

**VLAÍKNA
TEXTIL**

VLAÍKNA TEXTIL



CHEMITEX



**TECHNICKÁ UNIVERZITA LIBEREC
FAKULTA TEXTILNÍ**



SVTS



**Trenčianska univerzita
Fakulta priemyselných technológií v Púchove
Alexandra Dubčeka v Trenčíne**

**Ročník 17.
2010**

ISSN1335-0617

Indexed in:

**Chemical
Abstracts,**

**World Textile
Abstracts**

EMDASE

**Elsevier
Biobase**

**Elsevier
GeoAbstracts**

Fibres and Textiles (3) 2010

Vlákna a textil (3) 2010

Content

FIBRE-FORMING POLYMERS

- 3 *M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba*
Mechanical properties of metallocene polypropylene fibres modified with copolyamide and compatibilizer

TEXTILE MATERIALS

- 10 *A.M. Grancaric, A. Tarbuk and A. Majcen le Marechal*
The influence of ultrasound power to surface functionalization of polyester fabric

NEWS FROM DEPARTMENTS

- 18 *L. Balogová*
Information about held national specialised conference „TEXTIL IN FUTURE“
- 23 *D. Čižmárová, A. Ujhelyiová, M. Húšťavová, J. Dvořák and A. Saloky*
Influence of low temperature plasma on conditions of textile dyeing
- 30 *J. Hudák, Š. Krivoš and V. Zimany*
Surface dyeable polypropylene fibres and preparation of concentrates of a modifier for application in polypropylene fibres
- 37 *K. Štefanková, J. Balogová, K. Holcová, M. Jambrich, J. Lučivianský and J. Vnenčáková*
Structure and properties of fibrous materials based on polylactide, bamboo and polypropylene fibres
- 45 *J. Šesták a P. Deanko*
Application of nanosols using sol-gel technology aimed at achievement of superhydrophobic textile surfaces

Obsah

VLÁKNOTVORNÉ POLYMÉRY

- 3 *M. Krištofič, A. Ujhelyiová a J. Ryba*
Mechanické vlastnosti metalocénových polypropylénových vláken modifikovaných kopolyamidom a kompatibilizátorom

TEXTILNÉ MATERIÁLY

- 10 *A.M. Grancaric, A. Tarbuk a A. Majcen le Marechal*
Vplyv ultrazvuku na povrchovú funkcia polyesterovej tkaniny

Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK

- 18 *L. Balogová*
Informácia o uskutočnenej národnej odbornej konferencii „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“
- 23 *D. Čižmárová, A. Ujhelyiová, M. Húšťavová, J. Dvořák a A. Saloky*
Vplyv nízkoteplotnej plazmy na podmienky farbenia textilií
- 30 *J. Hudák, Š. Krivoš a V. Zimany*
Povrchovo farbitelné polypropylénové vlákna a príprava koncentrátov modifikátora pre aplikáciu do polypropylénových vláken
- 37 *K. Štefanková, J. Balogová, K. Holcová, M. Jambrich, J. Lučivianský a J. Vnenčáková*
Štruktúra a vlastnosti vláknitých materiálov na báze polylaktidových, bambusových a polypropylénových vláken
- 45 *J. Šesták a P. Deanko*
Aplikácia nanosólov prostredníctvom sôl - gél techniky s cieľom získania superhydrofóbnych textilných povrchov

MECHANICAL PROPERTIES OF METALLOCENE POLYPROPYLENE FIBRES MODIFIED WITH COPOLYAMIDE AND COMPATIBILIZER

M. Krištofič, A. Ujhelyiová and J. Ryba

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

Abstract: Metallocene polypropylene (mPP) fibres modified with copolyamide consisting of 85 wt.% of ϵ -caprolactam and 15 wt.% of nylon salt of adipic acid and diethylenetriamine, and isotactic polypropylene grafted with maleic anhydride were prepared and their mechanical properties were evaluated.

Blended mPP fibres containing only 4, 8 and 12 wt.% of copolyamide without compatibilizer were not spinnable, these containing 4, 8 and 12 wt.% of copolyamide and compatibilizer in the amount equals to either 50% or 100% of copolyamide amount were prepared by standard method. Higher amount of compatibilizer ensures better mechanical properties such modified metallocene polypropylene fibres.

Key words: metallocene polypropylene, modification, copolyamide, compatibilizer, properties of modified fibres

1. INTRODUCTION

Modification of polymers is usually performed with the aim to improve some end-use properties of their products. Generally, this modification can be made as chemical, physical or combined modification. Chemical modification consists in formation of new bonds, atoms or groups in or on polymer macromolecules e.g. preparation of copolymers. Physical one is characterized by addition of another agent (so-called additive with low or high molar weight) into polymer and formation of a blend. In the blend minor macromolecular additive can be dispersed in the form of fibrils F in the matrix M of major polymer.

Preparation of M/F blend is often an effective way for a preparation of sophisticated fibres as well. On the one side some end-use properties of modified fibres can be improved, like sorption of water vapour, dyeing in bath and antistatic properties on the other hand their lower mechanical properties are usually obtained if the minor additive has low molar weight or/and components of polymer system are incompatible.

So 8 wt.% of copolyamides based on ϵ -caprolactam and nylon salt of 1-(2-aminoethyl)piperazine with adipic acid [1] or 5-15 wt.% of copolyamides based on ϵ -caprolactam and nylon salt of diethylenetriamine with adipic acid [2] or 1-5 wt.% of polyamideureas based on ϵ -caprolactam, urea and nylon salt of 1-(2-aminoethyl)piperazine with adipic acid [3] used as additives without compatibilizer improve sorption of water vapour, dyeing in bath and antistatic properties of modified polypropylene (PP) fibres but negatively influence their mechanical properties.

Polymers like polystyrene (PS) or copolymers acrylonitril-butadiene-styrene (ABS) having hydrophobic segments similar to those of PP can be applied without compatibilizer as well. Maximal amount of 25 wt.% (PS) or 40 wt.% (ABS) can be introduced into PP without negative influence to spinning and drawing of blend PP fibres. Modified PP fibres have better dyeability and lower mechanical properties [4].

Processing of M/F blend with two polymers having the desired set of properties usually requires additional measures to achieve good adhesion. Chemical modification of one

polymer allows considerable adhesion advancement with the other. Or it can be used as compatibilizer joining two components of the blend.

PP fibres modified with 25-30 wt.% of polyamide 6 and polypropylene-grafted maleine anhydride as compatibilizer or with 15-30 wt.% of polyethylene terephthalate and amide of stearic acid and alkylphthalate as compatibilizer are prepared and can be effectively dyed with disperse dyes in bath without carrier [5].

Application of polypropylene-grafted polyurethane into blend of polypropylene and polyurethane brings best rheological behavior, spinning capability and tensile strength of fibres at the proportion of 4% of polyurethane in mass [6].

Better sorption of water vapour and dyestuffs of PP modified fibres was achieved if copolymer ethylene-propylene (up to 4.3 wt.%) was applied in the blend of PP and ethylene-vinylacetate copolymer up to 20.3 wt.% [7].

Specific compatibilizers enable direct bonding of modified polypropylene to polyamide in a reactive extrusion process [8]. As it was mentioned above copolyamides based on ϵ -caprolactam and nylon salts of polyamine were effective additives for improvement of sorptive properties of PP fibres but lower mechanical properties were achieved. The aim of this contribution was:

- the application of compatibilizer into mPP/copolyamide blends and preparation of modified fibres and
- evaluation of compatibilizer to their mechanical properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials used

- Metallocene polypropylene PP HM 562R, abbreviation **mPP**, chips and ground, MFI=26.6 g/10 min, producer Lyon de Bassel, Italy.
- Copolyamide KOPA 15% ADETA, abbreviation **A**, binary copolyamide from 85 wt.% of ϵ - caprolactam and 15 wt.% of nylon salt ADETA (adipic acid +

diethylenetriamine), synthesized by authors according to [9, 10] devoided of low-molecular compounds by 2 hours extraction in hot water, dried, $T_m=192^\circ\text{C}$ (DSC), $[\eta]=73 \text{ g.ml}^{-1}$ (viscosimetrically in 96% H_2SO_4 , 25°C). Comparable commercial PA 6 from Nylstar Humenné, Slovakia has $T_m = 221^\circ\text{C}$ (DSC), $[\eta]=153 \text{ g.ml}^{-1}$ (viscosimetrically in 96% H_2SO_4 , 25°C).

- Licomont AR 504, abbreviation **L**, low molecular isotactic polypropylene grafted with maleineanhydride, producer Clariant GmbH, yellowish chips (fine grain), temperature of softening: $154-158^\circ\text{C}$, approximate density: 910 kg.m^{-3} , viscosity of melt at 170°C about 800 mPa.s.

All three materials used have sufficient thermal stability for processing in the melt [11, 12].

2.2 Preparation of blends and fibres

Ground mPP or its chips, chips of dried copolyamide A and compatibilizer L were used for the preparation of mPP modified chips. Four sets (I – IV, I = samples 2-4, II = samples 5-7, III = samples 8-10 and IV = samples 11-13) of modified mPP chips were prepared according to Table 2. The minimal concentration of additives was 4 wt.% and the maximal one was 24 wt.%.

Relevant components of blends were mechanically mixed and melted in a single-screw ribbon extruder GÖTTFERT (Germany) at the temperature of its 3 zones $T_1=T_2=T_3=200^\circ\text{C}$. The blended ribbon was cooled down in the cold water and cut into chips. The air-dried blend chips were finally vacuum-dried 2 hours at $T_4=105^\circ\text{C}$ and used for fibre preparation. The time of moulding of each sample with known weight and pressure during process as well were registered and apparent viscosity η_{ap} of the melt was calculated [4]. Compositions of all prepared blends and fibres as well are given in Table 2.

Because all three samples of set I i.e. mPP modified only with copolyamide without compatibilizer were not spinnable three sets

II, II and IV of modified mPP fibres were prepared as it is clear from Table 2. The spinning of dried blend chips was performed by laboratory spinning equipment with the extruder D=16 mm at $T_5=210^\circ\text{C}$, weight feeding 15.6 g/10 min, take up speed $150\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ with lubricant, spinneret nozzle with 13 fibrils. After spinning the fibres were drawn at $T_6=110^\circ\text{C}$ to the drawing ratios $\lambda_1=3$, $\lambda_2=4$ and $\lambda_3=4.8$ (only fibres with maximal amount of L). Fibres from blends mPP+A without compatibilizer L were not prepared due to the absence of compatibilizer. During spinning of these blends the elasticity of blend melt was so low that in the moment of winding the stream of fibres on the godet they have broken directly under the spinneret nozzle.

The fibers' orientation factor f was calculated according to the equation:

$$f=1 - C_n^2/C^2 \quad (1)$$

where C_n is the speed of sound in the absolutely non oriented fibres and C is the speed of sound in the fibre measured by a PPM-5 Dynamic Modulus Tester (H.M. Morgan Co. Inc. Norwood, USA).

For mPP the value C_n of isoPP equals $1.6\times 10^3\text{ m/s}$ was used. Obtained results are in Table 2.

Mechanical properties – tensile strength and elongation at break were measured at INSTRON 3343 where clamping length and deformation rate were 25 cm, and 500 mm/min. Obtained values of linear density, T_d , tensile strength, TS, elongation at break, E, Young modulus, YM, and coefficients of variance, CV, are gathered in Tables 3-5.

3. RESULTS AND DISCUSSION

According to [12] and Table 1 the apparent melt viscosities of blend melts are not basically lower in comparison with apparent melt viscosity of mPP so from this point of view. The preparation of blend melts is standard. It seems that lower molar weight of copolyamide A does not bring difficulties probably because it is compensate with higher melting temperature and higher viscosity of its melt at the processing temperature. Different chemical characters and incompatibility of mPP (hydrophobic polymer) and copolyamide A (having hydrophilic groups) brings about impossibility of spinning blends containing only these two polymers. The other aspect is the fact that copolyamide A with its amino groups and compatibilizer L with its anhydride groups react together and form macromolecules with higher molecular weight, compatible with macromolecules of mPP and form the network increasing the apparent viscosity of these melts.

Compatibilizer L plays an important role in the modification of mPP fibres because it was not possible to prepare mPP fibres modified without compatibilizer L even with the lowest amount of alone copolyamide i.e. with 4 wt.% A. Only addition of compatibilizer L enables to prepare mPP fibres modified with copolyamide A. Higher amount of compatibilizer L improves the drawing of modified fibres and they can be drawn to higher drawing ratio $\lambda_3=4.8$.

Values of fibers' orientation factor f show that in modified mPP fibres three factors play an important role. One of them is the drawing ratio and the other two are the amount of additives, i.e. copolyamide A and compatibilizer L.

Table 1 Apparent viscosity of blend melts

System	η_{ap} [Pa.s]	System	η_{ap} [Pa.s]	System	η_{ap} [Pa.s]
mPP	2752	mPP	2752	mPP	2752
mPP+4% A	2634	mPP+8% A	2432	mPP+12% A	2202
mPP+4% L	2700	mPP+8% L	2357	mPP+12% L	2267
mPP+4% A+2% L	2775	mPP+8% A+4% L	2462	mPP+12% A+6% L	2237
mPP+4% A+4% L	2527	mPP+8% A+8% L	2221	mPP+12% A+12% L	1846

There are many aspects influencing orientation of components of macromolecular system during spinning and drawing. Besides the glass, spinning and drawing temperatures they are molecular weight and flexibility of macromolecules of all components, mobility of their segments, melting temperature and viscosity of melt components and especially viscosity of blend melt at spinning temperature.

Compatibilizer L is isotactic polypropylene with lower molecular weight grafted with maleic anhydride and copolyamide A has about half intrinsic viscosity in comparison with commercial PA 6 intrinsic viscosity so they both could act mainly as plasticizers and lower the blend melt viscosity. Lower molar weight of additives usually negatively influences mechanical properties of modified fibres, mainly tensile strength.

From Table 2 follows that compatibilizer L plays an important role in modification of mPP with copolyamide because without compatibilizer it was not possible to spun even fibres with the lowest amount of copolyamide, i.e. 4 wt.%. Elasticity of blend melt under the spinneret nozzle was so low that fibres prepared at minimal speed of spinning godet have broken immediately.

In blends containing all three components the intermolecular bonds are formed among them, the „apparent“ molecular weight of this „system“ increases and mainly at lower drawing ratios these structures could „hamper“ more than „help“ in orientation of the fibre system. Values of orientation factor f (Table 2) show that in modified mPP fibres two aspects are important: drawing ratio λ and amount of copolyamide and compatibilizer.

