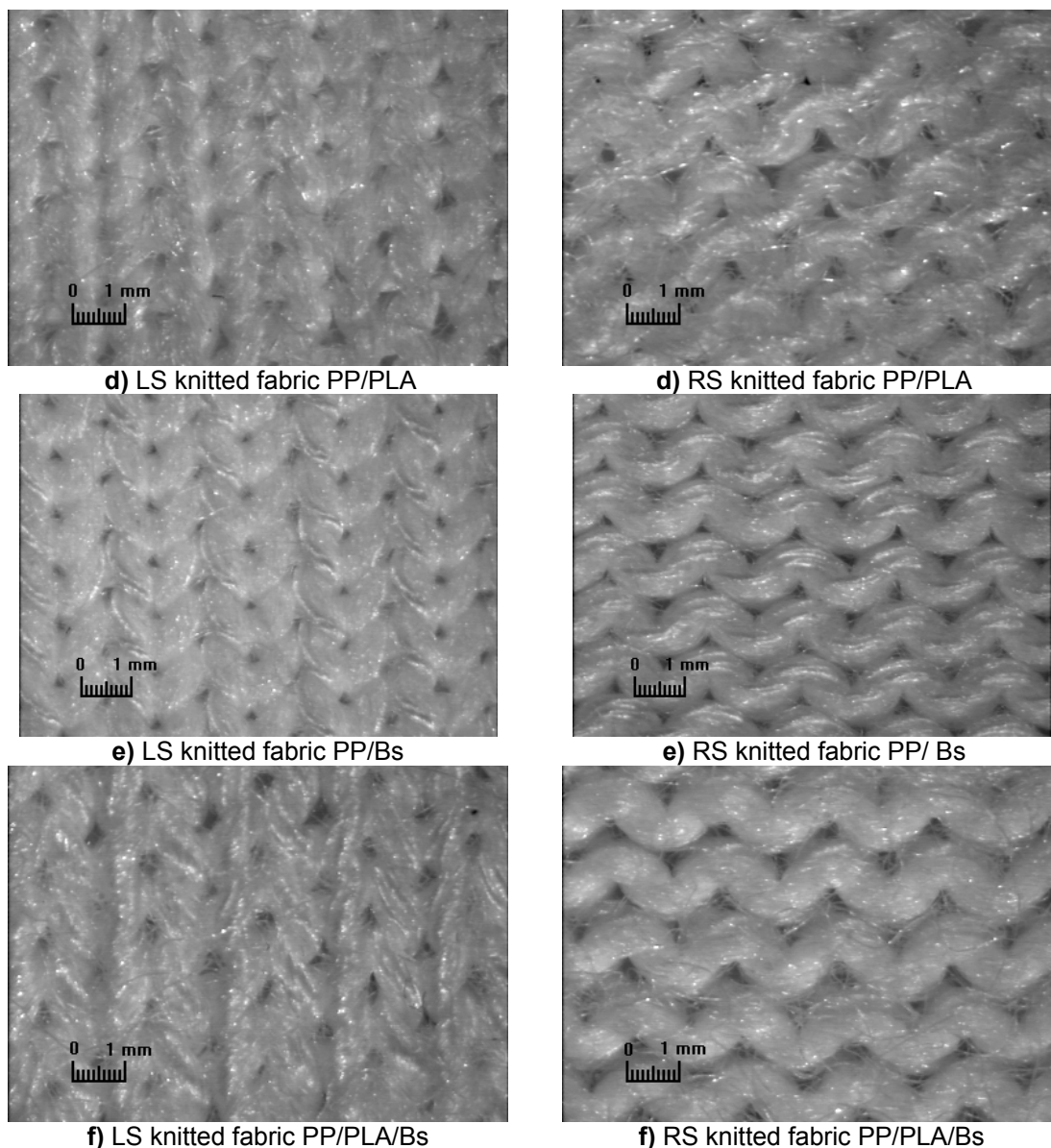
b) RS knitted fabric PLA



c) LS knitted fabric Bs



c) RS knitted fabric Bs



**Figure 6** Macromorphological structures of samples of knitted fabrics with different material composition

**Table 4** Physical-mechanical properties of knitted fabrics (STN EN ISO 139 34-1, STN ISO 3801, STN EN 1497)

Sample	Tenacity [N]	Elongation [%]	Weight per unit area [g/m <sup>2</sup> ]	Number of holes per 1cm <sup>2</sup>	
				Row	Column
<b>100% PP</b>	863	169.0	273.3	6	9
<b>100% ba</b>	442	92.0	257.5	6	9
<b>100% PLA</b>	226	81.5	197.7	6	8
<b>100% Bs</b>	293	87.0	269.7	6	8
<b>65% PLA/35%PP</b>	552	127.6	336.2	6	9
<b>54%Bs / 46%PP</b>	572	117.8	282.3	6	9
<b>16% Bs/54% PLA/30% PLA</b>	546	112.8	370.8	6	8.5

Physiological properties of knitted fabrics were evaluated with regard to moisture transport (by means of capillary action STN 800828) and heat transport (by means of contact method ALAMBETA) [1].

Mean values of capillary action of knitted fabrics are shown in Table 5. Parameters describing thermal-insulating properties of knitted fabrics are shown in Tables 6 and 7.

**Table 5** Average values of capillary action of knitted fabrics

Sample	after 2 min		after 30 min	
	Column [cm]	Row [cm]	Column [cm]	Row [cm]
100% PP	7.1	6.7	7.22	6.7
100% ba	0	0	0	0
100% PLA	0	0	0	0
100% Bs	9.4	8.2	14.4	13.2
65% PLA/ 35% PP	0.8	0.8	0.9	0.9
54 % Bs/ 46% PP	10.2	9.5	14.8	13.5
16% Bs/ 54% PLA/ 30% PP	4.5	3.5	4.8	3.8

**Table 6** Thermal-insulating properties of knitted fabrics on the face side (LS)

Samples		$\lambda \cdot 10^{-3}$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$b$ [W.m <sup>-2</sup> .s <sup>1/2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$r \cdot 10^{-3}$ [W. <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .K]	$h$ [mm]	$q$ [W.m <sup>-2</sup> ]
100% PP	mean	55.2	160	22.6	1.24	1.27
	$v_k$ [%]	0.8	1.2	1.2	0.6	0.9
100% PLA	mean	36.8	80.2	34.1	1.26	0.69
	$v_k$ [%]	1.5	2.8	2.2	3.2	1.5
100% Bs	mean	50.4	141	22.2	1.12	1.16
	$v_k$ [%]	1.5	1.5	1.7	1.6	1.5
65%PLA/35% PP	mean	44.7	123	36.8	1.65	0.87
	$v_k$ [%]	1.1	4.4	1.4	0.5	6.1
54%Bs/46% PP	mean	48.8	124	32.3	1.58	0.78
	$v_k$ [%]	1.4	1.5	1.5	1.0	3.1

**Table 7** Thermal-insulating properties of knitted fabrics on the reverse side (RS)

Samples		$\lambda \cdot 10^{-3}$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$b$ [W.m <sup>-2</sup> .s <sup>1/2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$r \cdot 10^{-3}$ [W. <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .K]	$h$ [mm]	$q$ [W.m <sup>-2</sup> ]
100% PP	mean	55.2	150	22.1	1.22	1.15
	$v_k$ [%]	0.6	2.2	1.0	0.5	2.9
100% PLA	mean	37.7	76.0	33.3	1.26	0.6
	$v_k$ [%]	2.5	7.5	1.3	2.3	4.6
100% Bs	mean	50.6	142	21.9	1.11	1.22
	$v_k$ [%]	2.0	3.8	2.6	1.7	3.8
65%PLA/35% PP	mean	45.0	96.7	36.1	1.62	0.58
	$v_k$ [%]	1.5	3.2	1.8	1.2	5.5
54%Bs/46% PP	mean	58.3	152	20.3	1.19	1.2
	$v_k$ [%]	1.2	4.7	1.0	2.1	4.2
16%Bs/54%PLA/30% PP	mean	47.4	119	34.9	1.66	0.72
	$v_k$ [%]	0.9	2.2	2.0	1.7	2.9

Notes:  $\lambda$  – specific thermal conductivity,  $b$  – thermal absorbance,  $r$  – thermal resistance per unit area,  $h$  – thickness of knitted fabric,  $q$  – thermal flow

**Table 8** Assessment of utility properties using five grade rating [12]

Samples	A	B	C	D	E	F
Feel	silky, tender	solid, rough, soft	soft, silky	solid, rough, soft	soft, silky	solid, rough, soft
Resistance to abrasion						
Pilling						
Thermal - insulating properties						
Stability of shapes						
Wearing comfort						

evaluation grade : 5 - excellent      evaluation grade : 4 - very good  
 evaluation grade : 3 - good      evaluation grade : 2 - weak  
 evaluation grade : 1 - inconvenient

The evaluation of physiological and utility properties of integrated textiles – knitted fabrics and their products – socks was carried out using objective physical-chemical methods and subjective methods of assessment by figurants who participated in the wearing test. To assess the utility properties (wearing test) we prepared socks with following material composition:

**A** - sample with material composition 100% PP

**B** - sample with material composition 100% PLA

**C** - sample with material composition 100% Bs

**D** - sample with material composition 65% PLA/ 35% PP

**E** - sample with material composition 54% Bs/ 46% PP

**F** - sample with material composition 16% Bs/ 54% PLA/ 30%PP

The figurants evaluated following parameters [12]:

- feel
- resistance to abrasion
- pilling
- thermal-insulating properties
- stability of shapes
- wearing comfort.

The characteristics of utility properties related to wearing are described in our previous work [12]. Obtained results from figurants are shown in Table 8.

### 3. DISCUSSION

The experimental part of our work was focused on the preparation of integrated textiles based on fibres from synthetic (PP) and microbial (PLA) polymers and cellulose polymers (bamboo, cotton). Integrated textiles were prepared in the form of knitted fabrics, which also allowed for the preparation of model socks as a final product. Fibres and integrated fibrous materials (knitted fabrics, socks) were

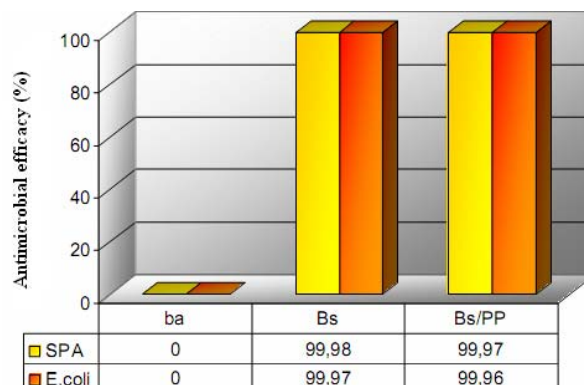
evaluated with regard to their physical-mechanical properties, geometry (macromorphological structure), physiological properties (thermal conductivity, moisture transport), and utility properties (wearing comfort).

Physical-mechanical properties and geometry of used fibres are shown in Table 2. As can be seen, fibres with different geometries, namely PP fibres in the form of an infinite fibre shaped by the air and PLA, Bs, and ba fibres in the form of yarns, were used to prepare the knitted fabrics. These input materials also have different mechanical properties (Table 2). To obtain knitted fabrics with suitable tenacities, the use of PP fibres with the highest tenacities, which depend on their molecular and supramolecular structure, is essential.

The evaluation of macromorphological structure of fibres was carried out using light microscopy. Cotton fibre (Figure 5d) has a typical flattened ribbon geometry of hollow fibres. The used PP fibres (Figure 5b) and polylactid fibres (PLA) (Figure 5c) are hollow fibres with a non-circular cross-section. Hollow PP and PLA fibres were used in order to improve physiological properties, thermal-insulating properties in particular. Bamboo fibre (Figure 5a) has a typical cross-section (skin effect), which is characteristic for cellulose fibres prepared from the solution of cellulose xanthate – viscose. Microscope images of cross and longitudinal sections of bamboo stalk typical for natural materials based on cellulose-lignin composites are shown in Figures 2 and 3.

To assess the integrated textiles and their products with regard to their potential harmful health effects, we analyzed their extractability of heavy metals. Results shown in Table 2 demonstrate that the content of heavy metals in PP, PLA and Bs fibres is within limits. Thus, we can state that these types of fibres are not harmful to the health.

Antimicrobial efficacy of Bs fibrous materials and their mixtures with PP fibres was evaluated using method AATCC 2001. The analysis was carried out in ÚVN Ružomberok in the laboratory of microbiology. Results obtained from the evaluation of antimicrobial modification are shown in Figure 7.



**Figure 7** Antimicrobial efficacy (Staphylococcus aureus, Escherichia coli) of knitted fabrics.

Results from the analyses suggest that Bs fibrous materials and their mixtures with PP show natural antimicrobial modification against following microorganisms: Staphylococcus aureus CCM 3953, Escherichia coli 3954.

The thermal-insulating properties of knitted fabrics were evaluated using the device Alambeta. Data of specific thermal conductivity (Tables 6 and 7) suggest that the samples of knitted fabrics from 100% PLA have the most favourable thermal-insulating properties, both on the face side and the reverse side, because they had the lowest thermal conductivity ( $\lambda$ ). Samples from 100% PP and 100% Bs fibres had higher thermal conductivity. Therefore, the integrated knitted fabrics with the best thermal-insulating properties were the samples with material composition 65% PLA / 35% PP, while lower values were obtained for samples with material composition 54% Bs / 46% PP.