Additives A i.e. copolyamide and compatibilizer L decrease or only slightly improve fibers' orientation factor at lower drawing ratios $\lambda_1=3$ and $\lambda_2=4$ what means that the arrangement of system's macromolecules along the longitudinal axis is not positively (or only a little) influenced. It seems that at $\lambda_1 = 3$ it validates for both sets – firstly for fibres with amount of

compatibilizer L equals to half of copolyamide A amount and secondly for fibres containing copolyamide and compatibilizer in the same amount as well. At $\lambda_2=4$ the lowest and equal concentrations of both additives (4 wt.% A + 4 wt.% L) act indifferently, higher concentrations (8 wt.% A + 8 wt.% L and 12 wt.% A + 12 wt.% L brings about the increase of orientation factor, mainly at 12 + 12 wt.% probably as a consequence of higher amount of compatibilizer L. This influence confirms the fact that mPP fibre modified with lower amount of L were not be able to draw to the highest drawing ratio $\lambda_3=4.8$. At the drawing ratio $\lambda_3=4.8$ the orientation factor permanently grows with the amount of A and L (Table 3).

It is possible to consider that viscosity of copolyamide A melt (with melting temperature 192°C) is low at spinning temperature $T_5=210^\circ\text{C}$ and its dispergation in the matrix of mPP is low as well mainly at lower amount of compatibilizer L in the system and during spinning the straight fibrils in the blend system are not formed.

Table 2 Composition of modified mPP fibres

No of sample	Set	Composition of fibres [wt. %]		
		mPP	A	L
1	I	100	0	0
2		96	4	0 not spun
3		92	8	0 not spun
4		88	12	0 not spun
5	II	96	0	4
6		92	0	8
7		88	0	12
8	III	94	4	2
9		88	8	4
10		82	12	6
11	IV	92	4	4
12		84	8	8
13		76	12	12

Mechanical properties correspond with evaluation of role of compatibilizer L and orientation factor f. At the lowest drawing

ratio $\lambda_1=3$ modified mPP fibres tensile strength and Young modulus of both sets (with half and full amount of compatibilizer L) are lower in comparison with non modified mPP fibres. At $\lambda_2=4$ mPP fibres modified with half amount of compatibilizer have tensile strength lower but these modified with the same amount of copolyamide A and compatibilizer L and higher total amount of both additives A and L (equals to 8 wt.% A + 8 wt.% L and 12 wt.% A + 12 wt.% L) have tensile strength nearly the same as for non modified mPP fibres. Values of Young

modulus are higher than for non modified mPP fibres in both cases. At $\lambda_3=4.8$ the evaluation of mechanical properties shows that tensile strength is practically the same for mPP fibres modified with 4 wt.% A + 4 wt.% L and 8 wt.% A + 8 wt.% L and nearly the same as for non modified mPP fibres. Tensile strength of mPP fibres modified with the highest amount of both additives i.e. 12 wt.% A + 12 wt.% L is higher than this for non modified mPP fibres.

Table 3 Orientation factor, f, of metallocene PP fibres modified with copolyamide A (c_A) and Licomont L (c_L)

Amount of additives [wt.%]		$\lambda=3$	$\lambda=4$	$\lambda=4.8$
mPP	$c_A + c_L$			
100	0 + 0	0.49	0.56	0.61
94	4 + 2	0.40	0.50	-
88	8 + 4	0.44	0.54	-
82	12 + 6	0.40	0.53	-
92	4 + 4	0.31	0.56	0.64
84	8 + 8	0.41	0.57	0.68
76	12 + 12	0.47	0.64	0.70

Table 4 Mechanical properties: linear density, T_d , tensile strength, TS, elongation at break, E, Young modulus, YM and their coefficients of variance of mPP fibres modified with copolyamide A (c_A) and compatibilizer L (c_L), $\lambda_1=3$

Amount of addit. $c_A + c_L$ [wt.%]	T_d [dtex]	CV_{T_d} [%]	TS [cN.dtex $^{-1}$]	CV_{TS} [%]	E [%]	CV_E [%]	YM [cN.dtex $^{-1}$]	CV_{YM} [%]
mPP	330	13	1.63	15	109	23	22	10
4 + 2	350	14	1.56	10	121	20	20	10
8 + 4	378	8	1.47	10	110	20	19.3	7
12 + 6	359	8	1.44	13	117	14	20.8	9
4 + 4	334	8	1.61	15	108	14	20.8	8
8 + 8	359	9	1.61	8	130	12	20.2	9
12 + 12	356	10	1.52	13	102	19	21.6	12

Table 5 Mechanical properties: linear density, T_d , tensile strength, TS, elongation at break, E, Young modulus, YM and their coefficients of variance of mPP fibres modified with copolyamide A (c_A) and compatibilizer L (c_L), $\lambda_2=4$

Amount of addit. $c_A + c_L$ [wt.%]	T_d [dtex]	CV_{T_d} [%]	TS [cN.dtex $^{-1}$]	CV_{TS} [%]	E [%]	CV_E [%]	YM [cN.dtex $^{-1}$]	CV_{YM} [%]
mPP	257	14	2.58	7	84	21	27.9	4
4 + 2	263	9	2.28	12	84	14	26.3	9
8 + 4	273	19	2.34	11	74	23	28.9	10
12 + 6	253	10	2.39	10	89	11	29.4	11
4 + 4	265	8	2.25	8	84	19	29.2	11
8 + 8	258	9	2.54	9	78	8	33.1	7
12 + 12	260	7	2.55	11	61	22	31.0	9

Table 6 Mechanical properties: linear density, Td, tensile strength, TS, elongation at break, E, Young modulus, YM and their coefficients of variance of mPP fibres modified with copolyamide A (c_A) and compatibilizer L (c_L), λ₃=4.8

Amount of addit. c _A + c _L [wt.-%]	T _d [dtex]	CV _{Td} [%]	TS [cN.dtex ⁻¹]	CV _{TS} [%]	E [%]	CV _E [%]	YM [cN.dtex ⁻¹]	CV _{YM} [%]
mPP	226	7	3.21	14	21	19	35.1	11
4 + 4	225	12	3.19	9	21	17	38.1	10
8 + 8	220	8	3.21	8	21	13	39.3	10
12 + 12	204	10	3.41	13	19	15	40.7	11

Values of Young modulus of such modified mPP fibres are always higher compared with non modified mPP fibres. Mechanical properties exhibit the same tendency, prove the arguments following from values of orientation factor and justify believe that the compatibilizer has positive influence on mechanical properties. Moreover if we realize the fact that at the highest amounts of additives i.e. 12 wt.% A + 12 wt.% L nearly the fourth part of matrix polymer with high molar weight is replaced by additives with basically lower molar weight.

4. CONCLUSION

- Apparent melt viscosities of blends are negatively influenced with copolyamide A and positively influenced with compatibilizer L
- mPP fibres modified with the only copolyamide A (set number I) are not spinnable
- The highest drawing ratio λ₃=4.8 was reached only for mPP fibres modified with the higher amount of compatibilizer L
- Orientation factor has lower values at λ₁=3.0 for all mPP fibres modified with both additives. At λ₂=4.0 fibres with lower amount of compatibilizer have lower orientation factor but these with higher amount of compatibilizer have higher orientation factor. At λ₃=4.8 prepared mPP modified fibres have basically higher orientation factor. So the higher amount of compatibilizer and the

higher drawing ratio positively influence orientation factor of modified mPP fibres.

- Tensile strength of modified mPP fibres are:
- lower at λ₁=3.0 and λ₂=4.0 for all modified mPP fibres,
practically equal or higher for all mPP modified fibres at λ₃=4.8 and for mPP fibres modified with (8+8) and (12+12) wt.% of additives at λ₂=4.0

what proves the effectivity of higher amount of compatibilizer. In the investigated interval the higher is the amount of both additives the better is tensile strength of modified mPP fibres.

- Young modulus are a little lower for all mPP modified fibres with λ₁=3.0. At λ₂=4.0 Young modulus is higher and mPP fibres with λ₃=4.8 exhibits essentially higher Young modulus
- Elongation at break is not basically influenced.

Acknowledgement: The support of APVV 0226-06 and VEGA 1/0444/09 projects is appreciated.

5. REFERENCES

1. Krištofič M.: Modified Polypropylene Fibres, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol 2 (2), 1994, pp. 38-39
2. Krištofič M., Hricová M. and Ujhelyiová A.: Modification of PP Fibres with Alkaline Copolyamides, Macromol. Symp. 170, 2001, pp. 291 - 299
3. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A and Prchal V.: Blended fibre-forming polymer system PP/polyamideurea III. Properties of Modified PP Fibres, Vlákna a textile (Fibres and Textiles), Vol 4 (1), 1997, pp. 14-17

4. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A. and Murárová A.: Blended Polypropylene Fibers, J.M.S. – Pure Appl. Chem., A35, (7&8), 1998, pp. 1279 - 1284
5. Prchal V., Krištofič M., Lapčík L. Jr. and Havlíčková B.: Colouristic Properties of Blended PP/PA 6 and PP/PET Polymer Fibres, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol 5, (1), 1997, pp. 48 - 50
6. Wang S. Xu D. and Yang E.: Blended modification of polypropylene fiber by using polyurethane, Dalian Quiggongye Xueyuen Xuebao, Vol 24 (1), 2005, pp. 46-46, in CA Vol 144, 151696
7. Krištofič M., Ujhelyiová A., Marcinčin A., Alexy P. and Prchal V.: Fibre-forming Polypropylene Modified by Copolymers of Ethylene, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol 5, 2(17), 1997, pp. 51-53,
8. Lurz A., Amesoeder S., Ehrenstein G.W. and Nagel J.: Chemical modification of PA6/PP composites in two-component injection moulding processes, Gummi, Fasern, Kunststoffe, Vol 59 (7), 2006, pp. 447-453
9. Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A and Murárová A.: Modification of PA 6 Fibres with alkaline copolyamides, Chem. Papers, Vol 54 (1), 1998, pp. 53-58
10. Krištofič M. and Ujhelyiová A.: PA 6, Copolyamides of ϵ -caprolactam with Nylon Salt of Diethylenetriamine + Adipic acid and their Thermal Properties, Fibres and Textiles in Eastern Europe, Vol 14, 4(58), 2006, pp. 21-24
11. Material of Clariant GmbH: Licomont – Specialities for Plastic Processing: Licomont AR 504, Division Pigments and Additives, BU Plastic Industry, MS Processors, 86005 Augsburg, Germany, (www.clariant.com)
12. Krištofič M., Ujhelyiová A and Ryba J.: Structuralization and functionalization of fibre-forming metallocene polypropylene, Vlákna a textil (Fibres and Textiles), Vol 15 (2-3), 2008, pp. 3-8.

THE INFLUENCE OF ULTRASOUND POWER TO SURFACE FUNCTIONALIZATION OF POLYESTER FABRIC

A. M. Grancaric, A. Tarbuk and A. Majcen le Marechal

¹*University of Zagreb, Faculty of Textile Technology
Prilaz baruna Filipovica 28a, HR-10000 Zagreb, Croatia*

²*University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering
Smetanova ulica 17, SI-2000 Maribor, Slovenia*

amgranca@ttf.hr; anita.tarbuk@ttf.hr; alenka.majcen@uni-mb.si

Abstract: Modification of textiles for achieving multifunctional materials is one of the guidance for future textile development in Europe. As highly hydrophobic synthetic material, polyester fabric from poly(ethylene-terephthalate) (PET), is not comfortable. Surface modifications such as aminolysis and alkaline hydrolysis result in better comfort and other fabric properties, but unfortunately, produce huge amounts of textile wastewater. Therefore, textile wet processes assisted by ultrasound and natural zeolite are researched. The main chemical effect of ultrasound is free radicals formation, which react with each other to form new molecules and radicals, or diffuse into surrounding and serve as oxidants. On the other hand, natural zeolites increase the active surface area, leading to better adsorption, and contribute to antimicrobial, UV, heat, flame and radioactive protection. In this paper, for better durability than achieved by thermosol procedure it was implemented on polyester fabric by high frequency ultrasound.

Keywords: Polyester fabric, PET, high frequency ultrasound, natural zeolite.

1. INTRODUCTION

Modification of textiles for achieving multifunctional materials is one of the guidance for future textile development in Europe. As highly hydrophobic synthetic material, polyester fabric from poly(ethylene-terephthalate), is not comfortable. Therefore, surface modifications such as hydrolysis and aminolysis are necessary for better comfort and other properties. Alkaline hydrolyses of polyester fabric causes modification to the surface of the hydrophobic fibers from which the fabric is woven, which can improve comfort and other fabric properties [1-4]. It was the most common method of producing silk like polyester until appearance of new generation of polyester fabrics, which contains micro fibers, which have fineness under 1.0 dtex, the bulk and surface area of the normal fibers yarn. Produced textile fabrics are consequently softer and drape better than those made with standard yarn. However, micro fibers contain more oligomers and cause more unlevelness problems. One of

the ways to solve this problem is new treatment using ethylenediamine (EDA). Ester-amine interchange reactions have also been researched and surface amine functionality results when diamines are used [5-7]. The use of EDA for short time in ambient conditions results in creation of both amine and carboxylic acid functional groups on the polyester fiber surface, not only carboxylic acid functional groups as in alkaline hydrolysis. The presence of two functional groups provides possibility for better finishing effects. Unfortunately, these conventional modifications (hydrolysis, aminolysis) produce huge amounts of textile wastewater [1-7].

The increasing demand for conservation of natural resources and environmental protection has forced researches to find alternatives to current technologies in order to reduce water consumption, increase energy efficiency and cut emissions of hazardous chemicals. Currently, textile wet processes assisted by ultrasound are of high interest for the textile industry [8]. Ultrasound assisted reactions involve several chemical

and physical effects arising from interactions between ultrasound and water medium. The main chemical effect of ultrasound is free radicals formation, which either react with each other to form new molecules and radicals, or diffuse into surrounding and serve as oxidants [9].

In recent papers Grancaric et al. [7, 10-14] have shown that the surface modification of textiles by natural zeolite (clinoptilolite) increases the active surface area. If added to azalides in textile finishing, increases the efficiency of antimicrobial action. Zeolite gives a contribution to protection from UV, heat and flame as well as radioactivity. In this paper, for better durability than achieved by thermosol procedure it was implemented on polyester fabric by ultrasound.