**Table 9** Scanned temperatures of foot surfaces in male figurants

	Left foot	Right foot	PP	Bs	PLA	PLA/PP	Bs/PP	Bs/PLA/PP
$T_{\min}^{1)} [^{\circ}\text{C}]$	31.52	30.83	28.68	29.36	30.47	30.79	30.35	30.40
$T_{\max}^{2)} [^{\circ}\text{C}]$	33.63	33.78	31.04	32.39	32.54	32.21	31.89	32.28
$T_{\text{avg}}^{3)} [^{\circ}\text{C}]$	32.66	32.64	30.24	31.67	31.63	31.57	31.24	31.56

1) - minimal temperature

2) - maximal temperature

3) - mean temperature

The values for thermal absorbance and thermal resistance per unit area (Tables 6 and 7) confirm that an increase in the proportion of PP and Bs fibres leads to the decrease in thermal-insulating properties, the reason being increased thermal absorbance and reduced thermal resistance per unit area.

This property of fibrous materials is mainly influenced by the hydrophilicity of Bs fibres. The evaluation of thermal-insulating properties of products from integrated knitted fabrics (socks) was carried out using thermovision camera and figurants (wearing test).

Obtained results are shown in Table 9.

Table 9 suggests that the least amount of heat is transmitted through the socks from 100% PP. Socks from PLA, Bs and the mixture of PLA/PP, Bs/PP, and Bs/PLA/PP fibres have approximately the same values. These properties result from the molecular structure, the properties of applied fibres and macromorphological structure of knitted fabrics – socks. Method of determination of absorbance using capillary action was used to monitor the ability of socks (knitted fabrics) to transport the solution  $\text{KMnO}_4$  during 2 to 30 minutes. Maximum ability of capillary action (Table 5) was achieved in the sample from 100% Bs fibres, both for the direction of lines and columns. No capillary action was observed in the sample of knitted fabric from 100% PLA. Therefore, the integrated knitted fabric with the highest values of capillary action was the sample with the material composition 54%Bs/46% PP, while the lowest capillary action was observed in the sample with the material composition 65% PLA/36% PP.

Based on the evaluation of mechanical properties of socks using the data provided by figurants (Table 8), but without considering the properties which were evaluated using objective physical-chemical methods such as antimicrobial efficacy, biodegradability, physiological parameters (thermal conductivity, capillary action) and mechanical properties, we ranked the socks with regard to their utility properties as follows: A>E>C>D>F>B.

#### 4. CONCLUSION

The aim of this work was to prepare integrated fibrous materials from the mixture of synthetic, microbial and cellulose fibres with hydrophilic, hydrophobic, biocompatible, antimicrobial, and biodegradable character. Microbial and cellulose fibres are made from renewable raw materials. Combination of these fibres allowed for the preparation of integrated fibrous materials with good physical-mechanical, physiological, and utility properties, and with good wearing comfort. Mechanical properties of used fibres are important to ensure suitable physical-mechanical properties of integrated textiles. The comparison of tenacities of integrated textiles – knitted fabrics prepared from PP, PLA, Bs, and ba fibres (Table 4) and the mixtures PLA/PP, Bs/PP, Bs/PLA/PP showed that their tenacities do not represent an additive value but rather a synergistic effect. This is one of the most important results of this study of the preparation of integrated fibrous material based on PP, PLA, Bs, and ba fibres and their mixtures. Macromorphological structure of integrated fibrous materials – knitted fabrics is an



important factor with regard to physical-mechanical, physiological and utility properties. Values of air permeability are important parameter which impacts physiological and utility properties of textiles. The stationary thermal-insulating properties, such as thermal conductivity ( $\lambda$ ) and the resistance pre unit area ( $r$ ) are a result of the structure of fibres on one hand, and of the macromorphological structure of integrated knitted fabrics on the other hand.

The evaluation of thermal-insulating properties of the products made from integrated fibrous materials – socks using a contactless method with thermovision camera confirmed that they are the best from PP fibres.

Fibres used for the preparation of integrated fibrous materials (knitted fabrics and socks) have no harmful effect to the health with regard to the content of heavy metals, and thus can be used for the preparation of products applied in clothing and indoor textiles.

The evaluation of integrated textiles – socks from PP, Bs, and PLA fibres and their mixtures using the so called subjective methods with help of figurants who participated in the wearing allows us to define the quality of socks with regard to their utility properties and rank them accordingly: 100%PP > 54%Bs/46%PP > 100%Bs > 65%PLA/35%PP > 16%Bs/54%PLA/30%PP > 100%PLA.

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

## 5. REFERENCES

- Jambrich M., Balogová, J., Vnenčáková, J., Murárová, A., Benčíková, E., Pavlíková, E.: *Vlákna a textil* 1 (15), 2008, 3-12
- Jambrich M., Marcinčin, A., Budzák D. a iní: *História rozvoja výroby chemických vlákien na Slovensku a v Čechách*, Speciál issue of *Vlákna a textil*, Bratislava 1996.
- Carothers W.H., Dorough G.L., Van Natta F.J.: *Journal of the American Chemical Society* 54, 1932. 761-772
- Linnemann B., Sri Harwoko M., Gries T.: *Chemical Fibers International* 53, 2003, 246-433
- Schmack G., Aguino E., Vogel R., Tändler B., Häussler L., Voigt D.: *Chemical Fibers International* 5, 2005, 292-297
- PLA investment with Cargill In.: *Chemical Fibers International* 6, 2007, 312
- Gupta B., Revagade N., Hilborn J.: *Poly(lactid acid) fiber: An overview*, *Progress in Polymer Science* 23(4), 2007, 455-482
- Farrington D.W., Lunt J., Davies S., Blackburn R. S.: *Poly (lactid acid) fibres*, In.: *Biodegradable and Sustainable Fibres*, 2005, kap. 6, 191-219
- Yamanaka K.: *Chemical Fibers International* 49, 1999, 501-503
- Vheeler M.: *Chemical Fibers International* 6, 2005, 372-376
- Benčíková E.: *Príprava, štruktúra, vlastnosti mikrobiálnych a syntetických polymérnych materiálov*, Dizertačná práca, TnUAD, FPT Púchov, 2008
- Vnenčáková J., Jambrich M., Lukáčová K.: *Štruktúra a vlastnosti zo zmesi bambusových a bavlnených vlákien*, In: *Prednáška na konferenci 59 Zjazd chemikov*, *ChemZi*, vol.3. No 1, Vysoké Tatry, 2007, 67
- Yamashita O., Yokochi, Imanishi, H., Kanayama, K.: *Transfer molding of bamboo*, *Journal of Materials Processing Technology* 192-193 (2007), 259-264
- Hajdúchová Ľ.: *Austentické ocele jako progresivný materiál pre mechanicko – tepelné namáhanie*, Dizertačná práca FPT TnU AD, 2007.
- Xu Y.L., Zhang Y., Wang W.: *Study on manufacturing technology of medium density fiberboard from bamboo*, *Proceedings of the Utilization of Agricultural and Forestry Residues*, Nanjing, China, 2001, 117–123
- Horbanová Ľ.: *Integrované vláknité materialy na báze polypropylénových, mikrobiálnych a bambusových vlákien*, Diplomová práca, TnUAD, FPT Púchov, 2008

## **ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI INTEGROVANÝCH TEXTÍLIÍ NA BÁZE POLYLAKTIDOVÝCH, BAMBUSOVÝCH, BAVLNENÝCH A POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN**

Translation of Paper

### **The structure and properties of integrated textiles based on polylactide, bamboo, cotton and polypropylene fibres**

V príspevku sa pojednáva o príprave, štruktúre a vlastnostiach integrovaných textílií zo zmesi polylaktidových (PLA), bambusových (Bs), bavlnených (ba) a polypropylénových (PP) vlákien. Použité vlákna na prípravu integrovaných textílií – vláknitých materiálov predstavujú surovinovú bázu syntetických, mikrobiálnych a celulózových polymérov z konvenčných a obnoviteľných zdrojov surovín. Z hľadiska fyzikálnych vlastností sú to vlákna hydrofóbne (PLA, PP), hydrofilné (Bs, ba), biodegradovateľné (Bs, PLA, ba) a biokompatibilné s prirodzenou antimikrobiálnou súčinnosťou (Bs).

Vláknité integrované materiály – textílie na báze uvedených typov vlákien umožňujú prípravu výrobkov pre ošatenie, bytový textil a technické textílie so širokou škálou fyzikálno-mechanických, fyziologických a úžitkových vlastností. Hodnotenie vlastností bolo uskutočnené objektívnymi fyzikálno-chemickými metódami a subjektívnou metódou pomocou probantov nosením. Tento príspevok svojím zameraním nadväzuje na našu predchádzajúcu publikáciu [1].

# ROLL-OFF ANGLE MEASUREMENT: COMPARISON OF PROTOTYPE VERSIONS

Š. Ninisová, J. Dvořák and L. Šturc

VÚTCH – CHEMITEX Ltd., Rybníky 954/10, 011 68 Žilina, Slovakia  
e-mail: chemitex@nextra.sk

**Abstract:** Roll-off angle is an important criterion for assessing the dynamic hydrophobicity of the solid surfaces. In this paper, two versions of the roll-off angle equipment with different sensors, capacitive vs. optical, are compared. Sliding angle measurements showed that absolute values of the roll-off angles are not identical and may indicate systematic errors. No significant differences in relative errors between two versions were found.

**Key words:** roll-off angle, sliding angle, superhydrophobic surface, nanostructured surface, Lotus effect, self-cleaning surface.

## 1. INTRODUCTION

Nanotechnologies nowadays represent an enormously expanding technology and they affected various industrial sectors including textile industry. Therein, a considerable attention is focused on the development of superhydrophobic and/or self-cleaning surfaces [1-5]. The best known example of a self-cleaning surface is a lotus leaf (*Nelumbo nucifera*). Special structures separated by a distance of  $20 \div 40 \mu\text{m}$  covered by epicuticular wax crystalloids were found on the surface of the lotus leaf by means of scanning electron microscopy (SEM) [6]. The studies have confirmed that this combination of roughness in micro- and nanoscale is important for achievement of high values of static contact angles,  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} > 150^\circ$  [7, 8]. However, it becomes apparent that using the static hydrophobicity, which is known to depend on both surface roughness and surface free energy [9], for the assessment of solid surfaces' hydrophobicity is not adequate for the achievement of the self-cleaning effect. A better criterion appears to be the dynamic hydrophobicity; for this contact angle

hysteresis (the difference between advancing and receding contact angles) [8, 10] and the roll-off angle [11] have been commonly employed.

In this paper, two prototype versions of an equipment for measuring the roll-off angle, developed in our institute, are compared. The comparison is performed from the two points of view, the measured values of the roll-off angle and relative errors.

## 2. EXPERIMENTAL

The roll-off angle ( $\alpha$ ; the angle when a water droplet of a certain weight/volume begins to slide down an inclined surface and passes a predetermined distance) measurements were carried out on a home-made equipment (ROLTEST 9-11, VÚTCH-CHEMITEX Ltd., Žilina, Slovak Republic). Two different versions of the prototype were fabricated. Version 1 (v1) was equipped with two capacitive sensors, one to indicate beginning of the droplet movement, the other one to stop the movement of the inclined plate when the droplet reaches the end point of the predetermined distance.

**Table 1** Description of the samples

Sample No.	Manufacturer's designation	Material composition <sup>1</sup>	Type
1	66052-95915	76% cotton, 21% PA, 3% EL	3XDRY <sup>2</sup>
2	61826-65601	80% PA, 14% PES, 7% EL	NanoSphere <sup>3</sup>
3	66361-70916	67% cotton, 31% PA, 2% EL	NanoSphere <sup>3</sup>
4	78003-70522	100% cotton	NanoSphere <sup>3</sup>

<sup>1</sup>PA-polyamide, EL-elastan, PES-polyester; <sup>2</sup>face: hydrophobic, self-cleaning; back: hydrophilic; <sup>3</sup>both sides hydrophobic, face: self-cleaning

Version 2 (v2) was equipped with one optical sensor located at the end point of the droplet distance. The textile samples of the size approximately 2 x 15 cm were fixed on a plate mounted on a rotating shaft. The precision of the roll-off angle reading was 0.1°. Droplets of distilled water, volumes from 10 to 100 µl, were used to measure roll-off angles.

Textile samples with nanostructured surface and self-cleaning (lotus) effect, used for measurement of the roll-off angle, were purchased from the company Schöller Textil AG, Switzerland. Sample description and sample designation are given in Table 1. SEM images (FE-SEM LEO 1550), ILC Bratislava, Slovakia) of the textile sample surfaces are shown in Figure 1. All measurements were carried out on the face side of the textile samples.

### 3. RESULTS

The roll-off angles  $\alpha$  were measured on both versions of the roll-off angle prototype, v1 and v2, under identical conditions: the droplet volume  $V = 10, 20, 30, 40, 60, 80,$  and  $100 \mu\text{l}$ ; the distance passed by the droplet  $l = 40 \text{ mm}$ , the number of roll-off angle measurements  $n = 15$ . The plot of the roll-off angle arithmetic means ( $n = 15$ ) vs water droplet volumes as

well as 95 % confidence intervals are depicted in Figure 2. The correspondence between the measured  $\alpha$  values was studied by means of the linear correlation (relation  $y = k.x + q$ ). The correlation plots as well as correlation parameters (correlation coefficients  $r$ , slopes  $k$  and intercepts  $q$ ) are shown in Figure 3.

### 4. DISCUSSION

It can be noticed from SEM images of the textile samples (Figure 1) that a compact layer of a film with a number of clusters occurs on the sample surfaces which cause roughness of the surface and thus form a dual structure on the surface. The properties of the studied surfaces were also evaluated by experimental self-cleaning tests [14]. Their results demonstrated that the sample textile surfaces show properties of a lotus leaf, i.e., they are cleanable by pure water without presence of detergents and mechanical forces. Further, the roll-off measurements revealed that a water droplet rolls down the sample surfaces, roll-off angles for all samples varied from 10 to 20 degrees for a 60 µl water droplet. The commercial information about this product can be found elsewhere, e.g. in [12].

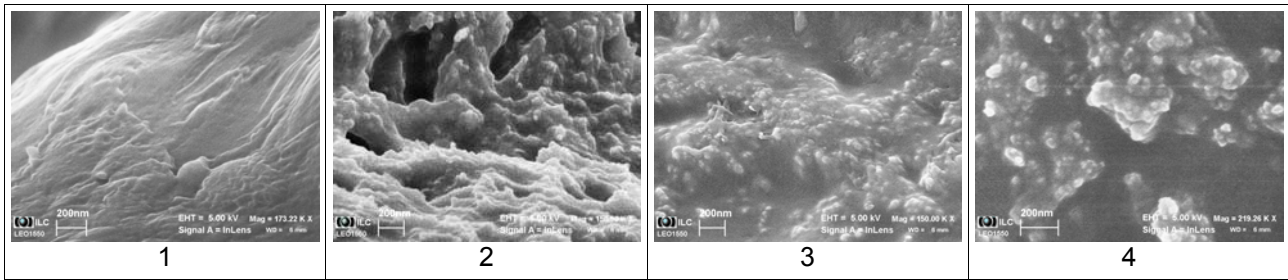


Figure 1 SEM images of textile sample surfaces with lotus effect

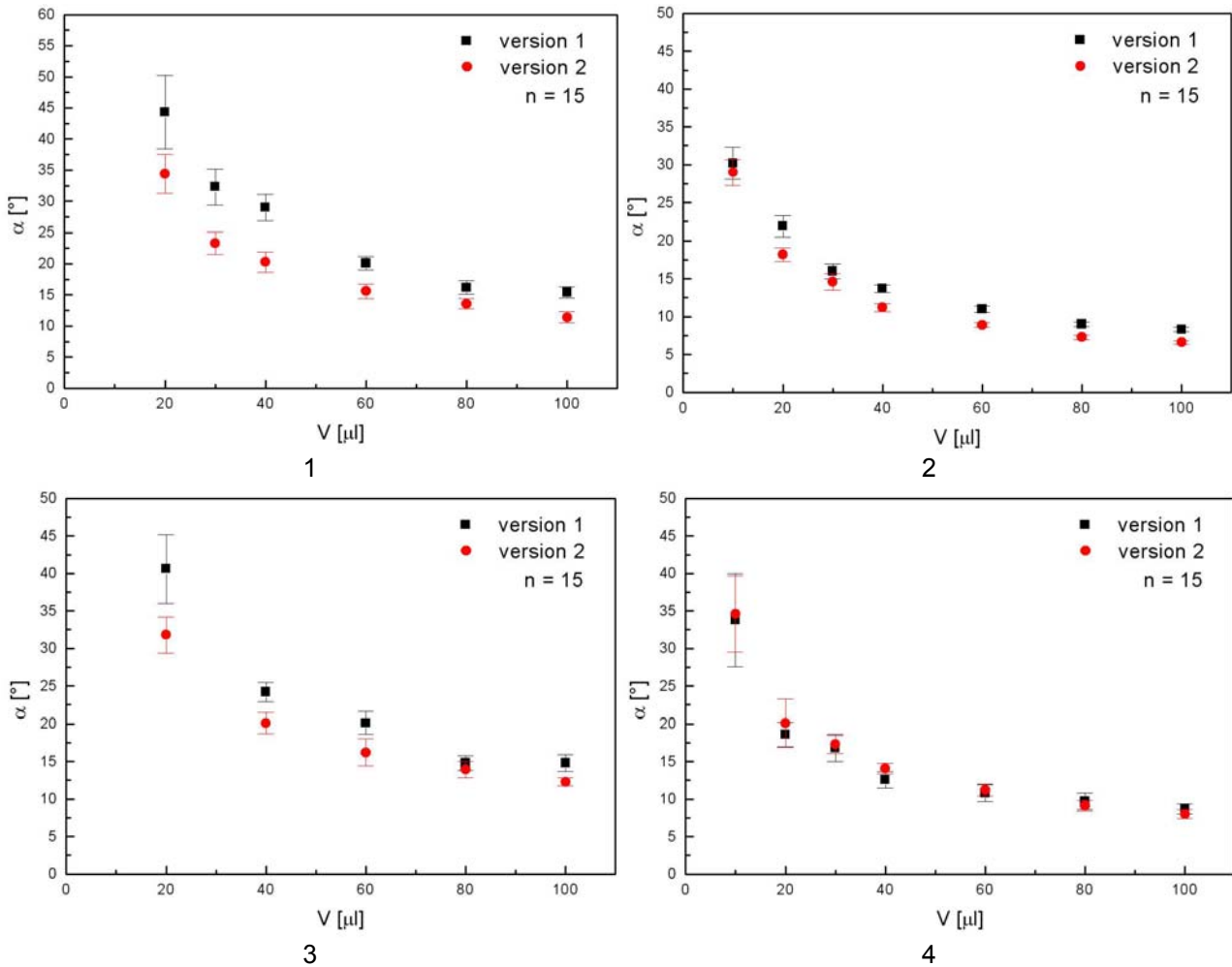


Figure 2 Plot of the roll-off angle arithmetic mean ( $n = 15$ ) vs. water droplet volume. Vertical lines designate 95 % confidence intervals

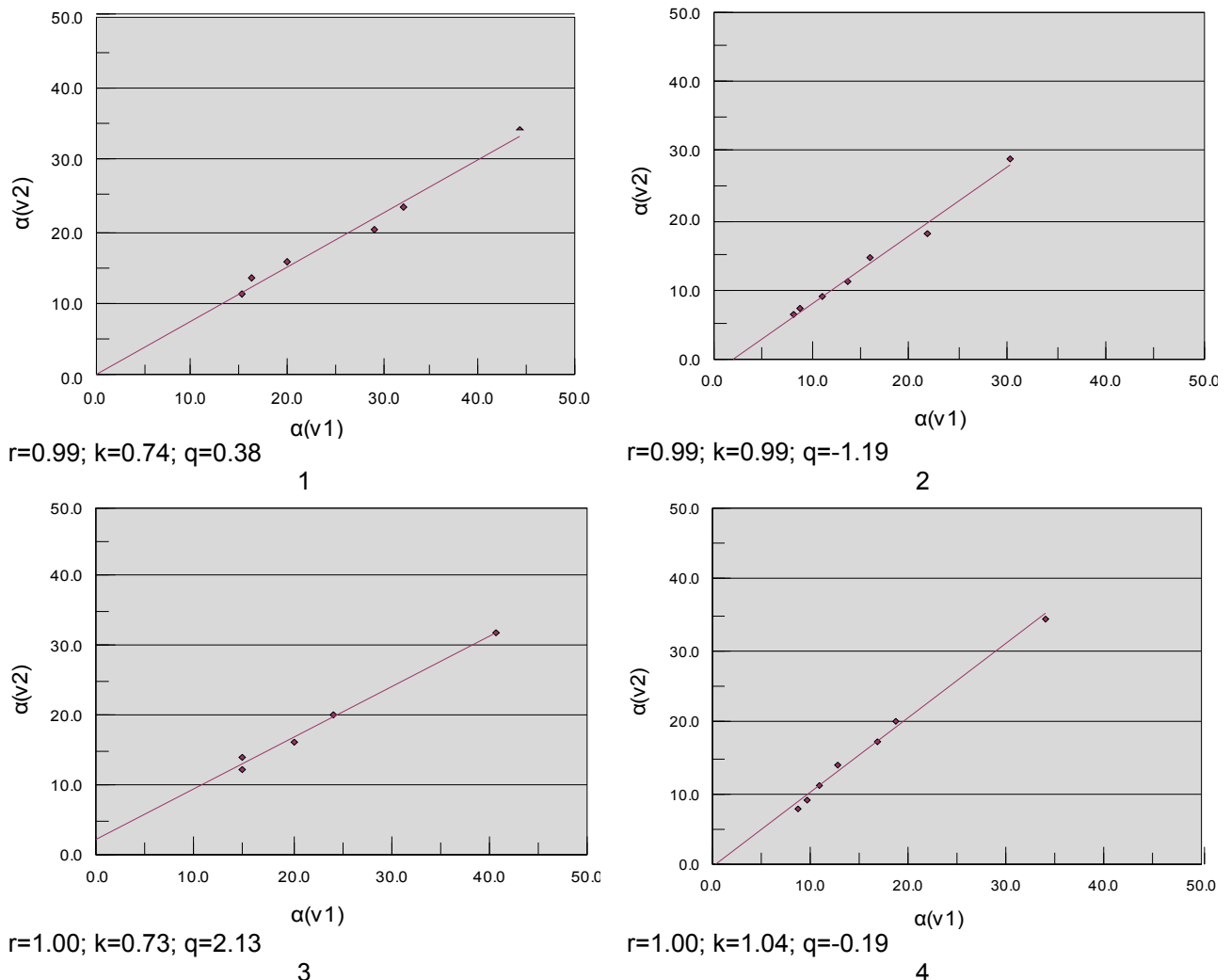
The results obtained from the roll-off angle measurements showed (Figure 2) that the measured values of the roll-off angles depend on the droplet volume; the smaller droplet mass/volume the higher roll-off angle, i.e., bigger droplets have lower resistance against flow down, as it can be assumed that the mass effect,  $m \cdot g \cdot \sin \alpha$ , dominates over the

surface tension effect causing the droplet on the fabric to roll down at a lower angle inclination [13].

The arithmetic means calculated from the roll-off angle values ( $n = 15$ ), obtained using both prototype versions v1 and v2, were not identical. Additionally, in several cases 95 % confidence intervals did not overlap either

(Figure 2). The best results were obtained for the sample 4, where all 95 % confidence intervals overlapped. Moreover, it should be noticed that the values obtained using prototype version v2 were generally lower than those measured using prototype version v1. The strong linear correlations (correlation coefficients  $\geq 0.98$ , see Figure 3) could also indicate a systematic error which could have one prototype version in comparison to the other one due to utilisation of the different sensors. Theoretically, the slopes of the correlation plots should be close to one. This was completely valid for the samples 2 and 4 (Figure 3). As the value of an intercept of the linear correlation should be equal to 0 in an ideal case, the best agreement of the measured roll-off angles was obtained for the

sample 4 as mentioned above. The comparable results were gained also for the sample 2. Less satisfactory results, most likely due to higher deviations in the intercept and slope values, were reached for the samples 1 and 3 (Figure 3). Moreover, the difference in the results might be related to the properties of the studied surfaces which could result from approximately twofold roll-off angle values of the samples 1 and 3 in comparison to the samples 2 and 4. This as well as the statements mentioned above could be confirmed by the fact that the roll-off angle measurements did not depend on the number of measurements; the values  $n = 10, 15$  and  $20$  were studied [15].



**Figure 3** Correlation between roll-off angles measured using version 1, v1 ( $\alpha(v1)$ ) and version 2, v2 ( $\alpha(v2)$ ),  $r$  – correlation coefficient,  $k$  – slope,  $q$  – intercept



As far as relative errors of the roll-off angle measurements are concerned, the relative errors for the 95 % confidence interval depended on the number of the roll-off angle measurements  $n$ ; as expected, the relative errors decreased with the number of measurements  $n$ . The relative errors were  $4 \div 11$  % and  $3.5 \div 11$  % for 60  $\mu$ l droplet ( $n = 15$ ) for version v1 and version v2, respectively. The relative errors were reduced by approximately  $1 \div 2$  % when the number of measurements was increased by 5 [15].

## 5. CONCLUSIONS

It can be concluded that the absolute values of the roll-off angles obtained using two versions of the roll-off angle equipment prototype, each equipped with the different type of the sensor – capacitive vs. optical, showed systematic differences in a half of the cases. The achieved relative errors did not actually differ for the individual prototype versions. Therefore, when working with various devices for measurement of the roll-off angle, it should be kept in mind that the values of the roll-off angles might depend on the used device as well as on the surface properties of the studied textile material.