2. MATERIAL AND METHODS

Polyester fabric used in the present work was poly (ethylene-terephthalate), PET for summer cloth. It is satin woven fabric, previously heat set, with 60 g/m² weight. The satin PET fabric was woven of textured multifilament yarns (50 dtex, 16f) in warp and weft directions. Yarn is consisted of delustered fibers with trilobal cross section in warp and circular cross section in weft.

Since the ultrasound effects change with different frequency and power it was modified by ultrasound (US) changing the power of ultrasound ($P=30\text{ W}, 100\text{ W}, 140\text{ W}$) on laboratory high frequency ultrasound equipment (Figure 1).

Activated natural zeolite (Z) is clinoptilolite particles made by tribomechanical activation on the patented instrument manufactured by Tribomin d.o.o. Osijek. The origin of clinoptilolite used in this paper is Konica, Slovakia. By X-ray diffractometry it was found that the sample consists of about 80% clinoptilolite and the rest are clay minerals montmorillonite and mordenite. Moisture content was investigated by heating to 105°C the detected amount was maximum 6 wt.% [15]. Composition and physical chemical properties according to the analysis of ISEG A Forschungs- und

Untersuchungsgesellschaft mbH, Aschaffenburg, German are given in Table 1 [7].



Figure 1 High frequency ultrasound equipment (University of Maribor)

The natural zeolite nanoparticles were implemented in ultrasound bath at frequency of 280 kHz, temperature of 25°C for 1 h in distilled water without and with addition of activated natural zeolite nanoparticles (Z).

The characterization of surface and chemical composition of such treated polyester fabrics was performed applying instrumental methods - scanning electron microscopy (SEM) on FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope with magnification 2500x and Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) spectroscopy on Spectrum GX FT-IR (Perkin-Elmer).

The adsorption ability of optical brightener (OB) Uvitex ERN-P (Ciba) was determined through fabric whiteness (W_{CIE}) according to ISO 105-J02:1997 using remission spectrophotometer SF 600 PLUS CT (Datacolor) after treatment in optimal concentration of 0.5% owf in stainless-steel bowls (Linitest, Original-Hanau) for 30 min at 120°C.

Table 1 Composition and physico-chemical properties of activated natural zeolite analysed by ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft GmbH, Aschaffenburg, Germany [7]

Chemical composition	
Component	%
SiO ₂	65.0-71.3
Al ₂ O ₃	11.5-13.1
CaO	2.7-5.2
K ₂ O	2.2-3.4
Fe ₂ O ₃	0.7-1.9
MgO	0.6-1.2
Na ₂ O	0.2-1.3
TiO ₂	0.1-0.3
Si/Al rate	4.8-5.4
Empirical formula	
(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ × 24H ₂ O	
Physical properties	
Specific mass	2.2-2.5 g cm ⁻³
Porosity	32-40 %
Effective pore diameter	0.4 nm
Ion-exchanging capacity	
Total	1.2-1.5
Ca ²⁺	0.64-0.98
Mg ²⁺	0.06-0.19
K ⁺	0.22-0.45
Na ⁺	0.01-0.19
Ion-exchanging selectivity for selected ions	
Cs>NH ₄ ⁺ >Pb ²⁺ >K ⁺ >Na ⁺ >Mg ²⁺ >Ba ²⁺ >Cu ²⁺ >Zn ²⁺	
Absorbency	
NH ₃ , hydrocarbons C ₁ - C ₄ , CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , NO _x , aldehydes	
Toxicity	
Nontoxic according to US Code of Federal Regulations (21 CFR 82, Subpart C)	

The fabric UV protection was determined according to AS/NZS 4399:1996 Sun protective clothing - Evaluation and

classification using Varian Cary 50 Spectrophotometer. The ultraviolet protection factor (UPF), which indicates the ability of body protection by textile materials to prevent eritem, was calculated according to eq. (1):

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda} \quad (1)$$

where $E(\lambda)$ is Solar radiation [W m⁻² nm⁻¹]; $\varepsilon(\lambda)$ is relative erythema spectral effectiveness; $T(\lambda)$ is spectrum permeability at wavelength λ and $\Delta\lambda$ is measured wavelength interval [nm].

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this paper the influence of ultrasound power to surface functionalization of polyester fabric was investigated. After the ultrasound treatment with and without natural zeolite addition, the characterization of surface and chemical composition of such treated polyester fabrics was performed applying instrumental methods - scanning electron microscopy (SEM) (Figure 1) and FTIR-ATR spectroscopy (Figure 2).

From SEM micrographs shown in Figure 2 it is evident that ultrasound treatment cleared impurities from the surface of PET fabric (Figure 2c). Other significant changes are not noticeable. The difference between the nanoparticles implemented by ultrasound (Figure 2d) and by thermosol procedure (Figure 2b) is clearly visible. Natural zeolite nanoparticles implemented by thermosol generally remain on the fabric surface, while a good part of nanoparticles assisted by ultrasound penetrates in the pores of the fibers and are not visible on the surface any more.

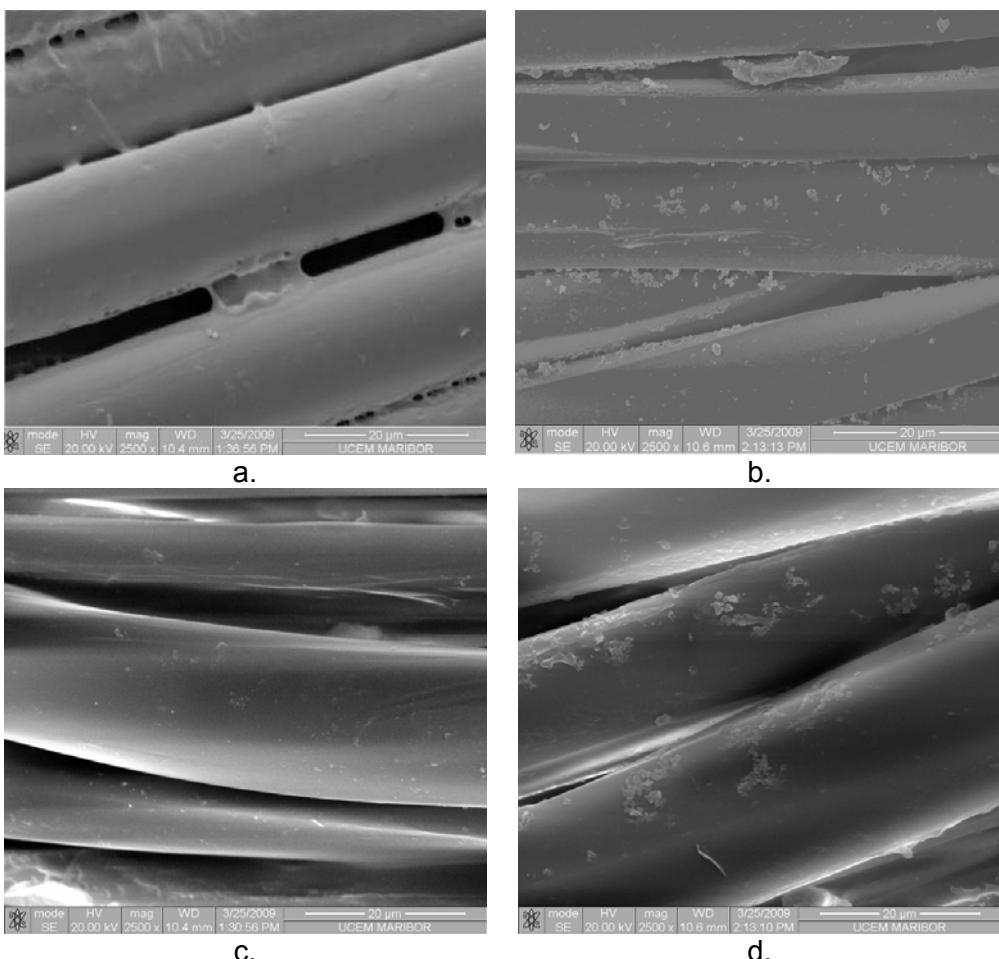
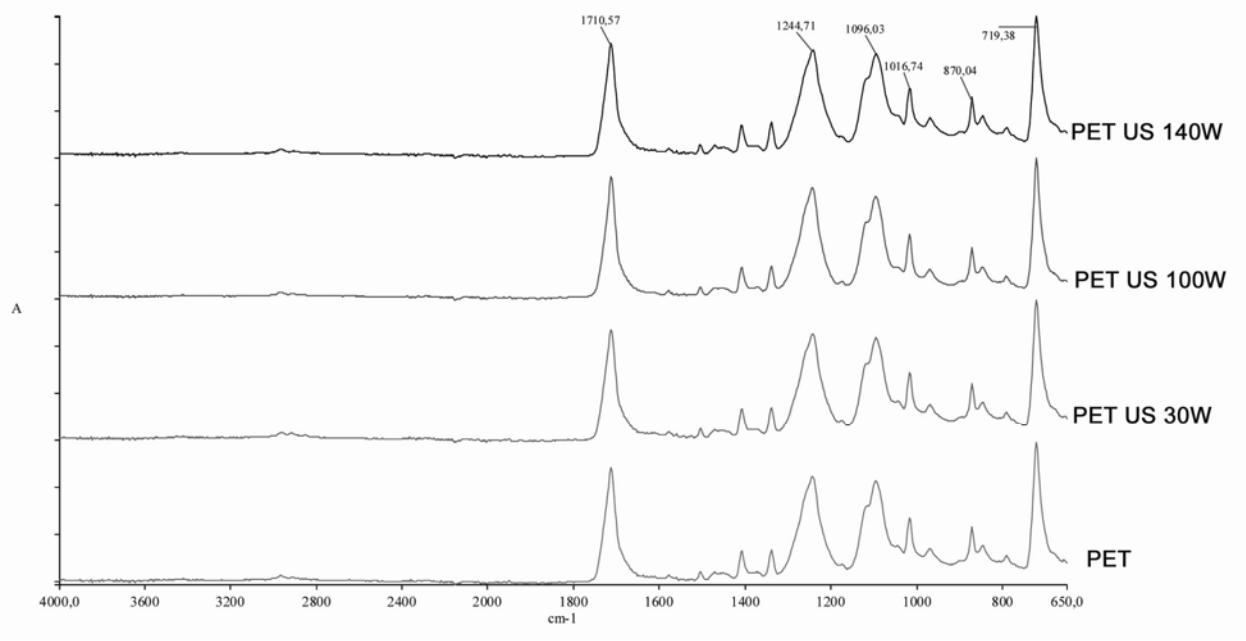


Figure 2 SEM micrographs of PET fiber with magnification 2500x

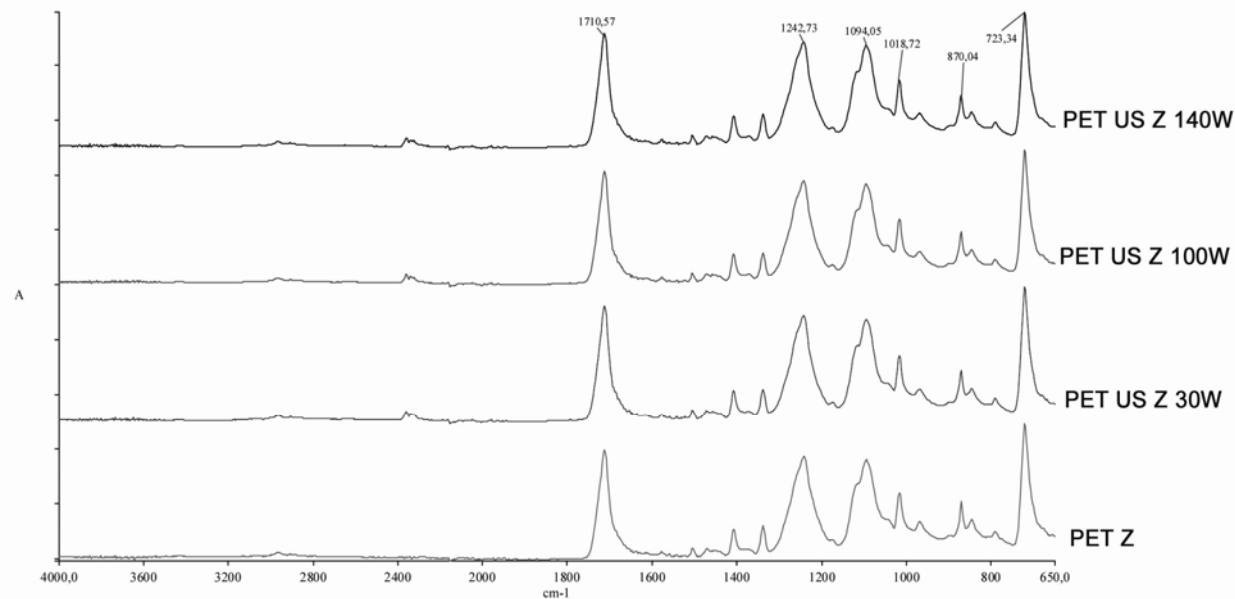
a. untreated fabric (PET) b. zeolite treated fabric (PET Z) c. ultrasound modified fabric (PET US) and d. ultrasound modified fabric with the zeolite addition (PET Z US)

From IR spectrums taken by Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (FTIR-ATR) presented in Figure 3 it is evident that the significant change (detectable by IR) in chemical composition during the modification did not occur because all spectrum peaks are in the same position. On the other hand,

it is evident that the transmission of IR spectra is significantly changed in ultrasound treatment with as well as without zeolite implementation. The ultrasound treatment resulted in lower IR radiation transmission. Applying higher ultrasound power the effects are more pronounced.



a



b

Figure 3 Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) of PET fabric, a. untreated fabric and ultrasound treated applying power 30-100-140 W; b. zeolite treated fabric and ultrasound implemented zeolita applying power 30-100-140 W

Due to the extreme crystallinity polyester fibers, PET fabric absorbs small amounts of water, as well as other textile auxiliaries, such are optical brighteners, dyestuff etc. Therefore, the made garment of untreated fabric is uncomfortable. For this reason, the

influence of ultrasound modification to adsorption ability was researched. The adsorption ability of optical brightener Uvitex ERN-P (Ciba) determined through fabric whiteness (W_{CIE}) is presented in Figure 4.