**Acknowledgement:** *This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-99-002405. The authors would like to thank Milan Králik for encouraging the idea of the roll-off angle device manufacture as well as for invaluable discussions and worth advice during the development of the roll-off angle measurement methodology and Peter Deanko for his practical suggestions.*

## 6. REFERENCES

1. Patent No.US2006172641: Textile substrates having self-cleaning properties, 2006
2. Patent No.US2008214075: Finishings for textile Fibers and Fabrics to Give Hydrophobic Oleophobic and Self-Cleaning Surfaces, 2008
3. Patent No. JP2008163544. Textile surface, 2008
4. CHT: nanotechnological sol-gel process for textiles and coating of protective clothing, *Melliand English* 6, 2007, E88
5. Ch-H. Xue, Sh-T. Jia, J. Zhang, L-Q. Tian, H-Z. Chen, M. Wang: Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles, *Sci. Technol. Adv. Matters* 9(3), 2008, 035008
6. W. Barthlot, C. Neinhuis: Purity of the scared lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta* 202, 1997, 1-8
7. Y.T. Cheng, D.E. Rodak, C.A. Wong, C.A. Hayden: Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves, *Nanotechnology* 17, 2006, 1359-1362
8. L. Gao, T.J. McCarthy: The „Lotus Effect“ Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important, *Langmuir* 22, 2006, 2966-2967
9. M. Ma, R.M. Hill: Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 11, 2006, 193-202
10. L. Gao, T.J. McCarthy: Contact Angle Hysteresis Explained, *Langmuir* 22, 2006, 6234-6237
11. M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe: Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir* 16, 2000, 5754-5760. See also other Nakajima's and his co-workers' papers.
12. [http://www.nano-sphere.ch/uploads/media/NanoSphere\\_presentation\\_english.pdf](http://www.nano-sphere.ch/uploads/media/NanoSphere_presentation_english.pdf)
13. N. Islam, B. Voit: Barrier Fabrics For Medical Applications. *International Dyer* 189(9), 2004, 12-17
14. Š. Ninisová: Proposal of testing methods – self-cleaning ability and roll-off angle. Part 1. Technical Report No.853/07, VÚTCH-CHEMITEX, Ltd. Žilina, Slovakia (in Slovak), 2007
15. Š. Ninisová: Proposal of testing methods – self-cleaning ability and roll-off angle. Part 2. Technical Report No.870/08, VÚTCH-CHEMITEX, Ltd. Žilina, Slovakia (in Slovak), 2008

# MERANIE UHLA ROLOVANIA: POROVNANIE VERZIÍ PROTOTYPU

Translation of contribution

## Roll-off angle measurement: comparison of prototype versions

**Abstrakt:** Uhol rolovania je dôležitým kritériom pre hodnotenie dynamickej hydrofobicity tuhých povrchov. V tomto článku sú porovnávané dve verzie prototypu prístroja na meranie uhla rolovania vybavené odlišnými typmi snímačov (kapacitné vs. optické). Výsledky experimentov ukázali, že absolútne hodnoty uhlov rolovania pre skúmané verzie prototypu nie sú identické a pravdepodobne vykazujú systematické rozdiely. Dosiahnuté relatívne chyby sa pre jednotlivé prototypy prakticky neodlišujú.

**Kľúčové slová:** uhol rolovania, superhydrofóbny povrch, nanoštrukturalizovaný povrch, lotosový efekt

### 1. ÚVOD

Nanotechnológie sú v súčasnosti najrýchlejšie sa rozvíjajúcou technológiou a zasiahli rôzne priemyselné odvetvia, medzi inými aj textilný priemysel. V textilnom odvetví sa veľká pozornosť sústreďuje na vývoj superhydrofóbnych povrchov, resp. povrchov so samočistiacou schopnosťou [1-5]. Najznámejším príkladom hydrofóbneho samočistiaceho povrchu je lotosový list (*Nelumbo nucifera*). Pomocou elektrónovej mikroskopie sa zistilo, že na povrchu lotosového listu sa nachádzajú špeciálne štruktúry vzájomne vzdialené  $20 \div 40 \mu\text{m}$ , ktoré sú pokryté epikutikulárnymi voskovými kryštaloidmi [6]. Štúdie potvrdili, že táto kombinácia drsností v mikro a nanorozmeroch je dôležitá pre dosiahnutie vysokých hodnôt statických kontaktných uhlov,  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} > 150^\circ$  [7, 8]. Ukazuje sa však, že hodnotenie iba statickej hydrofobicity, ktorá je funkciou statického kontaktného uhla a podľa niektorých autorov i voľnej povrchovej energie [9], je neadekvátne pre hodnotenie dynamickej hydrofobicity potrebnej pre dosiahnutie samočistiaceho efektu. Na posudzovanie dynamickej hydrofobicity sa využívajú dva parametre, hysteréza kontaktného uhla [8, 10] a uhol rolovania [11]. V tomto článku sa zaoberáme porovnaním dvoch verzií prototypu prístroja na meranie uhla rolovania vyvinutých na našom pracovisku. Prístroje sú porovnané z hľadiska

dosahovaných hodnôt uhlov rolovania ako i relatívnych chýb.

### 2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na meranie uhla rolovania ( $\alpha$ ; uhol, pri ktorom sa kvapka určitého objemu, resp. hmotnosti začne pohybovať po naklonenej rovine a prejde určenú dráhu) sa použil prístroj ROLTEST 9-11 (VÚTCH – CHEMITEX, spol. s r.o. Žilina, SR) v dvoch vyhotoveniach: verzia 1 (v1) bola vybavená dvoma kapacitnými snímačmi, jeden na indikáciu začiatku pohybu kvapky, druhý na indikáciu ubehnutia kvapky určenej dráhy a verzia 2 (v2) jedným optickým snímačom. Vzorka textílie o rozmeroch cca  $2 \times 15 \text{ cm}$  sa uchytila na plošinu upevnenú na otočnom hriadeľi. Presnosť odčítania uhla rolovania je  $0,1^\circ$ . Na meranie uhla rolovania sa použili kvapky destilovanej vody s objemom  $10 \div 100 \mu\text{l}$ . Vzorky textílií s nanopovrchom a samočistiacim (lotosovým) efektom použité na meranie uhla rolovania boli zakúpené od firmy Schöller Textil AG, Švajčiarsko. Popis a označenie vzoriek sú uvedené v Tab.1, SEM snímky (FE-SEM LEO 1550, ILC Bratislava, SR) povrchov vzoriek sú na Obr.1. Všetky merania boli prevádzkané na lícovej strane textilných vzoriek.

**Tab.1** Označenie vzoriek textílií

Číslo vzorky	Označenie podľa výrobcu	Materiálové zloženie <sup>1</sup>	Typ úpravy
1	66052-95915	76% ba, 21% PA, 3% EL	3XDRY <sup>2</sup>
2	61826-65601	80% PA, 14% PES, 7% EL	NanoSphere <sup>3</sup>
3	66361-70916	67% ba, 31% PA, 2% EL	NanoSphere <sup>3</sup>
4	78003-70522	100% ba	NanoSphere <sup>3</sup>

<sup>1</sup>PA-polyamid, EL-elastán, PES-polyester; <sup>2</sup>líc: hydrofóbná samočistiaca, rub: hydrofilná; <sup>3</sup>obidve strany hydrofóbné, líc: samočistiaca

### 3. VÝSLEDKY

Merania uhla rolovania  $\alpha$  boli vykonané na obidvoch verziách prototypu v1 a v2 za identických podmienok: veľkosť kvapky  $V = 10, 20, 30, 40, 60, 80$  a  $100 \mu\text{l}$ ; dráha, ktorú prešla kvapka  $l = 40 \text{ mm}$ , počet opakovaní merania uhla rolovania  $n = 15$ . Závislosť uhla rolovania (aritmetických priemerov z 15 meraní) od veľkosti kvapiek ako i 95 % intervaly spoľahlivosti pre jednotlivé vzorky sú znázornené na Obr.2. Zhoda medzi nameranými hodnotami  $\alpha$  sa študovala pomocou korelácie (závislosť  $y = k \cdot x + q$ ) medzi nameranými uhlami rolovania. Korelačné závislosti ako i hodnoty parametrov korelačných závislostí (korelačné koeficienty  $r$ , smernice  $k$  a úseky  $q$ ) sú znázornené na Obr.3.

### 4. DISKUSIA

Zo SEM snímok povrchu vzoriek (Obr.1) možno konštatovať, že na povrchu vzoriek sa nachádza kompaktná vrstva filmu s množstvom klastrov, ktoré zapríčiňujú drsnosť povrchu, a tak dávajú povrchu duálnu štruktúru. Vlastnosti povrchu s duálnou štruktúrou boli overené aj experimentálnymi skúškami (nie sú predmetom tohto článku) [14], z výsledkov ktorých vyplynulo, že povrch vykazuje vlastnosti lotosového listu, t.j. má schopnosť čistiť sa len čistou vodou bez prítomnosti detergentov a mechanických síl. Kvapka vody po povrchu vzoriek roluje, uhol rolovania sa pre všetky uvedené vzorky pohybuje v rozsahu  $10 \div 20^\circ$  pre  $60 \mu\text{l}$  kvapku. Viac informácií o tomto produkte možno nájsť napr. v [12].

Z dosiahnutých výsledkov merania uhla rolovania vyplýva (Obr.2), že namerané hodnoty uhlov rolovania závisia od objemu kvapky, so zmenšujúcou sa hmotnosťou kvapky (resp. objemom kvapky) sa uhol rolovania zväčšuje. Väčšie kvapky majú väčší odpor voči pohybu, na základe čoho možno predpokladať, že pri rolovaní kvapky dominuje efekt hmotnosti ( $m \cdot g \cdot \sin \alpha$ ) nad efektom povrchového napätia, a tým kvapky rolujú pri menších uhloch.

Aritmetické priemery uhlov rolovania ( $n = 15$ ) získané na verzii 1 a 2 nie sú identické a vo viacerých prípadoch nedošlo ani k prekryvu 95 % intervalov spoľahlivosti (Obr.2). Najlepšie výsledky sa dosiahli pre vzorku 4, kde sa pokrývajú všetky 95 % intervaly spoľahlivosti. Ďalej treba konštatovať, že hodnoty získané na prototypu v2 sú spravidla nižšie ako hodnoty získané pomocou prototypu v1. Silné korelačné závislosti (korelačné koeficienty v rozsahu  $0.98 \div 1.00$ , obr.3) tiež môžu poukazovať na systematickú chybu, ktorú môže mať jedna verzia prototypu voči druhému v dôsledku použitia iných snímačov. Vychádzajúc z teoretických poznatkov, hodnoty smerníc korelačných závislostí sa majú blížiť k hodnote 1. Toto veľmi dobre platí pre vzorky 2 a 4 (Obr.3). Keďže v ideálnom prípade má byť hodnota úseku sledovanej závislosti rovná 0, najlepšia zhoda v nameraných hodnotách uhlov rolovania, ako už bolo spomenuté vyššie, sa dosiahla pre vzorku 4. Porovnateľne dobre obstála i vzorka 2. Najmenej uspokojivé výsledky sa dosiahli pre vzorky 1 a 3 (Obr.3). Táto rozdielnosť vo výsledkoch môže súvisieť s vlastnosťami

študovaných povrchov, čo by vyplývalo z približne dvakrát väčších hodnôt uhla rolovania vzoriek 1 a 3 v porovnaní so vzorkami 2 a 4. Toto ako aj vyššie uvedené tvrdenia by mohli súvisieť i so skutočnosťou, že dosiahnuté výsledky merania uhla rolovania v podstate nezávisia od počtu meraní  $n$ , pričom sa sledovali hodnoty  $n = 10, 15$  a  $20$  [15].

Čo sa týka relatívnych chýb merania uhla rolovania (výsledky nie sú ukázané), relatívne chyby pre 95% interval spoľahlivosti závisia od počtu meraní uhla rolovania  $n$ ; relatívna chyba merania s počtom meraní  $n$  klesá. Pre  $n = 15$  sa pri použití prototypu v1 dosiahli relatívne chyby v rozmedzí  $4 \div 11^\circ$ , pre prototyp v2 v rozmedzí  $3,5 \div 11^\circ$  pre  $60 \mu\text{l}$  kvapku. Pri zvýšení počtu meraní o päť sa relatívna chyba zníži približne o  $1 \div 2^\circ$  [15].

## 5. ZÁVER

Záverom možno konštatovať, že absolútne

**Obr.1** SEM snímky povrchov textilných vzoriek s lotosovým efektom.

**Obr.2** Závislosť aritmetického priemeru uhla rolovania ( $n = 15$ ) od objemu kvapky destilovanej vody. Zvislými čiarami sú znázornené 95 % intervaly spoľahlivosti.

**Obr.3** Korelačné závislosti medzi hodnotami uhlov rolovania nameraných pomocou prototypu v1 ( $\alpha(v1)$ ) a prototypu v2 ( $\alpha(v2)$ ),  $r$  – korelačný koeficient,  $k$  -smernica,  $q$  – úsek.

hodnoty uhlov rolovania pre skúmané verzie prototypu vybavené rozličnými typmi snímačov (kapacitné vs. optické) vykazujú v polovici prípadov systematické rozdiely. Dosiahnuté relatívne chyby sa pre jednotlivé verzie prototypu prakticky neodlišujú. Pri práci s rozdielnymi prístrojmi na meranie uhla rolovania treba mať preto na pamäti, že hodnoty uhlov rolovania môžu byť funkciou použitého prístroja ako i vlastností povrchu študovaného materiálu.

**Podakovanie:** Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu vedy a výskumu SR, zmluva č. APVV-99-002405. Autori chcú poďakovať Ing. Milanovi Králikovi, CSc. za prvý podnet na výrobu prístroja na meranie uhla rolovania ako i za hodnotné diskusie a cenné rady pri vývoji metódy na meranie uhla rolovania a Ing. Petrovi Deankovi za praktické pripomienky.

# MEDZILABORATÓRNE POROVNANIA AKO NÁSTROJ ZABEZPEČENIA KVALITY VÝSLEDKOV PRI HODNOTENÍ TEXTÍLIÍ V LABORATÓRIU ANALYTIKY A ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. ŽILINA

B. Antošíková, B. Krabáč

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o. Žilina, Rybníky 954, 011 068 Žilina, SK  
e-mail: chemitex@nextra.sk

**Abstrakt:** Cieľom tohto článku je uviesť vybrané výsledky medzilaboratórných porovnaní ako nástroja na sústavné zlepšovanie systému manažérstva kvality a získanie dôvery a spokojnosti zákazníkov. Medzilaboratórne porovnania poskytujú silný nástroj pre budovanie, udržiavanie, zdokonaľovanie systému manažérstva kvality. Výsledky sú silnou podporou procesu validácie metód, najmä jej časti testovanie spôsobilosti. Slúžia ako nutná, nie však postačujúca podmienka pre proces akreditácie vykonávaný rôznymi inštitúciami. V článku je popísaný zaužívaný prístup k medzilaboratórnym porovnaniam v laboratóriu analytiky a životného prostredia vo VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o. Žilina.

**Kľúčové slová:** medzilaboratórne porovnania, akreditácia, validácia metód, skúšky spôsobilosti

## 1. Medzilaboratórne porovnania ako nástroj zabezpečenia kvality výsledkov

Medzilaboratórne porovnanie (interlaboratory comparison) je definované podľa ISO/IEC Guide 2 nasledovne: organizácia, vykonanie a vyhodnotenie skúšok rovnakých alebo podobných predmetov alebo materiálov dvoma alebo viacerými laboratóriami podľa vopred stanovených podmienok.

Medzilaboratórne porovnania a medzilaboratórne skúšky spôsobilosti sú v súčasnosti pokladané za jeden zo silných nástrojov, ktoré akreditačné orgány využívajú ako nezávislý externý nástroj pri posudzovaní kvality výkonu činnosti skúšobných laboratórií. Laboratóriá ich využívajú s cieľom potvrdiť si účinnosť vlastného systému zabezpečenia a interného riadenia kvality, preukazovať vzájomnú porovnateľnosť a svoju spôsobilosť v oblasti, v ktorej pôsobia, a to nielen voči akreditačným orgánom, ale najmä zákazníkom.

Na druhej strane, aby výsledky medzilaboratórných porovnaní mohli byť využité na účely akreditácie, alebo aby boli

relevantné na kontrolu účinnosti systémov zabezpečenia kvality v laboratóriách, musia byť starostlivo a kvalifikovane plánované, pripravované, organizované, vyhodnotené, interpretované a dokumentované.

Skúšanie spôsobilosti (proficiency testing) je využitie medzilaboratórneho porovnania na zistenie schopnosti laboratória vykonávať určitú skúšku.

Medzilaboratórne skúšanie spôsobilosti je zistenie výkonnosti jednotlivého laboratória, alebo preverenia splnenia kritérií pre špecifické skúšky alebo ciele a monitorovania súladu a porovnateľnosti výsledkov laboratórií zúčastnených v testoch.

[1] Skúšanie spôsobilosti je popísané vo viacerých kapitolách normy EN ISO/IEC 17025 [2].

V kapitole „Preskúmanie dopytu, ponúk a zmlúv“ sa uvádza, že laboratórium musí vytvoriť a udržiavať postupy pre skúšanie spôsobilosti. Tieto postupy by mali zaistiť skutočnosť, že laboratórium je schopné realizovať požiadavky zákazníka. Týka sa to fyzických, ľudských aj informačných zdrojov. V praxi preskúmanie spôsobilosti môže zahŕňať práve výsledky z už absolvovaných medzilaboratórných porovnaní.

V kapitole „Preventívne opatrenie“ je uvedené, že je potrebné identifikovať potrebné zlepšenia a potenciálne zdroje nezhôd v oblasti systému kvality ako i v oblasti odbornej. Tento postup by mal zahrnúť analýzu údajov vrátane analýzy trendov a rizík a výsledkov skúšania spôsobilosti.

V kapitole „Validácia metód“ je uvedené, že práve výsledky medzilaboratórných porovnaní sú jedným zo spôsobov validácie vedľa napr. použitia referenčných materiálov, porovnaní s inými metódami alebo systematického posudzovania faktorov ovplyvňujúcich výsledok.

Medzilaboratórne porovnania podľa normy ISO 5725[3] v typickom prípade poskytujú odhad smerodajnej odchýlky opakovateľnosti  $s_r$  a smerodajnej odchýlky reprodukovateľnosti  $s_R$ . Aplikácia týchto údajov na hodnotenie neistoty je popísaná v norme ISO TS 21748 [4].

V kapitole „Nadväznosť meraní“ sa uvádza, že tam, kde nadväznosť na jednotky SI nie je možná, možno využiť účasť v programoch medzilaboratórných porovnaní.

## 2. Výsledky účasti laboratória analytiky a životného prostredia VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. Žilina v medzilaboratórných porovnaníach.

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o. Žilina je od roku 1999 kooptovaným členom medzinárodného združenia ŐKO-TEX pre textilnú humánnu ekológiu so sídlom v Zürichu. Skúšobné laboratória plnia dôležitú úlohu pri hodnotení zdravotnej bezpečnosti textilných a odevných materiálov, vlákien a priadzí, nití a rôznych textilných a netextilných súčastí a doplnkov, ako sú stuhy, zipsy, gombíky a iné. Podstatou analýz a hodnotenia je identifikácia škodlivých a toxických látok v skúšaných materiáloch, ktoré by mohli akýmkoľvek spôsobom ohroziť zdravie človeka.

Na základe výsledkov skúšok sú pre jednotlivé materiály vystavované medzinárodné certifikáty ŐKO-TEX, ktoré

potvrdzujú ich bezpečnosť a zdravotnú neškodnosť. Aj z tohto dôvodu je profesná spôsobilosť, technická spoľahlivosť a dôvera v objektívnosť nameraných výsledkov dôležitá.

Schopnosť akreditovaných skúšobných laboratórií VÚTCH-CHEMITEX, spol.s r.o. dosahovať porovnateľné experimentálne výsledky je systematicky každý rok preverovaná sekretariátom združenia ŐKO-TEX, ktorý organizuje medzinárodné skúšky spôsobilosti s aktívnou účasťou všetkých členov združenia.

V priebehu roka 2008 sa akreditované skúšobné laboratórium analytiky a životného prostredia zúčastnilo 20-tich medzilaboratórných porovnaní, v ktorých bolo preverených 18 parametrov, niektoré opakovane, resp. vo viacerých maticiach. Bola preverená spôsobilosť laboratória vykonávať nasledovné skúšky:

- prítomnosť arylamínov – obsah benzidínu, 4-aminoazobenzénu
- obsah organocínových zlúčením v textíliách – dibutylcín (DBT)
- obsah chlórorganických prenášačov – 1,1,1,-trichlórtoluénu
- pH vodného výluhu textílií
- obsah extrahovateľných kovov v textíliách – olovo, kadmium, kobalt, chróm
- obsah ortofenylfenolu (OPP) v koži
- obsah tetrachlórfenolu (TeCP)
- obsah voľného a hydrolyzovateľného formaldehydu v textíliách
- obsah šesťmocného chrómu
- pach
- obsah pesticídov – aldrin
- obsah ftalátov – benzylbutylftalát (BBP), di(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP), diisodecyl ftalát, (DIDP) v polyvinylchloride

Výsledky skúšok z jednotlivých laboratórií boli vyhodnotené Združením ŐKO-TEX, pričom ako akceptovateľné výsledky boli uznané len tie, ktoré sa líšili od priemernej hodnoty o menej ako  $\pm 1,5$  násobok smerodajnej odchýlky.

V prípade zistenia neuspokojivého výsledku nachádzajúceho sa mimo hraníc

akceptovateľnosti, bola vykonaná analýza príčin a následne vykonané nápravné a preventívne opatrenia s cieľom zabrániť opakovaniu nehody a zabezpečiť tak dôveryhodnosť výsledkov meraní.

Výsledky účasti laboratória analytiky a životného prostredia z VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. sú uvedené v Záverečných správach k jednotlivým medzilaboratórnym skúškam spôsobilosti – vyhodnotenie medzilaboratórných skúšok spôsobilosti [5]

Na obrázkoch 1-6 sú uvedené výsledky dosiahnuté u jednotlivých účastníkov medzilaboratórných skúšok spôsobilosti.

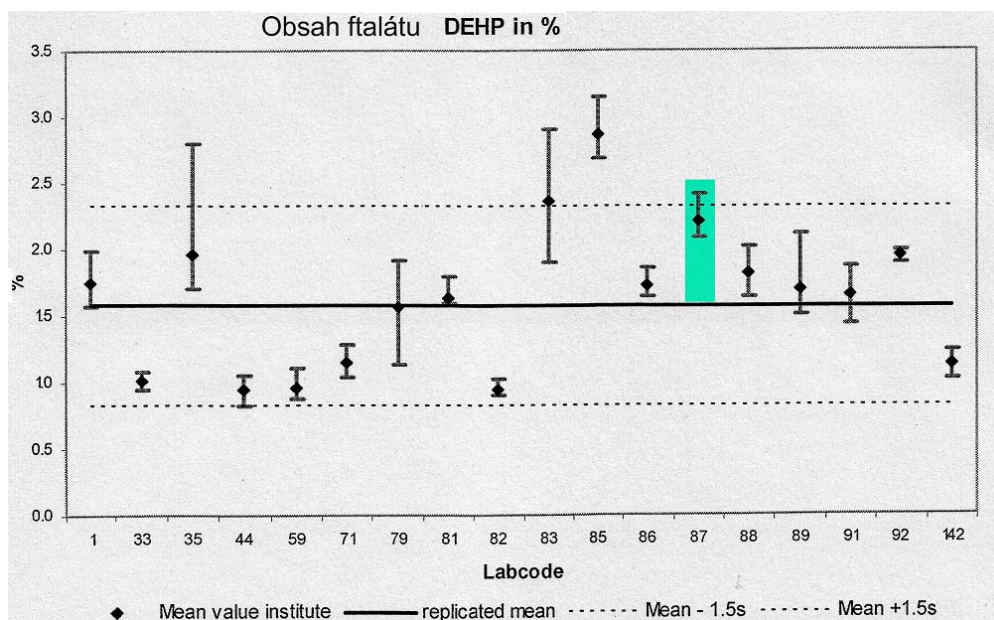
Výsledky hodnotenia jednotlivých preverovaných parametrov laboratória analytiky pracovného a životného prostredia VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o. Žilina sú uvedené pod číselným kódom 87.

Účasť laboratória na medzilaboratórných porovnaníach poskytuje objektívny dôkaz o úrovni spoľahlivosti analýz v porovnaní s

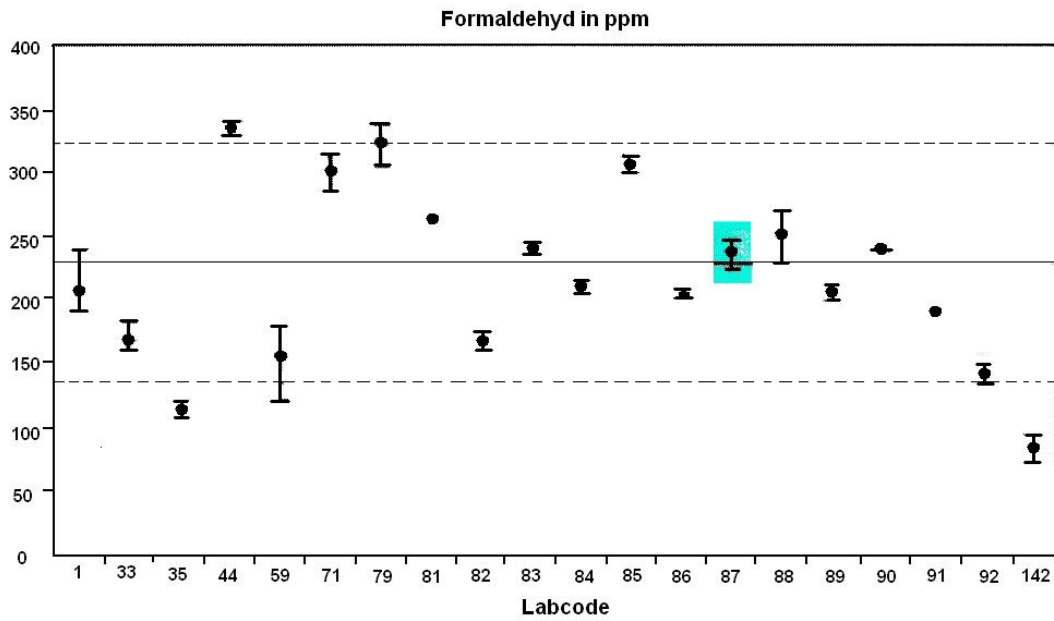
inými účastníkmi. Zavedením účinných prvkov manažérstva kvality v rámci laboratória analytiky a životného prostredia sú dosahované stále lepšie výsledky.

Je to dokumentované aj v grafickom vyhodnotení účasti laboratória v medzilaboratórných porovnaníach, kde sú zahrnuté výsledky špeciálnej organickej analýzy – úspešné stanovenie obsahu ftalátov (Obr. 1), organocínových zlúčenín (Obr.3), arylamínov (Obr. 4), kolorimetrické skúšky – úspešné stanovenie obsahu formaldehydu (Obr. 2), ako aj senzorické skúšky – úspešné stanovenie pachu koberca (Obr. 5).