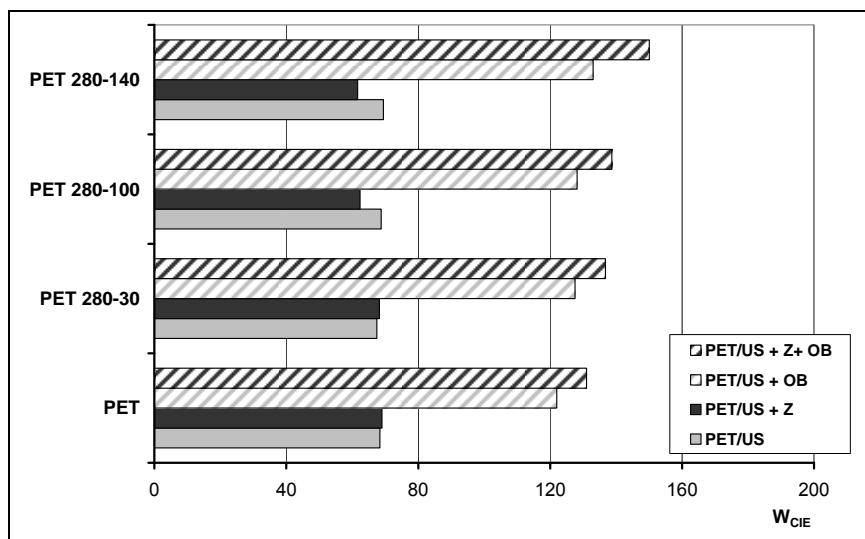


Figure 4 Absorption of optical brightener (OB) expressed through CIE whiteness (W_{CIE}) of PET fabrics

It is evident from Figure 4 that ultrasound treatment positively affects the whiteness of PET fabrics. The release of free radicals due to the effects of ultrasound causes a clean surface as indicated by the SEM micrograph (Figure 2c) increasing the basic fabric whiteness. In Figure 4 is an apparent significant increase in the adsorption of optical brighteners (degree of whiteness increased with 121 on the 139). The ultrasonic treatment leads to functionality of the surface which allows better adsorption. The ultrasound power emphasis these effects.

On the other hand, natural zeolite nanoparticles increase the surface area, and implementation onto PET fabric by ultrasound, increases adsorption ability. It should be noted that the implementation of zeolite nanoparticles by ultrasound resulted in remarkable adsorption of the optical brighteners in which it achieves a high degree of whiteness of the 156.

The fabric UV protection ability determined according to AS/NZS 4399:1996 expressed as ultraviolet protection factor (UPF) is presented in Figure 5.

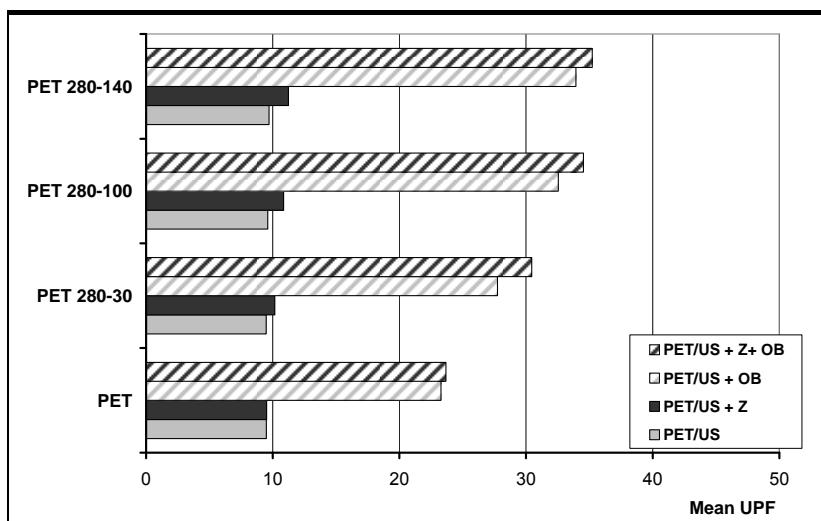


Figure 5 UV protection expressed through mean UPF of PET fabrics after ultrasound treatment and optical brightening

UPF values indicate how much longer the person can stay in the sun with the fabric covering the skin as compared with the uncovered skin to obtain same erythemal response. Based on its aromatic backbone polyester fiber can absorb certain amounts of UV radiation, nevertheless the untreated fabric yields comparably low UV protection. Additionally, certain amounts of UV radiation are reflected by polyester multifilament. As a result the untreated PET fabric achieves a mean UPF value of 9.6 which it is not rateable for UV protection. Ultrasound treatment leads to cleaning of PET fabric, as well as fabric shrinkage what results in slightly higher UPF, which still do not achieve UV protection, but improve fabric aesthetic appearance. From Figure 5 it can be seen that the highest power leads to better UV protection.

By absorbing UV-A radiation optical bleached polyester fabrics transform this radiation to blue fluorescence not transmitting this range of radiation what leads to very good UV protection and expected high degree of whiteness, as well. Since the surface of PET fabric was activated by ultrasound it can absorb higher amount of optical brightener (FWA). It is evident that the higher ultrasound power in modification applied, the higher adsorption of optical brightener is; what results in very good UV protection.

Nanoparticles of activated natural zeolite on fabric surface scatter UV radiation resulting in higher UV protection. Increasing active surface area of fabric by zeolite implementation it absorbs higher amounts of FWAs. It is to point out that treatment with natural zeolite and UV absorber results in excellent UV protection. Additionally, ultrasound treatment, FWAs and zeolite shown synergism resulting in even higher UV protection. It is to point out that the UPF value increase with higher ultrasound power applied for PET fabric modification.

4. CONCLUSIONS

Modifications of poly(ethylene-terephthalate) fabric by ultrasound and nanoparticles of natural zeolite change the fabric surface properties. The change in chemical composition did not occur but it led to PET fabric functionalization.

The implementation of zeolite to polyester fabric is higher if the higher ultrasound power is applied. Therefore the fabric whiteness is slightly lower, but sorption of optical brightener is significantly higher what improves fabric aesthetic appearance yielding a better absorption of the surfaces in wet finishing and make these fabrics more comfortable.

Optical brightening of polyester fabric is necessary to achieve fabric whiteness as well as UV protection. Natural zeolite scatters the UV-R resulting in lower UV-A and UV-B transmission, increasing UV protection significantly, regardless the applying method.

Acknowledgement to Ministry of Science, Education and Sport of the Republic of the Croatia and Slovenian Research Agency for financial support of the bilateral project "Ultrasound Modified Textiles for Multifunctional Protection"

5. REFERENCES

1. Zeroing H. S., Collins M. J.: Surface modification of Polyester by Alkaline Treatments, *Textile Progress*, 1989, Vol. 20, No. 2
2. Pfeifer H.: *Über den Abbau von Polyester fasern durch Hydrolyse und Aminolyse*, Westdeutscher Verlag, Köln, Germany, 1964
3. Gorraffa, A. M.: Caustic Treatment of Polyester Filament Fabrics, *AATCC Review* 1980, Vol. 12, No. 4, 83-87
4. Kallay N., Grancarić, A. M., Tomić, M: Kinetics of Polyester Fibre Dissolution, *Text. Res. J.* 1990, Vol. 60, No. 11, 663-669
5. Bide, M. et al.: Bifunctional Surface Modification of Polyester, *AATCC Review* 2003, Vol. 3, No. 11, 24-28
6. Avny, Y., Rebenfeld, L.: Chemical modification of polyester fiber surfaces by amination reactions with multifunctional amines, *J. Appl. Polym. Sci*, 1986, Vol. 32, No. 3, 4009 – 4025

7. Grancarić, A. M.; Tarbuk, A.: EDA Modified PET Fabric Treated with Activated Natural Zeolite Nanoparticles, *Materials Technology*, 2009, Vol. 24, No. 1; 58-63
8. Thakore K. A., Smith C.B., Clapp T.G.: Application of Ultrasound To Textile Wet Processing, *American Dyestuff Reporter* 79, 1990, 30-38
9. Vajnhandl, S., Majcen Le Marechal, A.: Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments* 65, 2005, 89-101
10. Grancarić, A.M., L. Marković, A. Tarbuk: Active Multifunctional Cotton Treatment with Zeolite Nanoparticles, *Tekstil* 56, 2007, 543-553
11. Grancarić, A. M., A. Tarbuk, I. Kovaček: Nanoparticles of Activated Natural Zeolite on Textiles for Protection and Therapy, *Chem. Ind. & Chem. Engineer. Quar.* 15, 2009, 201-208
12. Grancarić, A. M., Prlić, I. Tarbuk, A., Marović, G.: Activated Natural Zeolites on Textiles - Ability to Protect from Radioactive Contamination; in *Defense Related Intelligent Textiles and Clothing for Ballistic and NBC (Nuclear, Biological, Chemical) Protection*; NATO Security through science series, Amsterdam: IOS Press, 2010
13. Grancaric, A. M., Tarbuk, A., Majcen le Marechal, A. Functionalization of PET Fabric by Ultrasound and Natural Zeolite, Proc. Internat. Conf. Latest Advan. in High Tech Textiles and Textile Materials, Gent, Ghent University, 2009, 219-224
14. Tarbuk, A., Grancaric, A. M., Majcen le Marechal, A. Natural Zeolite Nanoparticles Implemented by Ultrasound onto PET Fabric for Better UV Protection, Proc. 15th Slo. Chem. Event; Maribor, 2009, CD-ROM, 1-9
15. Ivković S. et al.: Dietary Supplementation with the Tribomechanically Activated Zeolite Clinoptilolite in Immunodeficiency, *Advances in Therapy* 21, 2004, 135-147

INFORMÁCIA O USKUTOČNENEJ NÁRODNEJ ODBORNEJ KONFERENCII „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“

Ľ. Balogová

*VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovak Republic
balogova@vutch.sk*

Dátum konania: 19.-20.05.2010
 Miesto konania: Hotel Holiday Inn Žilina
 Organizátor konferencie: VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina

Pri príležitosti 40. výročia založenia Výskumného ústavu textilnej chémie usporiadala spoločnosť VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o., Žilina v dňoch 19.-20.5.2010 v Žiline národnú odbornú konferenciu "TEXTIL v budúcnosti", ktorej sa zúčastnilo 70 odborníkov zo Slovenskej republiky a Českej republiky.

Národná konferencia bola rozdelená do dvoch odborne zameraných tematických celkov "Výskum, vývoj a inovácie, technika a technológie v textile" a "Skúšanie a certifikácia textilu a odevov", v rámci ktorých odznelo 17 odborných prednášok.

Konferencia bola určená pre výmenu informácií medzi odborníkmi z oblasti výskumu, vývoja a inovácií, skúšobníctva a certifikácie, technickej prípravy výroby textílií a ich konfekčného spracovania, obchodných firiem a inštitúcií pôsobiacich v oblasti výroby textilu, textilného zošľachťovania, ekológie, ochrany spotrebiteľa a riadenia kvality textilnej a odevnej výroby, čo potvrdila aj bohatá diskusia vedená účastníkmi konferencie.

Pri príležitosti osláv 40. výročia založenia Výskumného ústavu textilnej chémie v Žiline sa dňa 19.05.2010 konal v priestoroch hotela Holiday Inn spoločenský večer, ktorého sa zúčastnilo 130 účastníkov. Spoločenského večera sa okrem účastníkov konferencie zúčastnili aj pozvaní hostia, medzi ktorými bol aj zakladateľ Výskumného ústavu textilnej chémie v Žiline Ing. Štefan Massanyi a prof. Ing. Martin Jambrich, PhD., ktorý podporoval myšlienku založenia ústavu, zástupcovia štátnych orgánov, zväzov,

asociácií a partnerských spolupracujúcich organizácií, súčasní a bývalí zamestnanci spoločnosti.

V rámci slávnostného príhovoru riaditeľ VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o., Žilina Ing. Jozef Šesták, CSc. podľačoval zakladateľovi Výskumného ústavu textilnej chémie v Žiline Ing. Massanyimu a prof. Jambrichovi, ako aj dlhorocným zamestnancom spoločnosti VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. za vernosť a doposiaľ vykonanú prácu.

Spoločenský večer pokračoval príhovorom zástupcov spolupracujúcich organizácií: riaditeľky APVV Mgr. Remiariovej PhD., viceprezidenta Prezidia ZPVVO Ing. Fodreka, PhD., riaditeľa odboru skúšobníctva a technickej normalizácie ÚNMS SR Mgr. Senčáka, riaditeľa SOPK RK Ing. Mišuru a predsedu predstavenstva SOPK Ing. Halušku.

Za zásluhy o rozvoj slovenskej ekonomiky a podnikania odovzdali zástupcovia SOPK Čestné uznanie riaditeľovi VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. Žilina Ing. Jozefovi Šestákovi, Sc..



Kultúrny program spoločenského večera tvorila módna prehliadka dámskej konfekcie značky Jillo od módnej návrhárky Jany Rychtárikovej a celý večer zabávala účastníkov ľudová hudba skupiny Stavbár a moderná hudba v podaní skupiny Harmónia. Účastníci konferencie podakovali organizátorovi VÚTCHE-CHEMITEK, spol. s r.o., Žilina za usporiadanie národnej odbornej

konferencie "TEXTIL v budúcnosti", možnosť prezentácie vlastných výsledkov a vyslovili spokojnosť s odbornou úrovňou a tematickým zameraním konferencie. Spoločenský večer bol vhodnou príležitostou pre priateľské posedenie, prehĺbenie partnerských vzťahov a ďalšie neformálne diskusie účastníkov.









INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON CONDITIONS OF TEXTILE DYEING

D. Čižmárová, A. Ujhelyiová^{*}, M. Húšťavová, J. Dvořák and A. Saloky

VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovak Republic

*Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology
Institute of Polymer Materials, Department of Fibres and Textile Chemistry,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK
cizmarova@vutch.sk

Abstract: New processes of photochemical and physical modification of polymeric surfaces are being developed in connection with requirement of ecologically friendly and highly efficient processes of textile surface finishes. One of the most suitable methods for „physical“ surface activation of textile material meeting strict present environmental requirements seems to be surface plasma activation of textile materials. Surface transformation of textile materials on nanometric level takes place on plasma activation. It can be advantageous mainly if polarity of the polymeric material is to be increased in order to improve adhesion on surface finishes and/or dyeing.

An innovative technological process integrating low-temperature plasma generated by DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) enables to apply new dyeing processes aimed at enhancement of dyestuff affinity to the dyed textile material acceptable from environmental viewpoint. Low-temperature processes carried out under atmospheric pressure enable continuous production by integration of progressive technologies into a conventional technological textile manufacturing process without any adverse influence on its rate and productivity.