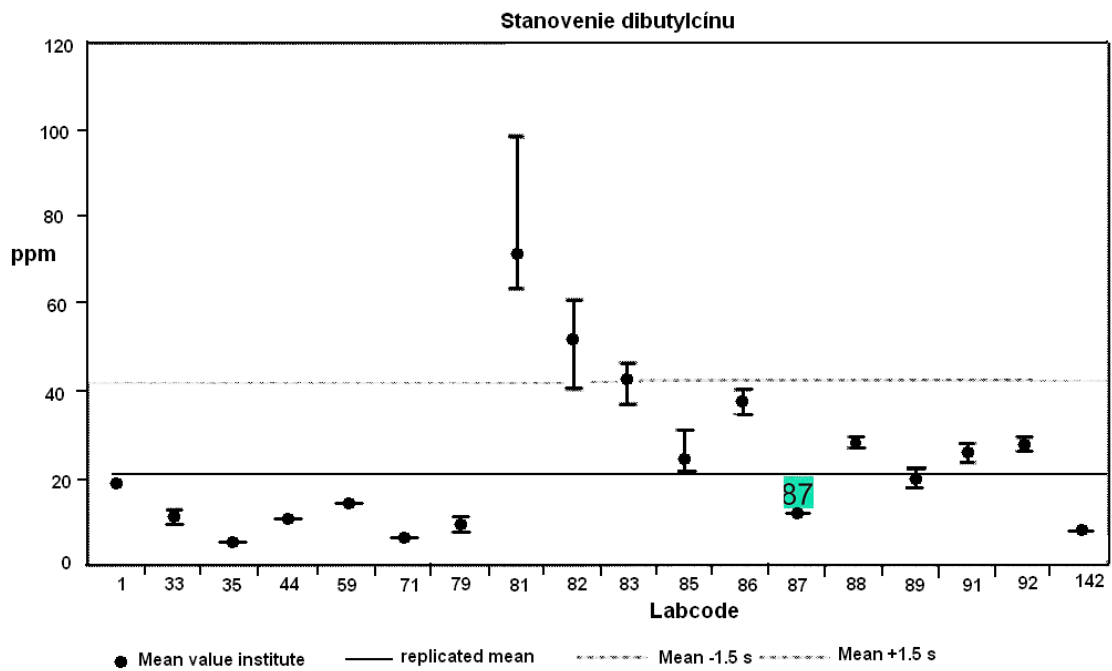
Priemerná hodnota stanovenia rôznych analytov v jednotlivých laboratóriách po vylúčení odľahlých hodnôt je na grafoch znázornená plnou čiarou. Čiarkované čiary vymedzujú interval akceptovaných výsledkov.



**Obr. 1** Výsledky stanovenia obsahu DEHP [%hm.] v 100% polyvinylchloride, farba béžová s oranžovo-sivou potlačou

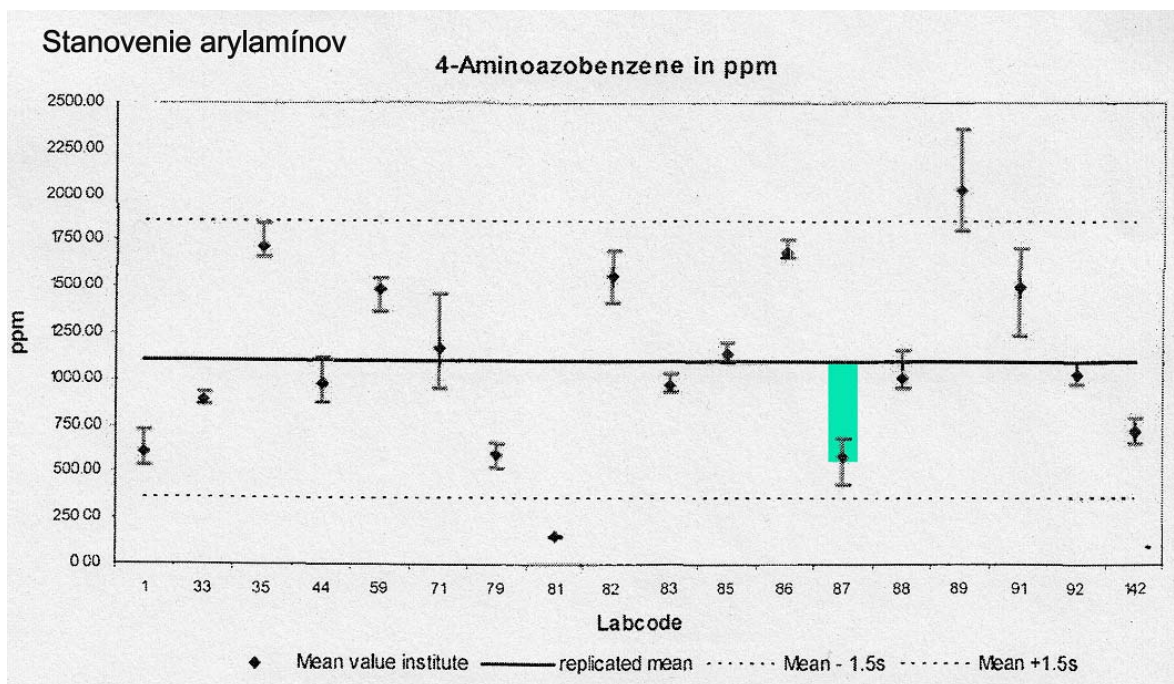


**Obr. 2** Výsledky stanovenia obsahu voľného formaldehydu [ppm] v tkanine bavlna/polyamid, farba žltá

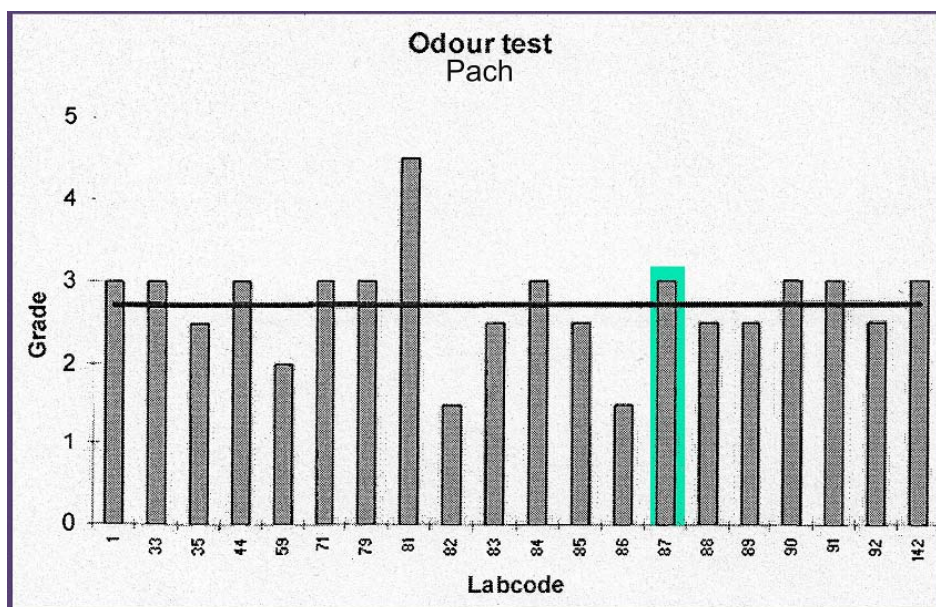


**Obr. 3** Výsledky stanovenia obsahu dibutylcínu [ppm] v laminovanej pene, farba biela





Obr. 4 Výsledky stanovenia obsahu 4-aminoazobenzén [ppm] v úplete, 100% polyester



Obr. 5 Výsledky stanovenia pachu koberca, 100% polypropylén, farba modrá

V roku 2008 dosiahlo akreditované laboratórium analytiky a životného prostredia 92 % úspešnosť, to znamená, že z 37 vykonaných analýz v rámci medzilaboratórných porovnaní bolo 34 stanovení s akceptovanou správnosťou.

Laboratórium analytiky a životného prostredia svojou účasťou v medzilaboratórných porovnaní a skúškach spôsobilosti na medzinárodnej úrovni potvrdzuje schopnosť poskytovať medzinárodne uznávané výsledky a plniť akreditačné kritériá v zmysle

EN ISO/IEC 17025 [2] , ktoré prispievajú k zvyšovaniu dôvery zo strany zákazníka.

### 3. Literatúra

1. Garaj a kol.: Eurachem Slovakia, Cesty zvýšenia kvality skúšobníckej činnosti. Bratislava, 2006
2. EN ISO/IEC 17025:2004 Všeobecné požiadavky na kompetentnosť skúšobných a kalibračných laboratórií
3. ISO 5725, časti 1-6:2001 Presnosť (správnosť a zhodnosť) metód a výsledkov merania.
4. ISO TS 21748:2004 Návod na používanie odhadov opakovateľnosti, reprodukovateľnosti a správnosti v odhadovaní neistoty merania.
5. ÓKO-TEX Zürich, Záverečné správy z vyhodnotenia medzilaboratórnych porovnaní v roku 2008

## INTERLABORATORY COMPARISONS AS A TOOL FOR QUALITY ASSURANCE OF RESULTS AT EVALUATION OF TEXTILE MATERIALS IN ANALYTICAL AND ENVIRONMENT LABORATORY VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. ŽILINA

Preklad príspevku

### Medzilaboratórne porovnania ako nástroj zabezpečenia kvality výsledkov pri hodnotení textílií v laboratóriu analytiky a životného prostredia VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. Žilina

**Abstract:** The aim of this article is to present some results of the interlaboratory comparisons as a tool for sustainable improvement of quality system management and customer's contentment. Interlaboratory comparisons provide a powerful tool for building keeping sustainable, and developing quality system management. They constitute strong support of validation process especially its part proficiency testing. They serve as necessary but not sufficient condition for process of accreditation according performing by various institutes. In our article we tried to appreciate its influence on accreditation process and also to present the utilization interlaboratory comparisons in keeping full functional quality system management and customer's contentment in the analytical and environmental laboratories in VUTCH-CHEMITEX Ltd. Žilina.

**Key words:** Interlaboratory comparisons, accreditation, validation, proficiency testing

## MEDZILABORATÓRNE POROVNÁVACIE MERANIA V OBLASTI HODNOTENIA STÁLOFAREBNOSTI TEXTÍLIÍ

M. Húšťavová

VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovenská Republika

**Abstrakt:** Príspevok stručnou formou popisuje organizáciu a význam účasti v medzilaboratórnych skúškach na medzinárodnej úrovni. Uvedené a popisované sú výsledky hodnotenia stálofarebnosti textilných materiálov podľa medzinárodných noriem.

**Abstract:** The presentation describes shortly organization and significance of participation in the interlaboratory round tests on the international level. Results obtained on evaluation of colour fastness of textile materials according to the international standards are mentioned as well.

Vstupom SR do EÚ nastal voľnejší pohyb tovaru. Znížil sa počet výrobkov podliehajúcich povinnému vyhlasovaniu o zhode a bola zrušená povinná certifikácia textilných a odevných výrobkov uplatňovaná v rámci SR v rokoch 1997-2004. Na európskom trhu sa čoraz viac objavujú textilné a odevné výrobky z tretích krajín. Nižšia cena týchto výrobkov je však často spojená aj s nízkou kvalitou a nižšou úrovňou zdravotnej nezávadnosti.

Certifikácia je jeden zo spôsobov, ako preukázať spotrebiteľovi, že výrobcovi záleží na kvalite ponúkaného tovaru, ale v mnohých prípadoch je považovaná len za zvýšenie nákladov a zníženie zisku. Takýto pohľad však možno považovať za krátkozraký, lebo vďaka možnosti preukazovania kvality a zdravotnej nezávadnosti tovaru, dochádza aj k zvýšeniu exportuschopnosti tovaru. Každý výrobca a dovozca je zároveň aj spotrebiteľom, preto by malo byť aj v jeho záujme, aby na trhu neboli výrobky s prekročenými limitmi pre niektoré sledované parametre, ktoré môžu byť príčinou zdravotných problémov (alergických reakcií).

Kvalita a bezpečnosť výrobkov môže byť deklarovaná rôznymi ekoznačkami (napr. európsky kvet, biela labuť, Óko-Tex Standard). Akreditované skúšobné laboratóriá SKTC-119 pri VÚTCH-CHEMITEX sú od roku 1999 členom Medzinárodného združenia pre výskum a skúšanie v oblasti textilnej humánnej

ekológie Óko-Tex. V rámci svojej činnosti na výrobkoch s týmto označením hodnotia obsah rôznych škodlivých látok a stálofarebnosť textílií.

Medzi škodlivé látky, ktoré sa v textíliách hodnotia, patria: formaldehyd, ťažké kovy, pesticídy, arylamíny, chlórované uhľovodíky, organocínové zlúčeniny a ftaláty. Tieto chemické látky môžu obsahovať vstupné suroviny, mohli byť použité v textilnom priemysle pri procesoch farbenia alebo ako ochrana proti plesniam pri skladovaní a preprave (napr. pentachlórphenol).

Nadlimitný obsah škodlivých látok spotrebiteľ nie je schopný posúdiť, ale nevyhovujúca stálofarebnosť textílií (odolnosť vyfarbenia textílie proti rôznym vplyvom) je dobre známa aj bežnému spotrebiteľovi a býva častým dôvodom reklamácií. Hodnotí sa stálofarebnosť textílií vo vode, v pote, v otere, na svetle, pri praní, pri chemickom čistení, odolnosť vyfarbenia textilných a odevných výrobkov určených deťom voči slinám a potu, a ďalšie.

Pri uvedenom širokom rozsahu skúšok textilných a odevných výrobkov je veľmi dôležité, aby všetky skúšky boli vykonávané odborne a správne a nemohlo dôjsť k poškodeniu výrobcu či dovozcu uvedením falošne pozitívneho výsledku a taktiež ani k poškodeniu spotrebiteľa uvedením nevyhovujúceho výrobku na trh. Jedným z nástrojov na splnenie uvedených požiadaviek je aj účasť akreditovaných

skúšobných laboratórií v medzilaboratórnych porovnávacích skúškach.