We would like to call attention on influence of low-temperature plasma under atmospheric pressure on dyeability and colour fastness of natural textile materials in our paper.

Conceptional solution of the equipment ZUP 400 for continuous textile finishing using low-temperature plasma under atmospheric pressure included into a continuous pilot finishing line installed in the company VÚTCH-CHEMITEK, spol. s r.o. will be presented as well. Positioning of the equipment ZUP 400 for textile finishing using low-temperature plasma under atmospheric pressure preserves previous scope of technological applications of the finishing equipment but at the same it enables continuous switch over to textile finishing using low-temperature plasma under atmospheric pressure and subsequent after treatment of the material e.g. chemical finish.

1. INTRODUCTION

Slovak textile and clothing industry is considerably shaken by the depression already for some time and it must compete permanently mainly with import of products from the third countries similarly as textile and clothing industry in other EU countries. The most important factor influencing further existence of this sector is a consistent innovative process.

The innovations must focus in the frame of technological textile finishing process also on processes where chemical treatments, e.g. applications of sizes and pigments, dyeing and finishing, are carried out to increase

performance characteristics and appearance of textile materials.

Wet finishing processes using a lot of water and chemical agents of various nature are applied the most frequently at present to finish surface of textile materials.

Hazardous substances can leak into waste waters and atmosphere mainly on textile dyeing and this way ecosystem can be polluted and endangered.

In our presentation we shall point out results obtained on research of applied technological processes of dyeing and functionalization of textile materials using innovative progressive technologies including application of low-temperature plasma under atmospheric pressure aimed at:

- increasing of affinity of a dyestuff to a textile material,
- increasing yield of dyestuff on the dyed textile material,
- minimization of environment load.

2. INFORMATION

2.1 What is plasma?

Plasma is a highly reactive environment consisting of electrons, radicals, positively and negatively charged ions, excited atoms and molecules and electromagnetic radiation. Plasma can be used for surface activation where it results in incorporation of two types of reactive places i.e. radicals and functional groups, composition of which depends on the used gas. An important task on surface functionalization plays selection of gas which determines primarily which process will be a dominant one.

Chemically inert plasma arises on ionisation of noble gases such as He, Ne, Ar. This plasma is used for cleaning, spraying or cross-linking of the surfaces. Chemically active plasma arises when gases such as O₂, CO₂, air, N₂ etc. are used. It is possible to introduce functional groups on polymeric surfaces by means of plasma according to specific requirements.

A very thin surface layer of a polymeric material up to 10 nm is modified this way. This method of functionalization of polymeric surfaces is used mainly if polarity of an originally hydrophobic polymer is to be increased so that adhesion on dyeing of the materials and surface treatments could be improved.

It was demonstrated on testing stability of such a surface functionalization that a polymeric surface with incorporated functional groups is a highly dynamic system interacting with its surroundings and polar functional groups undergo a transition to a thermodynamically more stable state.

In the last two years a number of papers were published describing application of plasma generated under low pressures of 10⁻³–10³ Pa using expensive vacuum equipment. Continuous processing of the

materials is not possible with such a device, therefore application of such a plasma in textile industry is out of question.

2.2 Low-temperature plasma under atmospheric pressure

Low-temperature plasma under atmospheric pressure was developed for application of plasma in textile industry which enables in-line application of plasma on surface of a textile material.

Low-temperature plasma is a partly ionized gas containing activated particles including excited gas molecules, ions, electrons, free radicals and photons in the ultraviolet region. The biggest advantages of using low-temperature plasma in comparison with other „physical“ methods of activation of textile surface are low costs, high speed of the process and efficiency up to the depth of about 10 nm. Plasma action on nanometric level on textile surface allows to create quite a new class of innovative textile materials showing excellent properties in the form of thin layers and besides preserving basic properties of the material.

3 CONDITIONS OF PLASMA ACTIVATION OF POLYMERIC SURFACE

3.1 Application of low-temperature plasma under atmospheric pressure

ZUP 200 laboratory equipment was used to study influence of plasma on affinity of a dyestuff to a textile substrate in the process of plasma application (see Figure 1). ZUP 200 is an application output of the project APVT-20-P-01505 „Prototype device for continuous plasma activation of narrow strips of thin textiles“ (solved by: Physical Institute, Faculty of mathematics, Physics and Informatics of Comenius University, Bratislava; VÚTCH-CHEMTEX, Ltd., Žilina). Manufacturer of the prototype device ZUP 200 is company VÚTCH-CHEMTEX, Ltd., Žilina. The equipment is designed for textile surface treatment on the basis of DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge)

protected by an international patent application.

A unique feature of the plasma source based on DCSBD is a possibility of generating homogeneous plasma under atmospheric pressure with virtually any working gas composition without usage of expensive inert gases such as He and Ar.

This allows an in-line plasma application for surface modification of common textile materials for a very favourable price.



Figure 1 ZUP 200 Laboratory equipment for Application of low-temperature plasma under atmospheric pressure

3.2 Plasma activation of polymeric surface

Conditions of plasma application:

- equipment used for application of low-temperature plasma under atmospheric pressure: ZUP 200 laboratory device
- time of plasma surface activation: 3 s
- time of plasma ageing (time from application of low-temperature plasma under atmospheric pressure on textile surface up to textile dyeing process): 7 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 60 min
- textile material used: 100% cotton woven fabric, unbleached

4 TEXTILE DYEING AFTER PLASMA ACTIVATION

Samples of a bleached cotton fabric were treated with low-temperature plasma under atmospheric pressure and then exhaust dyed

in various times of plasma ageing in the frame of study of influence of low-temperature plasma on affinity of a dyestuff to a textile material. The dyeing bath contained 2% of Bezaktiv Rot and/or Bezaktiv Blau reactive dyestuff.

Ahiba AG CH 4127 dyeing apparatus was used for dyeing. The samples were washed in clean water and dried under room temperature after dyeing.

5 INFLUENCE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON AFFINITY OF DYESTUFF TO A TEXTILE MATERIAL

The dyed textile materials were tested in accordance with STN EN ISO 105-J01: 2001 „Textiles. Tests for colour fastness. Part J01: General principles of measurement of surface colour“ in order to evaluate influence of time of plasma ageing (time from application of low-temperature plasma under atmospheric pressure on a textile surface up to dyeing process) on quantity of dyestuff exhausted from the dyeing bath. Parameters evaluated were as follows:

- trichromatic coordinates L^*, a^*, b^*
- overall colour difference ΔE which is a measure for visually perceived overall difference (colour difference between a sample and a standard).



Figure 2 Plasma treatment of a woven fabric made of 100 % cotton.

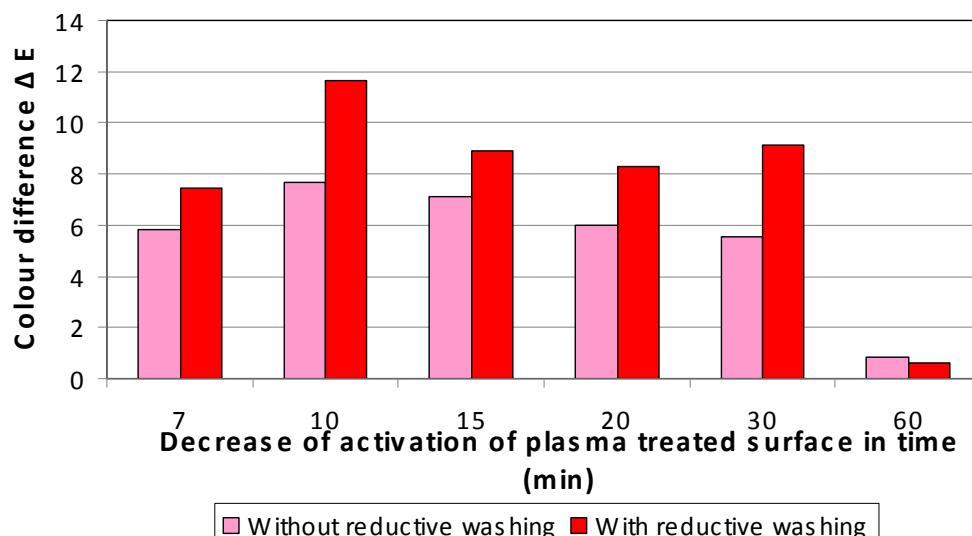


Figure 3 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of measurements of cotton dyed samples (**Bezaktiv Rot**) without reductive dyeing and with reductive dyeing.

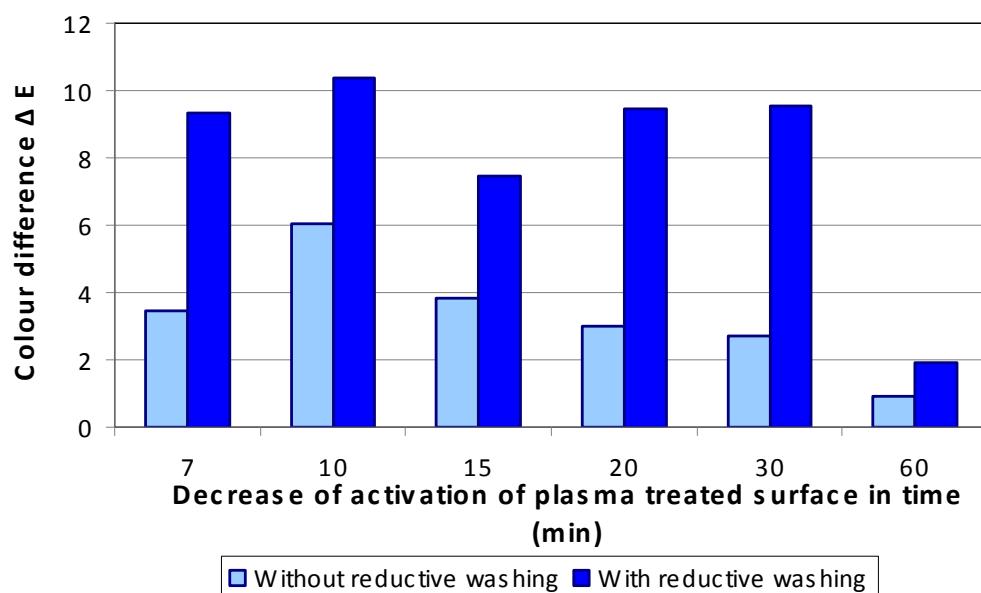


Figure 4 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of measurements of cotton dyed samples (**Bezaktiv Blau**) without reductive dyeing and with reductive dyeing.

The dyed textile materials were tested in accordance with STN EN ISO 105-X12: 2003 „Textiles. Tests for colour fastness. Part X12: Colour fastness to rubbing“ in order to evaluate influence of time of plasma ageing (time from application of low-temperature

plasma under atmospheric pressure on a textile surface up to dyeing process) on colour fastness of the textile material. Evaluated properties were as follows:

- colour fastness to dry rubbing
- colour fastness to wet rubbing

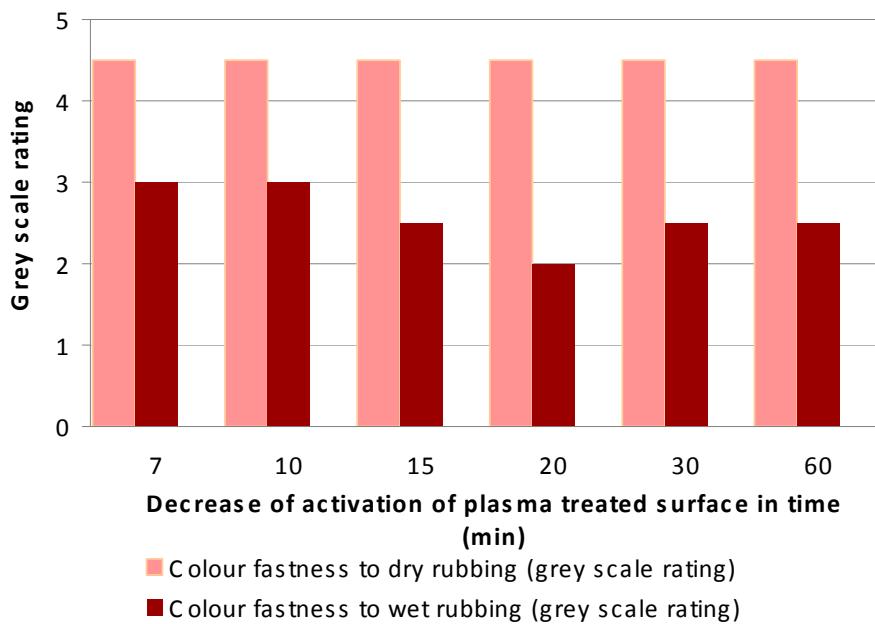


Figure 5 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of determination of colour fastness to dry and wet rubbing of dyed cotton samples (**Bezaktiv Rot**) without reductive washing.

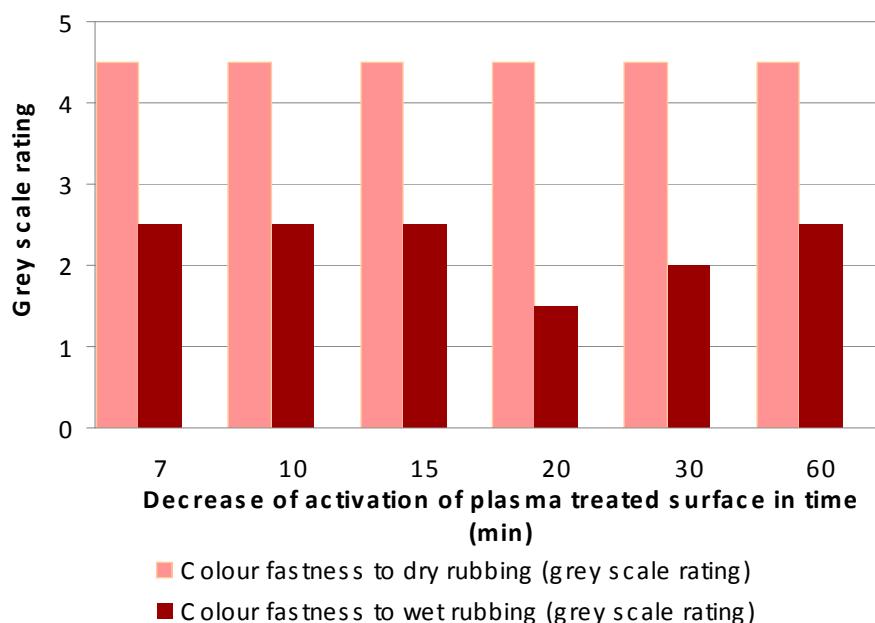


Figure 6 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of determination of colour fastness to dry and wet rubbing of dyed cotton samples (**Bezaktiv Rot**) with reductive washing.

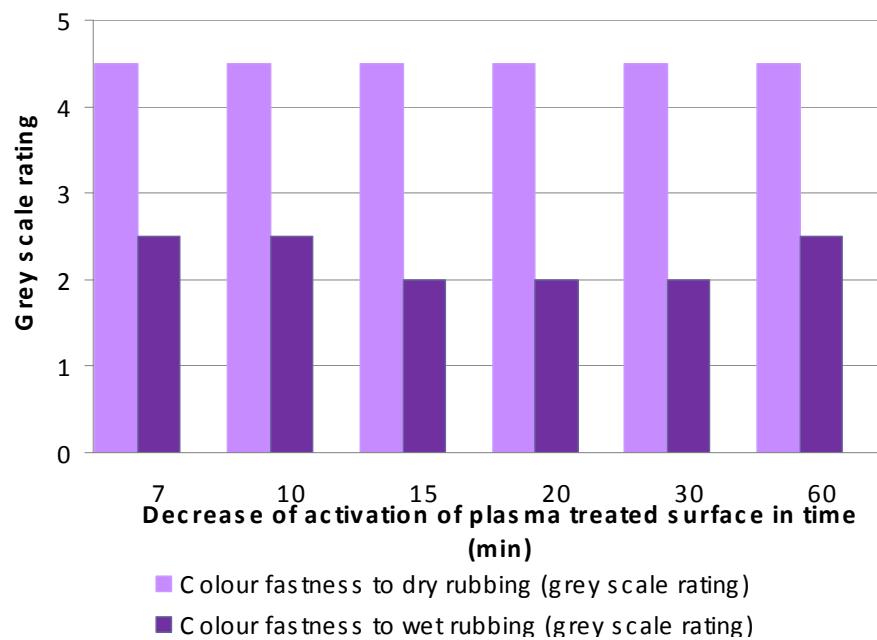


Figure 7 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of determination of colour fastness to dry and wet rubbing of dyed cotton samples (**Bezaktiv Blau**) without reductive washing.

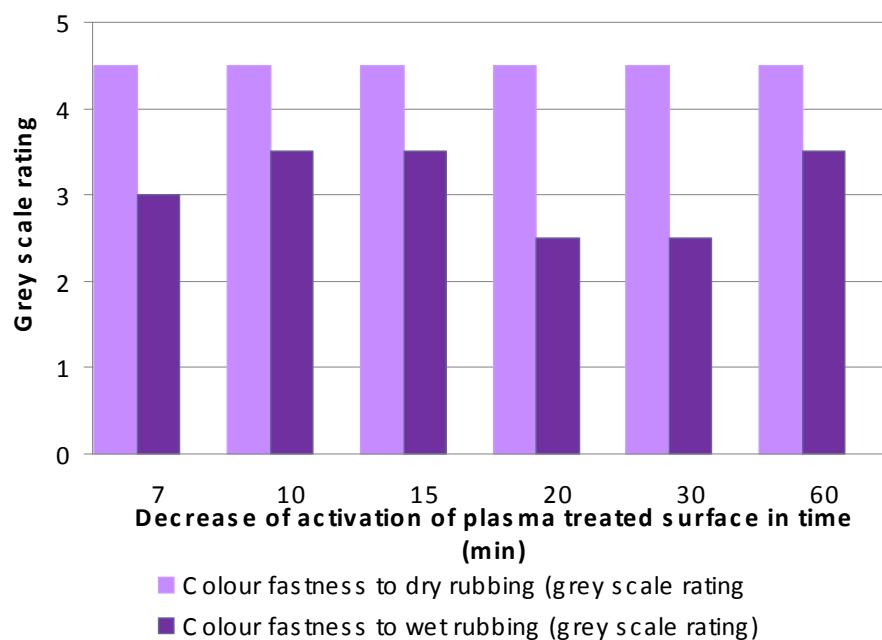


Figure 8 Representation of influence of various ageing time of plasma activated surface – results of determination of colour fastness to dry and wet rubbing of dyed cotton samples (**Bezaktiv Blau**) with reductive washing.

6 CONCLUSION

- Overall colour difference of the dyed samples increases with time of plasma ageing within 15 min up to max. 30 min after plasma activation, then the overall colour difference decreases. It means that a cotton textile material after plasma activation of its surface can be dyed within 15 min (or 30 min), later exhaustion of dyeing bath is worse.
- Influence of time of plasma „aging“ after textile surface activation on dyeing of a cotton bleached fabric was determined as well. Here we can say again that it is possible to dye a bleached cotton fabric

within 15 min (or 30 min) to achieve a required shade (higher colour deviation).

- It was found on evaluation of influence of plasma ageing on colour fastness of textile material that a more satisfactory colour fastness is achieved on dyeing within 15 min from plasma activation of the textile surface.

Acknowledgement: This paper was worked out in the frame of scientific/technical project APVV VMSP-P-0014-09 „Research and innovation of technological processes focused on improvement of quality and manufacture of innovative textile products with a high added value – TEXINTECH“ financed from the means of the Slovak Research and Development Agency, Bratislava, Slovak Republic

VPLYV NÍZKOTEPLOTNEJ PLAZMY NA PODMIENKY FARBENIA TEXTÍLIÍ

Translation of the article

Influence of low temperature plasma on conditions of textile dyeing

V súvislosti s požiadavkou na ekologicky šetrné procesy vysoko účinných povrchových úprav textílií sa hľadajú nové postupy fotochemickej a fyzikálnej modifikácie polymérnych povrchov. Jednou z najvhodnejších metód povrchovej „fyzikálnej“ aktivácie textilného materiálu, v súlade so striknými súčasnými environmentálnymi požiadavkami, sa javí povrchová aktivácia textilného materiálu plazmou. Použitím plazmovej aktivácie dochádza ku transformácii povrchu textilných materiálov na nanometrickej úrovni, s využitím najmä ak je potrebné zvýšiť polaritu polymérneho materiálu za účelom zlepšenia adhézie pri povrchových úpravách resp. farbení.

Inovovaný technologický proces zabezpečený integráciou nízkoteplotnej plazmy generovanej výbojom DCSBD (Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) za atmosférického tlaku umožňuje aplikáciu nových farbiacich postupov s cieľom zvýšenia affinity farbiva ku farbenému textilnému materiálu so súčasnou minimalizáciou zaťaženia životného prostredia. Procesy realizované pri nízkej teplote a atmosférickom tlaku umožňujú kontinuálnu výrobu integráciou progresívnych technológií do tradičného technologického procesu textilnej výroby, bez negatívneho ovplyvnenia jej rýchlosťi a produktivity.

V príspevku chceme poukázať na vplyv nízkoteplotnej plazmy za atmosférického tlaku na vyfarbiteľnosť a stabilitu vyfarbenia prírodných textilných materiálov.

Prezentované bude aj koncepcné riešenie zariadenia na kontinuálnu úpravu textílií nízkoteplotnou plazmou za atmosférického tlaku ZUP 400 s jeho umiestnením do kontinuálnej štvrtprevádzkovej upravárenskej linky v spoločnosti VÚTCH-CHEMITEX, spol. s.r.o. Umiestnenie zariadenia na úpravu textílií nízkoteplotnou plazmou za atmosférického tlaku ZUP 400 zachováva doterajší rozsah technologických aplikácií upravárenského zariadenia, ale zároveň umožňuje kontinuálne prepojenie úpravy textílie nízkoteplotnou plazmou za atmosférického tlaku a následne jej ďalšiu úpravu, napr. chemickú.

Tento príspevok bol prezentovaný na národnej odbornej konferencii „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“ konanej 19-20 mája 2010 v Žiline, Slovenská Republika.

POVRCHOVO FARBITELNÉ POLYPROPYLÉNOVÉ VLÁKNA A PRÍPRAVA KONCENTRÁTOV MODIFIKÁTORA PRE APLIKÁCIU DO POLYPROPYLÉNOVÝCH VLÁKIEN

J. Hudák, Š. Krivoš a V. Zimany

*Výskumný ústav chemických vlákien, a.s., Štúrova 2, 05921 Svit, Slovenská republika
hudak@vuchv.sk*

1. ÚVOD

Polypropylén (PP) patrí do dôležitej skupiny polyolefínov, významných z komerčného hľadiska najmä vďaka ich nízkej cene v kombinácii so zaujímavými fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami. Vyznačuje sa ľahkou spracovateľnosťou, nízkou mernou hustotou, nulovou nasiakavosťou, dobrou chemickou rezistenciou, dobrými antistatickými vlastnosťami, dobrou dostupnosťou a pod. Vzhľadom na svoj polyolefinický pôvod a výrazne hydrofóbny charakter, PP vlákna majú prakticky zanedbateľnú afinitu ku známym, priemyselne využívaným farbivám, takže ich farbenie klasickým, mokrým postupom má takmer nulovú výtažnosť.

Zlepšenie povrchovej vyfarbiteľnosti PP vlákiens je možné dosiahnuť chemickou alebo fyzikálnej modifikáciou. Modifikované PP vlákna predstavujú v súčasnosti jeden zo spôsobov prípravy špeciálnych typov syntetických vlákien, v tomto prípade PP vlákna so zlepšenými vlastnosťami pre ich povrchové farbenie.

Vývoj koncentrátu modifikátora pre prípravu povrchovo farbitelných PP vlákiens

Pri príprave zmesných vlákien je potrebné na zlepšenie kompatibilizácie polymérnych zložiek a prípravu stabilnej zmesi používať kompatibilizátory.

Výber kompatibilizéra do systému polyester a polypropylén bol orientovaný na povrchovo

Použitie polymérov alebo polymérnych zmesí je jedným z účinných spôsobov modifikácie PP s cieľom zvýšenia jeho vyfarbiteľnosti z kúpeľa. Modifikácia PP polyestermi (PES) pri príprave zmesných PP/PES vlákiens s majoritným podielom PP je zaujímavá z hľadiska ich vlastností. PES v zmesi s PP v PP/PES vlákne zlepšuje povrchovú vyfarbiteľnosť PP klasickým postupom, elasticitu vlákiens ako aj ich sorpčné vlastnosti. Polyesterové aditíva viazané v polypropylénovej matrici sú schopné fixovať disperzné farbívá a zvýšiť tak ich vytiahnutie z kúpeľa na vlákno. Na základe poznatkov o difúzii farbiva z roztoku do vlákna ako aj na základe vplyvu nadmolekulovej štruktúry vlákiens na jeho vyfarbenie je možné konštatovať, že difúzia disperzných farbív prebieha primárne do amorfных menej usporiadanych oblastí vlákiens. Polyester v zmesných PP/PES vláknach umožňuje tvorbu menej usporiadanej nadmolekulovej štruktúry týchto vlákiens a podieľa sa na tvorbe medzifázovej vrstvy medzi polymérnymi zložkami, ktorá je považovaná za tzv. tretiu fázu takéhoto polymérneho systému a tým zvyšuje aj vyfarbiteľnosť zmesných PP/PES vlákiens. aktívne látky s aktívnymi funkčnými skupinami a s dostatočne dlhým alifatickým reťazcom s priemernou molekulovou hmotnosťou 3500 – 10000 g/mol. Termickými analýzami DSC a TGA bolo potrebné vyselektovať typ kompatibilizéra, ktorý má fyzikálne konštanty na požadovanej úrovni:

teplota tavenia v intervale 205 – 220°C
nízka entalpia tavenia 27,6 kJ/kg

Príprava vzoriek koncentrátov modifikátora pre povrchovú vyfarbiteľnosť PP vlákien

V prvej fáze pre výskum prípravy modifikovaných PP textilných hodvábov s povrchovou vyfarbiteľnosťou boli pripravené nasledujúce typy PP koncentrátov modifikátora. V rámci riešenia prác na vývoji koncentrátov pre povrchové farbenie boli pripravené 2 typy progresívnych koncentrátov pre výskum prípravy modifikovaných PP textilných hodvábov s povrchovou vyfarbiteľnosťou. U uvedených koncentrátov boli stanovené aplikačné parametre pre prípravu modifikovaných PP vlákien a koncentráty boli otestované pri príprave PP textilných hodvábov.

Tavenina koncentrátu 28/0764 má vyššiu hodnotu pseudoplastickej odchýlky v porovnaní s taveninou koncentrátu 28/0763. Koeficient konzistencie taveniny s koncentrátom 28/0763 je takmer dvojnásobný v porovnaní s taveninou s prídavkom 28/0764. Z toho vyplýva, že prídavok PBT v koncentráte zvyšuje koeficient konzistencie a znižuje pseudoplastickú odchýlku.

Z uvedeného vyplynuli požiadavky na ďalšie vývojové práce pri hľadaní kompatibilizačného systému pre vývoj vhodného typu koncentrátu modifikátora pre povrchovú farbiteľnosť PP vlákien.

Tab. 1 Zloženie PP koncentrátov pre povrchové farbenie PP

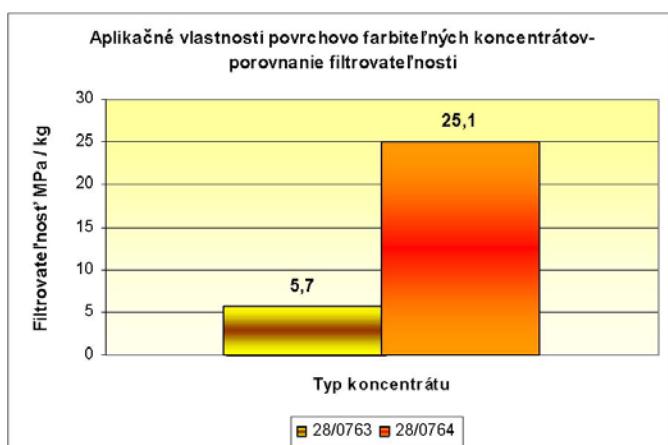
Koncentráty pre povrchové farbenie PP vlákien		
Označenie koncentrátu	Komponent	Koncentrácia [%]
28/0763	Moplen 500	28,4
	PET -LFK	30
	Kompatibilizér I.	11,2
	PBT	30
	Novanik 1010	0,4
28/0764	PET L-FK	30
	Moplen 500	28,4
	Kompatibilizér I.	11,2
	PBT	30
	Kompatibilizér II.	0,4

Tab. 2 Aplikačné vlastnosti PP koncentrátov

Označenie	Index toku [g/10 min]	Prchavé podiel [%]	Prachové časticie [%]
28/0763	675,9	0,514	0,049
28/0764	484,1	0,124	0,133



Obr. 1 Vplyv typu koncentrátu pre povrchové farbenie PP na index toku



Obr. 2 Vplyv typu koncentrátu pre povrchové farbenie PP na filtrovateľnosť

Vplyv kompatibilizéra na aplikačné vlastnosti koncentrátov pre povrchové farbenie

Vplyv kompatibilizéra IRST-22 sme overili prípravou koncentrátu s označením 28/0886. Použitím kompatibilizéra IRST-22 došlo k

výraznému zlepšeniu prevádzkovej istoty procesu hnetenia - tavenia premixu.