Medzilaboratórne porovnávacie skúšky slúžia na externé preverenie kvality práce, na potvrdenie spôsobilosti laboratórií vykonávať určité skúšky a na možnosť porovnania s výsledkami iných laboratórií, prípadne aj na zistenie systematickej chyby analýzy. MPS sú najobjektívnejšou formou overovania a porovnávania odbornej spôsobilosti skúšobných laboratórií na národnej aj medzinárodnej úrovni.

Akreditované skúšobné laboratóriá SKTC-119 pri VÚTCH-CHEMITEX sa od roku 1999 pravidelne zúčastňujú aj medzilaboratórnych porovnávacích skúšok, ktorých organizátorom je Schweizer Textilprüfinstitut Testex v Zürichu. Porovnávacie skúšky zamerané na hodnotenie stálofarebnosti textílií sa organizujú najmenej 3 krát za rok.

Podmienkou účasti laboratória na týchto MPS je členstvo v Medzinárodnom združení pre výskum a skúšanie v oblasti textilnej humánnej ekológie Ōko-Tex. V súčasnej dobe dosahuje počet účastníkov v týchto medzilaboratórnych porovnávacích meraniach 80. Skúšajú sa textilné vzorky, pri ktorých správna hodnota posudzovaného parametra nie je známa a vyhodnotenie je spracované na základe výsledkov zo všetkých laboratórií. V záverečnom vyhodnotení sú označené laboratória, ktorých výsledky majú odchýlku >1 stupeň a nie sú zahrnuté do štatistického vyhodnotenia. Účastníci používajú rovnaké skúšobné metódy a postupy, čo je jednou z podmienok správneho vyhodnotenia nameraných výsledkov. Tieto postupy sú označené ako Ōko-Tex Standard 200. Viaceré z nich sa stali základom medzinárodných (ISO) noriem, resp. európskych noriem (EN).

Pretože zatiaľ neexistujú textilné referenčné materiály so známymi hodnotami posudzovaných parametrov (na rozdiel od niektorých analytických metód, napr. pre oblasť životného prostredia, pre ktoré sú už referenčné materiály dostupné), sú práve MPS v tejto oblasti spôsobom ako môžu

príslušné laboratória potvrdiť správnosť výsledkov vlastných skúšok.

V roku 2008 sa akreditované laboratória VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., zúčastnili 5 MPS orientovaných na hodnotenie stálofarebnosti textílií. Všetkých 5 MPS bolo organizovaných v rámci združenia Ōko-Tex. Bolo preverených celkom 28 parametrov pri skúškach:

- stálofarebnosť v praní podľa normy ISO105-C06
- stálofarebnosť v potoch podľa normy ISO 105-E04
- stálofarebnosť vo vode podľa normy ISO 105-E01
- stálofarebnosť pri oteroch podľa normy ISO 105-X12
- stálofarebnosť v chemickom čistení podľa normy ISO 105-D01
- stálofarebnosť na svetle podľa normy ISO 105-B02
- stálofarebnosť v pote a slinách podľa postupu Ōko-Tex Standard 200

Hodnotila sa zmena odtieňa a zapustenia na dodaných vzorkách podľa sivej stupnice, stálofarebnosť na svetle - zmena odtieňa podľa modrej stupnice.

Na obr. 1 a 2 sú uvedené výsledky skúšok stálofarebnosti textílií v chemickom čistení a stálofarebnosti v alkalickom pote jednotlivých účastníkov MPS. Výsledky laboratória z VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. sú označené kódom laboratória 87.

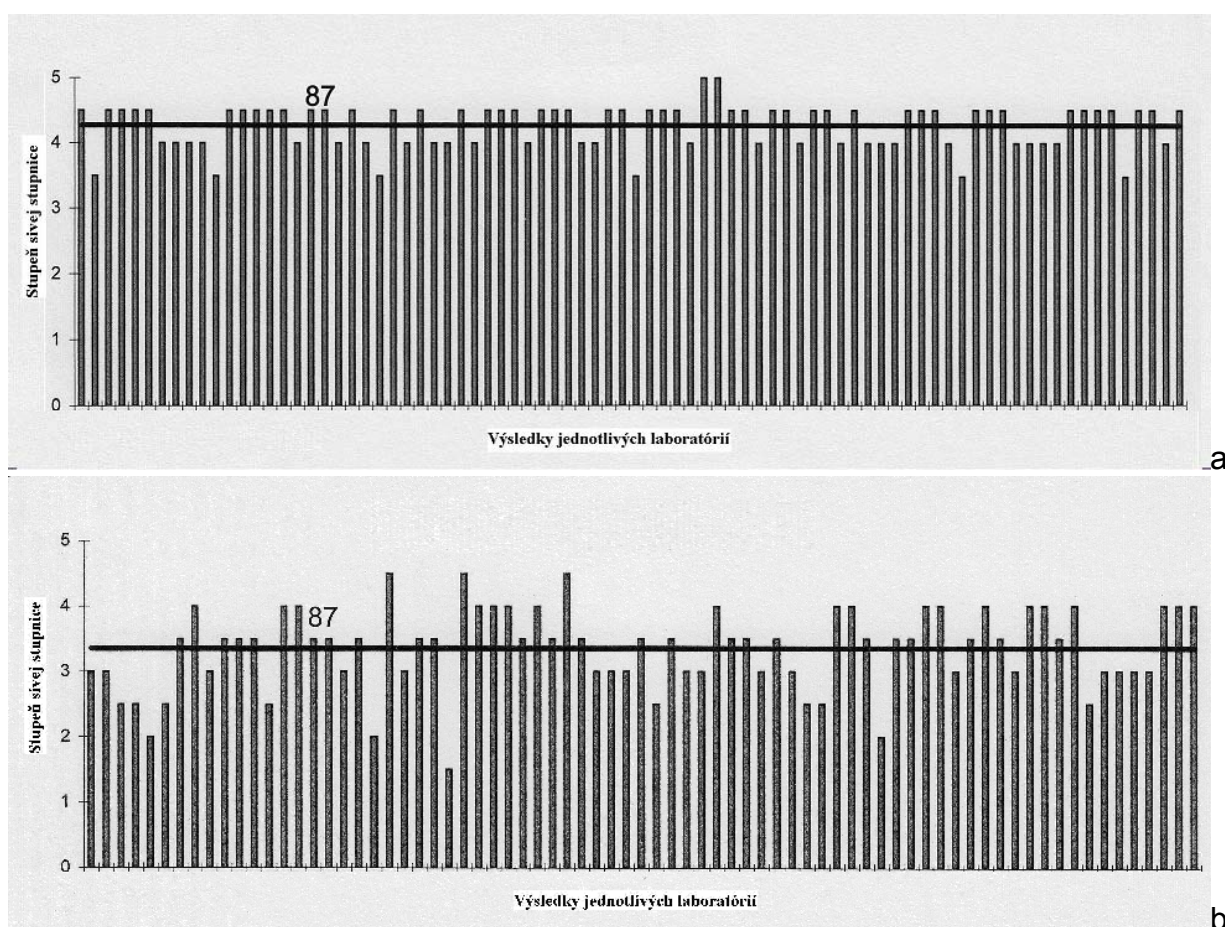
V rámci spolupráce s inými textilnými laborátormi sme sa zúčastnili koncom roka 2008 aj na ďalších MPS, ktoré boli organizované poľským Textilným inštitútom (Instytut włokiennictwa) v Lodži. Tieto medzilaboratórne porovnávacie merania boli zamerané na stálofarebnosť v otere (hodnotilo sa zapustenie na sprievodných tkaninách v suchom a mokrom otere) a stálofarebnosť v praní pri teplote 60°C (hodnotila sa zmena a zapustenie na sprievodných tkaninách).

Úspešnosť všetkých medzilaboratórnych porovnávacích skúšok stálofarebnosti za rok 2008 bola 100%. Bol splnený plánovaný cieľ kvality pre laboratórium koloristiky vo

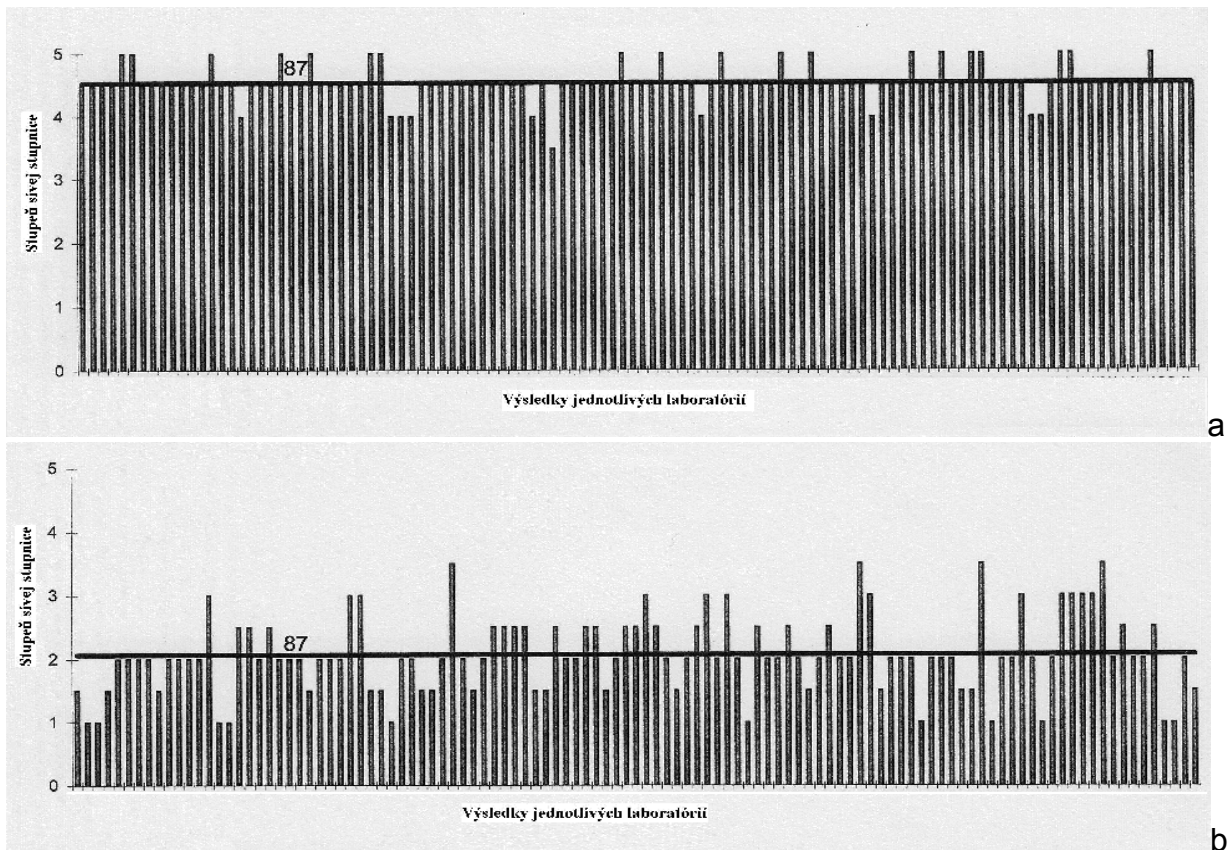


VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., t.j. dosiahnuť minimálne 80%-nú úspešnosť. V prípade, že koloristické laboratória uspejú vo všetkých absolvovaných skúškach počas roka, získajú od inštitútu Testex certifikát. SKTC 119 pri VÚTCH-CHEMITEX bol za rok 2008 udelený certifikát za hodnotenie stálofarebnosti textílií už 8.krát po sebe (obr.3). Pravidelná účasť na MPS a vysoké percento ich úspešnosti sú dôkazom, že uvedené

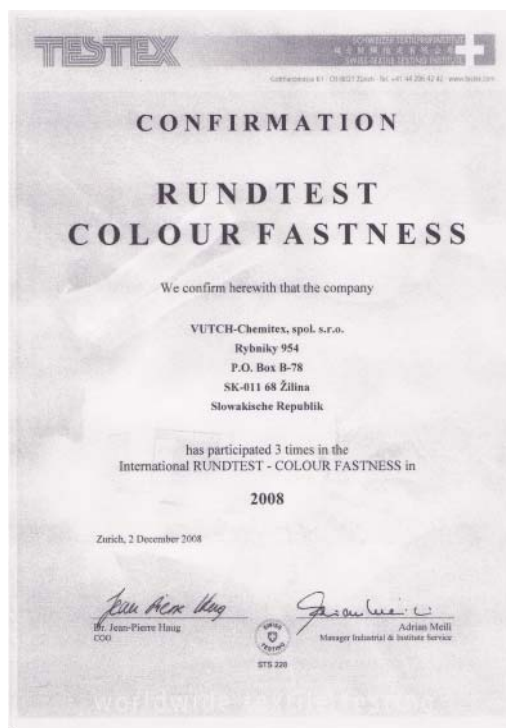
skúšky sú vykonávané spoľahlivo a dokazujú spôsobilosť akreditovaných laboratórií VÚTCH-CHEMITEX na vykonávanie príslušných skúšok. Uvedený výsledok je naším príspevkom k budovaniu dôvery zo strany našich zákazníkov. Majú istotu, že poskytnutím našich výsledkov v oblasti hodnotenia stálofarebnosti textilných materiálov môžu byť jednoznačne úspešní pri verejných súťažiach resp. spotrebiteľských reklamáciách.