Tab. 3 Termické konštanty kompatibilizéra IRST-22 (DSC 4 Perkin Elmer)

Označenie vzorky	T_{em} [°C]	ΔH_m [kJ / kg]	T_m [°C]
IRST-22	205,1±1	27,6±1,4	216,3±1
	T_{ec} [°C]	ΔH_{mc} [kJ / kg]	T_c [°C]
IRST-22	183,2±1	34,96±1,7	176,1±1

Tab. 4 Úbytky hmotnosti kompatibilizéra IRST-22 pri rôznych teplotných režimoch TGA-6 Perkin Elmer

Zdržná doba min	180°C	200°C	280°C
0 min	1,03	1,15	1,40
5 min	1,17	1,33	1,54
10 min	1,20	1,40	1,64
15 min	1,22	1,45	1,68
20 min	1,22	1,49	1,73

Tab. 7 Koloristické vlastnosti PP vlákien s jednotkovou jemnosťou 2 dtex aditivovaných koncentrátom 28/0886

Koncentrácia 28/0886 [%]	PP vlákna 2 dtex Tatren HT-25 11					
	L*	a*	b*	Výrok	St. Zažlt.	AVG Strenght
0,0	93,88	-0,59	0,95	G1	5,0	100,00
1,0	92,96	-0,53	2,13	B	4,0	130,12
2,0	91,63	-0,35	3,61	R1	3,0	187,83
4,0	91,03	-0,09	4,49	R2	2,0	215,69
6,0	90,15	0,11	4,70	R2	2,0	259,52
8,0	89,03	0,40	5,77	R3	2,0	327,76
10,0	89,03	0,47	5,76	R3	2,0	325,28
12,0	89,06	0,46	5,86	R3	2,0	322,69
16,0	89,78	0,36	5,77	R3	2,0	280,18

Hodnotenie aplikáčnych vlastností koncentrátu potvrdilo správnosť výberu kompatibilizéra, čo sa prejavilo zrovnomenením tokových vlastností taveniny koncentrátu pri 270°C. Číselne je to pokles variačných koeficientov z 30% na hranicu 4%.

Vplyv aditivácie koncentrátom pre povrchové farbenie na koloristické vlastnosti PP vlákien

Pre hodnotenie koloristických vlastností sme pripravili hladké dížené PP vlákna s jednotkovou jemnosťou 2 dtex s obsahom koncentrátu 28/0886 od 1% do 16% čo

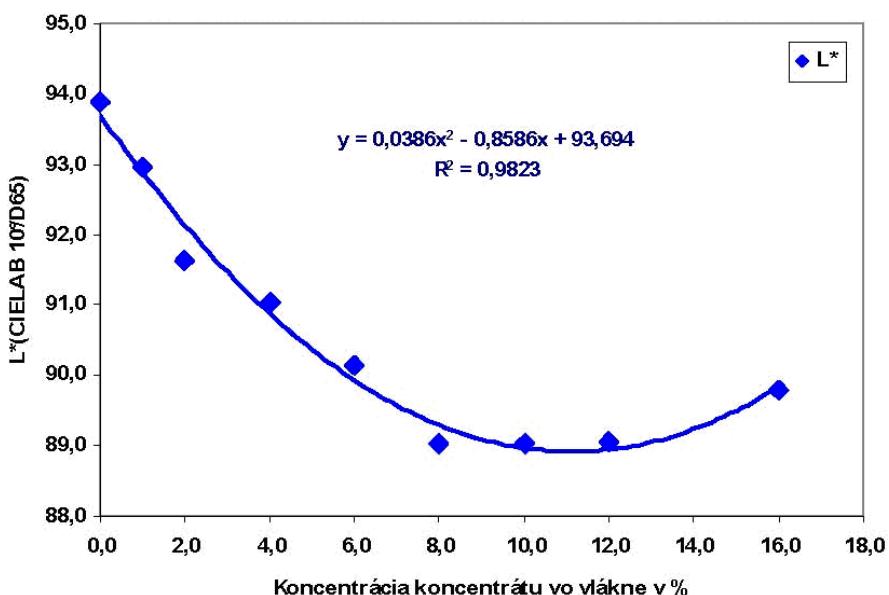
zodpovedá obsahu kompatibilizéra od 0,1% do 1,6% vo vlákne.

Vplyv aditívácie sa prejavil:

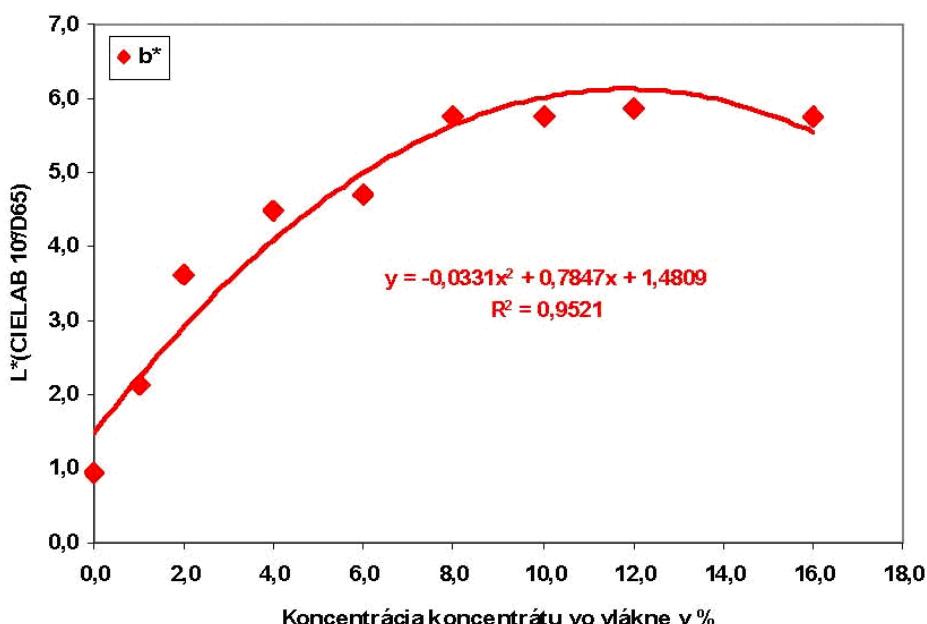
- zvýšením relatívnej farebnej sily
- posunom hodnôt koloristickej súradnice $b^*(\text{CIELAB D65/10}^\circ)$ z modrej do žltej oblasti
- poklesom hodnôt koloristickej súradnice $L^*(\text{CIELAB D65/10}^\circ)$ z jasnej do tmavej oblasti.
- celkový farebný efekt hodnotených vláken sa dá charakterizovať podľa hodnotenia

bieli s farebným prechodom zo sotva postrehnutelného modro-zeleného nádychu cez neutrálny odtieň po stredný červeno-fialový nádych.

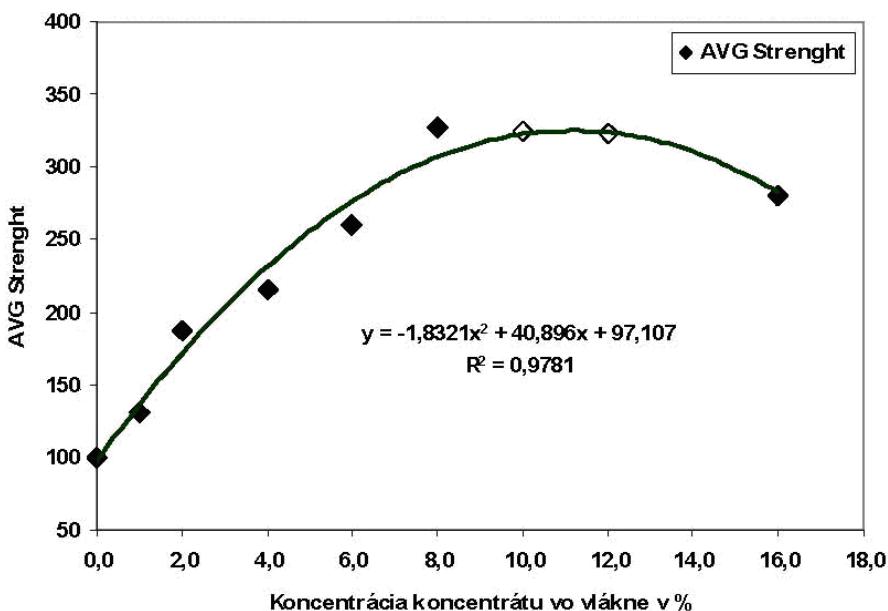
Koloristické vlastnosti PP vláien s jednotkovou jemnosťou 2 dtex aditivovaných koncentrátom pre povrchové farbenie (28/0886 10% IRST-22)



Obr. 3 Vplyv stupňa aditívácie PP vláien na farebný prechod jasná - tmavá



Obr. 4 Vplyv stupňa aditívácie PP vláien na farebný prechod žltá – modrá



Obr. 5 Vplyv stupňa aditivácie PP vlákien na farebnú silu v porovnaní so štandardom neofarbené, režné PP vlákna štardarde prechod žltá -modrá

Prevádzková validácia prípravy koncentrátu pre povrchové farbenie PP vlákien

Prevádzkové overenie prípravy koncentrátu (pod pracovným označením 8801-PPf-60) sme uskutočnili na priemyselnom zariadení WP ZDSK – 53. Účelom skúšobnej prevádzky bolo overiť výsledky laboratórneho výskumu a odladenie technologických postupov prípravy na priemyselnom zariadení. Hodnotenie aplikačných vlastností koncentrátu 8801-PPf-60 preukázalo značné nedostatky v oblasti tokových vlastností taveniny:

- nízka rovnomernosť tokových vlastností
- variačné koeficienty rozhodujúcich tokových parametrov indexu toku a viskozity dosahovali 30%.

Táto skutočnosť sa prejavila zníženou prevádzkovou istotou procesu tavenia - hnetenia premixu. Poloprevádzkovým overením sme identifikovali príčiny zhoršenej prevádzkovej istoty procesu prípravy a nerovnomerných tokových vlastností taveniny koncentrátu:

- nevhodný typ kompatibilizéra
 - použitie dvoch typov polyesterov
- PET – 1 lineárna štruktúra s vysokou kryštalinitou

PET – 3 nelineárna štruktúra s amorfou štruktúrou

Koncentrát mal značné nedostatky a neboli konečným riešením na priemyselné využitie v procese aditivácie PP vlákien.

Tab. 8 Zloženie koncentrátu pre povrchové farbenie PP vlákien

Označenie koncentrátu	8801-PPf-60	
Polymérna matrica	PP	28,4%
Aktívna zložka	PET 1	30,0%
Aktívna zložka	PET 3	30,0%
Aditívum	Kompatibilizér 1	11,2%
Dispergátor	Kompatibilizér 2	0,4%

Tab. 9 Aplikačné vlastnosti PP koncentrátov pre povrchové farbenie PP vlákien

Ozn.	ITv [cm ³ /10min]	S [cm ³ /10min]	Cv [%]
8801-PPf-60	74,95	24,76	30,06
	Viskozita [Pa.s]	S [Pa.s]	Cv [%]
	163,1	63,2	38,62
	ITm [g/10min]	Hustota taveniny [g/cm ³]	Filtrovateľ. [MPa/kg]
	68,52	0,825	36

Prevádzková validácia prípravy povrchovo farbitel'ných PP Txh pri použití vyvýjaných koncentrátov

Boli testované typy modifikátorov pod pracovným označením 88001-PPf-60 a

Tab.10 Fyzikálno mechanické vlastnosti - povrchovo farbitel'né vlákno

Sortiment	Aditívum	Konc adit. [%]	POY				Tvarovanie		
			Jemn. [dtex]	Pevnosť [cN]	Rel. pevn. [cN/dtex]	Ťažnosť [%]	DP	Tepl. [°C]	D/Y
50/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	13,3	89	154	1,73	265	1,673	90	1,75
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	10	142,4	240	1,69	327	1,800	95	1,75
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	13,3	144,5	213	1,47	316	1,800	95	1,75
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	16,7	145,8	222	1,52	344	1,800	95	1,75
72/50 x 1 FT	28/0886 VUCHV	10	122,1	176	1,44	234	1,789	116	1,85
50/50 x 1 FT	TYP B	10	82	-	-	-	1,599	116	1,85
56/43 x 1 FT dutá	TYP B	10	86	-	-	-	1,599	116	1,85
84/43 x 1 FT dutá	TYP B	10	138	-	-	-	1,741	116	1,85
50/50 x 1 FT	TYP B	10	82	-	-	-	1,557	116	1,90
72/50 x 1 FT	TYP B	10	119	256	2,16	257	1,721	116	1,75

Ako bolo uvedené v predchádzajúcej časti, pri príprave vlákien sa testovalo viac typov modifikátorov, jednak z vlastného vývoja a tiež pre porovnanie aj štandardné, komerčne ponúkané modifikátory. Dosiahnuté

fyzikálno-mechanické vlastnosti z pripravených vzoriek vlákien za použitia vyvinutých modifikátorov boli hodnotené pozitívne, v porovnaní so vzorkami vlákien za použitia komerčných modifikátorov.