**Obr. 1** Výsledky porovnávacích meraní: skúška stálofarebnosti v chemickom čistení – zmena odtieňa skúšanej vzorky (a) a zafarbenie použitého rozpúšťadla (b)



**Obr. 2** Výsledky porovnávacích meraní skúška stálofarebnosti v alkalickom pote – zmena odtieňa skúšanej vzorky (a) a stupeň zapustenia polyamidovej sprievodnej tkaniny (b)



**Obr. 3** Potvrdenie o úspešnom absolvovaní MPS v roku 2008

## SÚHRNY DIPLOMOVÝCH PRÁC NA ODDELENÍ VLÁKIEN A TEXTILU, ÚSTAV POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV, FCHPT, STU V BRATISLAVE V RÁMCI INŽINIERSKEHO ŠTÚDIA V ŠKOLSKOM ROKU 2008/2009

### ABSTRACTS OF STUDENTS' MASTER THESIS DEFENDED AT THE DEPARTMENT OF FIBRES AND TEXTILE CHEMISTRY, INSTITUTE OF POLYMER MATERIALS, FCHFT, STU IN BRATISLAVA AFTER 5 YEAR'S GRADUATE STUDY IN 2008/2009

VLÁKNA NA BÁZE METALOCÉNOVÉHO POLYPROPYLENU SO ZLEPŠENÝMI ELASTICKÝMI VLASTNOSTAMI.

Diplomant: **Bc. Katarína Slivová**

Vedúci DP: Ing. M. Hricová, PhD.

Práca bola zameraná na štúdium vplyvu metalocénového polypropylénu (mPP) na spracovateľnosť a vlastnosti vlákien na báze Ziegler-Nattových katalyzátorov (znPP). Ako základný polymér na prípravu vlákien bol použitý znPP561N, ku ktorému sa pridávali tri typy mPP (mPP562N, mPP562R a mPP562S) v množstve 3; 6; 10 a 15% hm. Pre porovnanie bola pripravená aj séria vlákien zo zmesí dvoch znPP a to znPP561N s prídavkom 3; 6; 10 a 15% hm. znPP561R. Sledoval sa vplyv typu a koncentrácie mPP na vybrané vlastnosti PP vlákien. Z mechanických vlastností sa hodnotila pevnosť, ťažnosť a Youngov modul. Pri hodnotení termických vlastností sa sledoval vplyv mPP na teplotu tavenia a kryštalizácie ako aj entalpiu tavenia a kryštalizácie dĺžených PP vlákien. Ďalej sa hodnotila elasticita vlákien na základe stanovenia modulu elasticity a priemerná orientácia vlákien metódou rýchlosti šírenia zvuku.

The work was oriented on the study of the effect of metallocene polypropylene (mPP) on processing and properties of fibres on the basis of Ziegler-Natta catalysts (znPP).

The znPP561N was used as a basic fibre-forming polymer which was blended with three types of mPP (mPP562N, mPP562R and mPP562S) in amount of 3; 6; 10 and 15 wt%. For comparison, the series of znPP561N with 3; 6; 10 and 15 wt% of znPP561R was prepared.

The effect of type and concentration of mPP on selected properties of the PP fibres was evaluated. The mechanical properties – tenacity, elongation at break and Young's modulus were measured. The effect of mPP on thermal properties (melting temperature and enthalpy as well as crystallization temperature and enthalpy) of PP fibres was studied. Elastic properties of the PP fibres were evaluated on the basis of measurement of elasticity modulus. Average orientation of the fibres was evaluated by method of sonic velocity.

ÚŽITKOVÉ VLASTNOSTI VLÁKIEN Z METALOCÉNOVÉHO POLYPROPYLENU MODIFIKOVANÉHO POLYVINYL-ALKOHOLOM A NANOADITÍVOM

Diplomant: **Bc. Petronela Vencelová**

Vedúci DP: Doc. Ing. A. Ujhelyiová, PhD.

Práca bola venovaná hodnoteniu a štúdiu vplyvu PVA a nanoditíva Cloisitu 15A v systéme PVA/CL na modifikované PP/PVA a PP/PVA/CL vlákna. Boli stanovené mechanicko-fyzikálne, termické a termomechanické vlastnosti. Zároveň boli hodnotené aj sorpčné vlastnosti a vyfarbiteľnosť PP, PP/PVA a PP/PVA/CL vlákien, pričom na farbenie bolo použité kyslé a disperzné farbivo.

Prídavok PVA znižuje kryštalizačnú schopnosť PP v PP/PVA vlákne v porovnaní s kryštalizačnou schopnosťou PP v PP vláknach. Aditívacia PP vlákien PVA/CL zvýšila kryštalizačnú schopnosť PP v PP/PVA/CL vláknach v porovnaní s PP/PVA vláknami, ale nie v porovnaní s kryštalizáciou PP v PP vláknach. Bol zistený pozitívny vplyv na zlepšenie rozmerovej stability



PP/PVA/CL vlákien, ktorá rastie so zvyšovaním obsahu CL vo vlákne.

Prídavok PVA a nanoaditíva mal výrazný vplyv na farbenie vlákien kyslým a disperzným farbivom. Modifikované PP/PVA i PP/PVA/CL vlákna majú výrazne vyššiu sorpciu vlhkosti i farbiva z kúpeľa pri farbení klasickým vyťahovacím postupom ako nemodifikované PP vlákna.

This work deals with investigate and study the influence of PVA and nanoaditive Cloisite 15A in system of PVA/CL on the some properties of modified PP/PVA a PP/PVA/CL fibres. There were specified thermal, thermomechanical and mechanical – physical properties. Likewise, there were evaluated the sorptive properties and dyeability PP, PP/PVA and PP/PVA/CL fibres by exhaust dyeing using disperse and acid dyes for dyeing process.

The additive of PVA decreases crystallization property PP in modified PP fibres. Modification of PP fibres with PVA/CL increased crystallization properties of PP in PP/PVA/CL fibres in the comparison with PP/PVA fibres but not in the comparison with the crystallizationability PP in PP fibres. There was detected positive influence to improving dimensional stability of PP/PVA/CL fibres which increases with increasing content (concentration) of CL in fibres.

The addition of PVA and nanoaditive has considerable influence on the exhaust dyeing of fibres with acid and disperse dyes. Modified PP/PVA and PP/PVA/CL fibres have considerably higher moisture sorption and dye take up in using the exhaust dyeing.

#### ZMESNÉ TERMOPOJIVÉ VLÁKNA NA BÁZE METALOCÉNOVÉHO POLYPROPYLENU

Diplomant: **Bc. Vincent MÉRÝ**

Vedúci DP: Doc. Ing. A. Ujhelyiová, PhD.

V diplomovej práci sa hodnotili zmesné vlákna na báze metalocénového polypropylénu (m-PP) a metalocénového polyetylénu (m-PE) z hľadiska ich termických, termomechanických

a mechanických vlastností. Ďalšou úlohou práce bolo porovnanie sledovaných vlastností a návrh parametrov jednotlivých vlastností, ktoré sú zaujímavé a odzrkadľujú zmenu vlastnosti pripravených vlákien z hľadiska ich termopojenia.

Namerané vlastnosti vlákien vykazovali závislosti, ktoré môžu napomáhať k hodnoteniu vláknovej suroviny na prípravu netkaných textílií na základe jednoduchého merania tej ktorej charakteristiky.

Termické vlastnosti jednotlivých zmesných vlákien sa merali na prístroji DSC 7 firmy Perkin – Elmer. Merania sa uskutočňovali pri podmienkach: 1. ohrev vlákna do 200°C s krokom 10°C/min, chladenie a druhý ohrev do 200°C s krokom 10°C/min. V práci boli použité experimentálne získané výsledky iba z 1. ohrevu a to entalpia topenia vlákien ( $\Delta H_m$ ) a teplota topenia ( $T_m$ ), ktoré odpovedajú nadmolekulovej štruktúry orientovaných zmesných vlákien pri ich príprave.

Termomechanické vlastnosti jednotlivých zmesných vlákien sa merali na prístroji Schimadzu TMA – 50. Meralo sa predĺženie resp. zmrštenie vlákna pri konštantnom zaťažení v intervale teplôt od izbovej teploty do 90°C. Do práce sa vyhodnocovali predĺženie resp. zmrštenie vlákien ( $L_1$ ,  $L_2$ ) a teplota, pri ktorej dochádza k deformácii ( $T_1$ ,  $T_2$ ).

Použité zmesné vlákna na báze metalocénového polypropylénu boli vyrobené na poloprevádzkovej zvlákňovacej linke vo VUCHV, a.s. vo Svite. Jednotlivé merania sa uskutočnili na prístrojovom vybavení Oddelenia vlákien a textilu FCHPT STU Bratislava.

This work describes the evaluation of thermal, thermomechanical and mechanical properties of various blended fibers based on metallocene polypropylene (m-PP) and metallocene polyethylene (m-PE). Another task of this work was the comparisons of estimated parameters of observed properties that are interesting reflect the changes in the structure and properties of fibers prepared from various polyolefins.

Measured properties of fibers exhibit interesting dependences, which may support the evaluation of filament materials used at the preparation of nonwovens on the basis of simple measurements of same characteristics.

Thermal characteristics of the blended fibers are measured by equipment DSC 7 Perkin Elmer using following procedure: 1<sup>st</sup> fiber heating to 200°C with steps of 10°C/min, cooling and second heating to 200°C with steps of 10 °C/min. In this work, these have been used experimentally obtained results only from the 1<sup>st</sup> heating - melting enthalpy of fibers ( $\Delta H_m$ ) and melting temperature ( $T_m$ ).

Thermomechanical characteristics of blended fibers were measured by equipment

Schimadzu TMA – 50. These were measured the extension resp. shrinkage fibers at constant load in the temperature range from room temperature to 90°C. The extensions resp. shrinkages of fibers ( $L_1$ ,  $L_2$ ) and the temperature there is a change of deformation ( $T_1$ ,  $T_2$ ) were evaluated.

Blended fibers based on metallocene polypropylene were produced by classical spinning and drawing procedure in VUCHV, a.s. in Svit. Individual measurements were made by equipments of the Department of Fibers and Textile Chemistry Faculty of Chemical and Food Technology STU Bratislava.

## MEMORIÁL DUŠANA BUDZÁKA

V poradí II. ročníkom spomienkového tenisového turnaja štvorhier sme si dňa 29. mája 2009 pripomenuli pamiatku RNDr. Dušana Budzáka, bývalého predsedu predstavenstva a generálneho riaditeľa Výskumného ústavu chemických vlákien (VÚCHV), a. s. vo Svite a takisto dlhoročného predsedu dozornej rady Zväzu chemického a farmaceutického priemyslu SR.

Podujatie sa tento rok vďaka nepriaznivému počasiu odohralo v nových priestoroch tenisovej haly Spolcentra vo Svite, kde ho aj za prítomnosti zástupcu mesta oficiálne otvoril a všetkým hráčom veľa športových úspechov zaželel Ing. Michal Ľach, generálny riaditeľ spol. Chemosvit, a.s.

Športové nasadenie sa opäť vyšplhalo na veľmi vysokú úroveň a po úspechu z minulého roka si 1. miesto zaslúžene obhájila dvojica Ing. Vladimír Balog - Ing. Igor Lupták, na 2. mieste skončili Ing. Jozef Kochan - Ing. Rudolf Neustadt a 3. miesto vybojovala dvojica Ing. Roman Karlubík - Ing. Marián Bonk. Cena za bojovnosť bola tento krát odovzdaná do rúk Ing. Andreja Kollára. Organizátori by chceli srdečne poďakovať všetkým, ktorí turnaj podporili a to najmä: Zväzu chemického a farmaceutického priemyslu SR (ZCHFP SR), spoločnostiam Chemosvit a.s., Chemosvit Fibrochem a.s., Finchem a.s., Amitel s.r.o., Hiropro s.r.o. a VÚCHV a.s.



## Memorial of Dušan Budzák

The second annual memorial tennis cup to commemorate life of Dr. Dušan Budzák took place on the 29<sup>th</sup> of May 2009.

Dr Budzak was the former chairman of the Board of Directors and managing director of the Research Institute for Man Made Fibres (VÚCHV), a.s. based in Svit, Slovakia and a long-serving chairman of the Supervisory Board of the Association of Chemical and Pharmaceutical Industry of the Slovak Republic.

Due to adverse weather conditions, the event this year was relocated indoors taking advantage of the brand new tennis hall within "Spolcentrum" hotel and leisure complex in Svit. The guests, who included the town councillor, listened with interest to the guest speaker Mr. Michal Ľach, president of the chemical corporation Chemosvit, a.s., as he wished all the competitors the best of luck.

All the participants played to a very high standard and following last year's success, Mr. Vladimír Balog and Mr. Igor Lupták defended their title successfully. Mr. Jozef Kochan and Mr. Rudolf Neustadt finished as runners-up, while the second runners-up trophy was presented to Mr. Roman Karlubík and Mr. Marián Bonk.

A testimonial trophy was awarded to Mr. Andrej Kollár.

The organizational team would like to express their thanks to all the supporters and sponsors including the Association of Chemical and Pharmaceutical Industry of the Slovak Republic (ZCHFP SR), Chemosvit a.s., Chemosvit Fibrochem a.s., Finchem a.s., Amitel s.r.o., Hiropro s.r.o. and VÚCHV a.s