Tab.11 Fyzikálno mechanické vlastnosti - povrchovo farbitel'né vlákno

Sortiment	Aditívum	Konc adit. [%]	Finálne vlákno					Poč. pr. [1/m]
			Jemn. [dtex]	Pevnosť [cN]	Rel. pevn. [cN/dtex]	Ťažnosť [%]	KK [%]	
50/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	13,3	48,7	127,2	2,61	84,1	29,6	101
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	10	85,2	237,7	2,79	90,4	31	97
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	13,3	84,8	231,5	2,73	97,6	27,4	112
84/50 x 1 FT	88001-PPf-60 VUCHV	16,7	85,7	215,1	2,51	96,2	29,2	89
72/50 x 1 FT	28/0886 VUCHV	10	73,9	172,5	2,34	76,4	30,6	30
50/50 x 1 FT	TYP B	10	53,1	146,5	2,76	76,4	30,1	99
56/43 x 1 FT dutá	TYP B	10	59,4	198,5	3,34	71,2	30,8	81
84/43 x 1 FT dutá	TYP B	10	88,8	330,1	3,72	59,1	20,8	88
50/50 x 1 FT	TYP B	10	55,5	202,0	3,64	94,1	29,1	-
72/50 x 1 FT	TYP B	10	77,8	240,8	3,10	81,7	26,1	107

Koncentrát 8801-PPf-60 mal značné nedostatky a nie je konečným riešením na priemyselné využitie v procese aditivácie PP vlákien. Doriešenie kvality tohto typu koncentrátu a jeho validácia v

prevádzkových podmienkach bude hlavnou náplňou výskumných prác v roku 2010.

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou pre podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0289-07.

SURFACE DYEABLE POLYPROPYLENE FIBRES AND PREPARATION OF CONCENTRATES OF A MODIFIER FOR APPLICATION IN POLYPROPYLENE FIBRES

Translation of the article

Povrchovo farbitel'né polypropylénové vlákna a príprava koncentrátov modifikátora pre aplikáciu do polypropylénových vlákiens

Polypropylene (PP) belongs to a group of polyolefines, important from commercial viewpoint mainly due to their low price in combination with interesting physical and chemical properties. It shows easy workability, low specific density, zero absorptivity, good chemical resistance, good antistatic properties, good availability etc. PP fibres show practically negligible affinity to well-known industrially used dyestuffs due to their polyolefinic origin and strongly hydrophobic character, therefore their dyeing using typical wet process has nearly zero dye yield.

Improvement of surface dyeability of PP fibres can be achieved by chemical or physical modification. At present, modified PP fibres represent one of methods used for preparation of special types of synthetic fibres, in this case PP fibres with improved properties for their surface dyeing.

Application of polymers or polymer blends is one of efficient ways of PP modification aimed at improvement of their dyeability on bath dyeing. Modification of PP with polyesters (PES) on preparation of blended PP/PES fibres with a majority PP share is interesting from a viewpoint of their properties. PES in a blend with PP in PP/PES fibre improves surface dyeability using conventional procedure, elasticity of the fibres as well as their sorptive properties. Polyester additives bonded in a polypropylene matrix are able to fix disperse dyestuffs and improve this way their exhaustion from the bath to a fibre. It is possible to state on the base of knowledge about dyestuff diffusion from solution to a fibre as well as on the base of influence of the supermolecular structure of the fibre on its dyeing that diffusion of disperse dyestuffs proceeds primarily to amorphous, less arranged fibre regions. Polyester in blended PP/PES fibres allows formation of less arranged supermolecular structure of these fibres and it takes part in formation of interfacial layer between the polymeric components which is considered to be so-called third phase of such a polymer system and this way it improves also dyeability of the blended PP/PES fibres. Compatibilizers are necessary to be used on preparation of the blended fibres to improve compatibilization of the polymer components.

Selection of a compatibilizer for the polyester/polypropylene system focused on surface-active compounds with active functional groups and with sufficiently long aliphatic chain with an average molecular mass of 3500 – 10000 g/mol. A compatibilizer with physical constants on a required level was selected using DSC and TGA thermic analyses.

The physical constants are as follows:

- melting temperature in the range of 205 °C – 220 °C
- low melting enthalpy 27.6 kJ/kg

Several types of modifiers were tested in the frame of fibre preparation. They included modifiers from development of our own as well as standard, commercially available modifiers for comparison. The achieved physico-mechanical properties of the prepared samples made using the developed modifiers were evaluated positively in comparison with the fibre samples made using the commercially available modifiers.

Tento príspevok bol prezentovaný na národnej odbornej konferencii „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“ konanej 19-20 mája 2010 v Žiline, Slovenská Republika.

ŠTRUKTÚRA A VLASTNOSTI VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV NA BÁZE POLYLAKTIDOVÝCH, BAMBUSOVÝCH A POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKNIEN

K. Štefanková¹, J. Balogová², K. Holcová¹, M. Jambrich¹, J. Lučivianský² a J. Vnenčáková³

¹*Fakulta priemyselných technológií TnUAD Púchov*

²*Chemosvit – Fibrochem, a.s. Svit*

³*Výskumný ústav chemických vlákien, a.s. Svit*

Stefankova.K@gmail.com

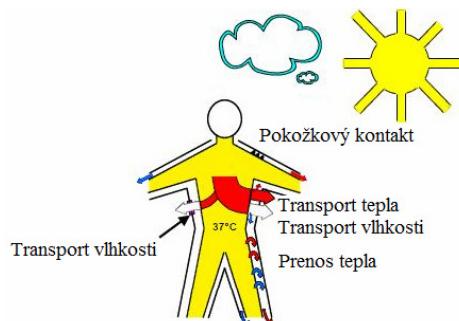
1. ÚVOD

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

Vláknité 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 vlastnosti bolo uskutočnené objektívnymi fyzikálno-chemickými metódami a subjektívou metódou pomocou probantov nosením. Náročnosť na vlastnosti vláknitých materiálov na ošatenie, bytový textil a technické textílie sa sústavne zvyšujú nielen na fyzikálno-mechanické, ale hlavne na fyziologické a špecifické úžitkové vlastnosti ako je antimikrobiálna, antistatická a nehorľavá účinnosť, biokompatibilita a pod. Veľký dôraz sa kladie i na vlastnosti súvisiace s enviromentálnymi problémami ako je biodegradovateľnosť a recyklovateľnosť textilných výrobkov. Nie menej významný je

aj problém surovinových zdrojov, kde sa zdôrazňuje využitie obnoviteľných zdrojov surovin s vhodnými spracovateľskými a úžitkovými vlastnosťami. Vláknité materiály určené na prípravu výrobkov pre ošatenie musia zabezpečiť dobrý termofyziologický a pokožkovosenzorický komfort pri nosení pri rôznych činnostiach človeka a klimatických podmienkach [1-4].

Hlavné fyziologické vlastnosti textilných materiálov sú transportné vlastnosti tepla, vlhkosti a vzduchu, čo vyplýva z potrieb pri nosení odevného výrobku a zo základných fyziologických činností kože [1, 2].



Obr.1 Schéma termofyziologického efektu textílie [2]

Fyziologické vlastnosti vláknitých materiálov závisia najmä od materiálového zloženia a ich makromorfologickej štruktúry. Zloženie textílie udáva druh a typ vlákien, konštrukcia textílie a obsah vzduchu v textílii. Z tohto hľadiska je textilný výrobok kompozit zložený z vlákien a vzduchu pričom každá kompozitná zložka ma významný vplyv na jej fyziologické vlastnosti [3].

2. TEORETICKÁ ČASŤ

V súčasnosti sa veľká pozornosť venuje mikrobiálnym polymérnym systémom, ktoré sú pripravované na báze prírodných obnoviteľných netoxických produktov. Rovnako nové typy vláken z mikrobiálnych polymérov sú využívané v bytových a technických textiliach ako sú agrotextílie, textílie pre medicínu, priemyselné výrobky, EKO textílie a iné.

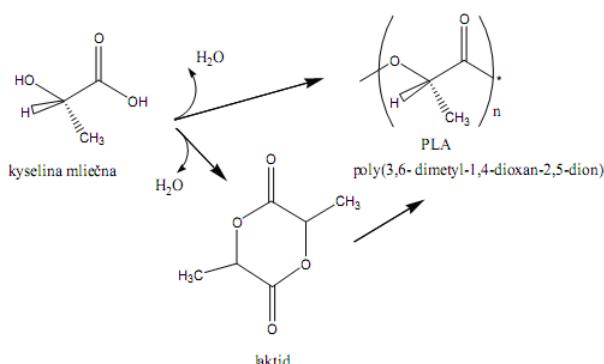
Príprava mikrobiálnych typov vláken a vláknitých materiálov je založená najmä na produktoch poľnohospodárstva a z lesohospodárstva (kukurica, zemiaky, cukrová repa, trstina, odpadová biomasa, drevo, slama a iné), [5-10].

Z mikrobiálnych typov polymérov pre prípravu vláken je najviac preskúmaná výroba polymliečnej kyseliny.

Vďaka svojej biodegradovateľnosti a biokompatibilite si výrobky z nej za posledných 40 rokov nachádzali uplatnenie v rôznych oblastiach priemyselných a spoločenských aplikácií. Výrobu PLA a vláien zabezpečujú viaceré firmy [5-10]. V roku 2008 bola výroba PLA cca 400 000 t/r.

Polymliečna kyselina (PLA) sa pripravuje dvoma spôsobmi [15]:

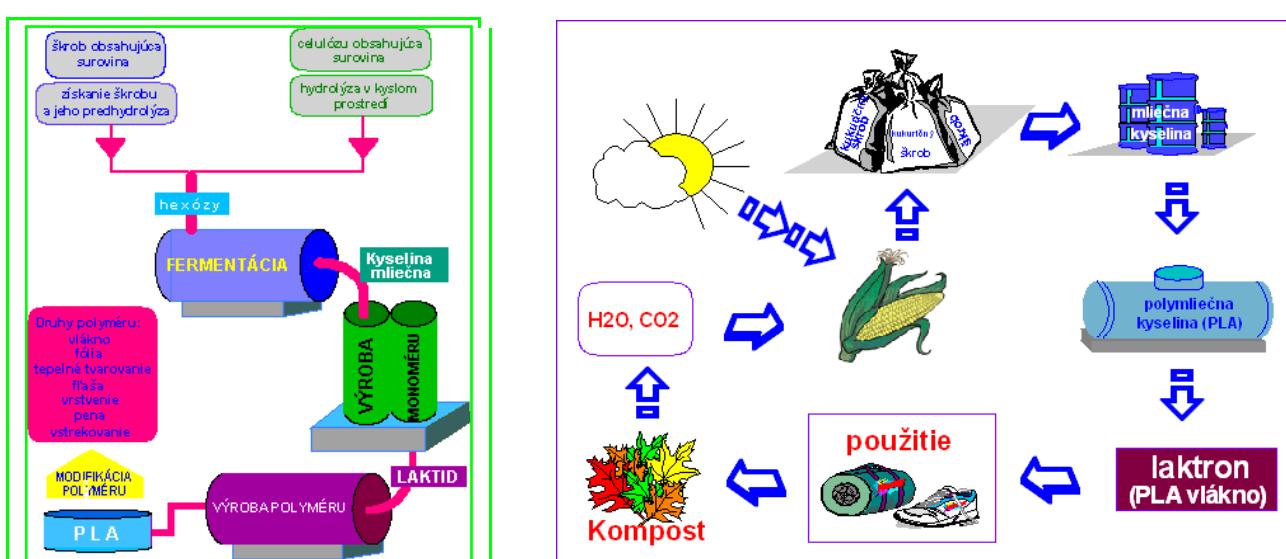
- priamou polykondenzáciou kyseliny mliečnej,
- nepriamo cez dimér-lactid polymerizáciou otvorením kruhu.



Obr. 2 Výroba PLA [15]

Polymliečna kyselina patrí do skupiny mikrobiálnych polymérov s lyotropným a termotropným charakterom. PLA má teplotu topenia 175°C, teplotu kryštalizácie 103°C a teplotu skelného prechodu 58°C, príjem vlhkosti je 0,5%.

Z uvedených dôvodov príprava sa vlákna môže uskutočňovať z roztoku, alebo taveniny polyméru. V tomto období sa PLA vlákno pripravuje štandardným postupom z taveniny polyméru. Fyzikálno – mechanické vlastnosti vláien (hodváb, striž, NM) sú porovnatelné s vlastnosťami klasických syntetických vláien [15, 16].

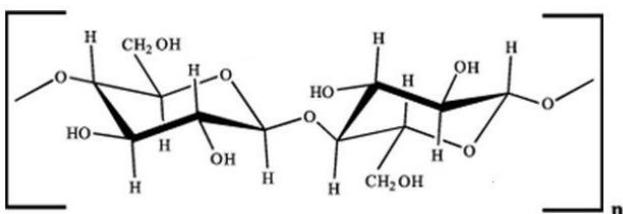


Obr. 3 Príprava a recyklácia PLA vláien [17]

Ďalším zaujímavým typom vlákna z obnoviteľného zdroja surovín je bambusové vlákno, ktoré mimo biodegradability má prirodzenú antimikrobiálnu účinnosť. Bambusové vlákno je regenerát celulózy [1-4, 12-14].

Bambus je všeobecný termín pre skupinu vysokých drevitých tráv (podčeľad' Bambusoideae, rodu Andropogoneae/Poaceae). Vyskytuje sa v pôvodnej vegetácii v mnohých častiach tropických, subtropických a stredných teplotných pásmach. Existuje približne 1250 druhov v 75 rodoch, väčšina ktorých je relatívne rýchlo rastúca, dosahujúca zrelosť piatym rokom.

Textilné materiály z bambusu boli len nedávno uvedené na trh odevného priemyslu. Na výrobu vlákien sa používa bambus - Moso (*Phyllostachys pubescens*). Bambusové vlákno patrí do skupiny celulózových vlákien.



Obr. 4 Molekulová štruktúra jednotky celulózy [2]

Chemický proces prípravy vlákien využíva bambusovú buničinu podobne ako je výroba viskózových vlákien [15]. Aplikované PP vlákna na prípravu vláknitých materiálov sme dostatočne popísali v našich publikáciách [1, 3].

Tab. 1 Fyzikálno - mechanické vlastnosti vlákien a priadzi (STN EN ISO 2060 a 2062), [1-3]

vzorka	100% PP	100% PLA		100% Bs	100% ba
Dĺžková hmotnosť [tex]	17,30	63,31	15,8	29,17	29,72
Pevnosť [cN]	432,05	376,40	573,5	417,30	417,30
Ťažnosť [%]	67,92	33,47	31	10,12	5,37
Relativná pevnosť [cN/dtex]	2,49	0,59	3,63	1,43	1,30
	th	P	th	P	P

PP hodváb, PLA priadza, Bs priadza, ba priadza

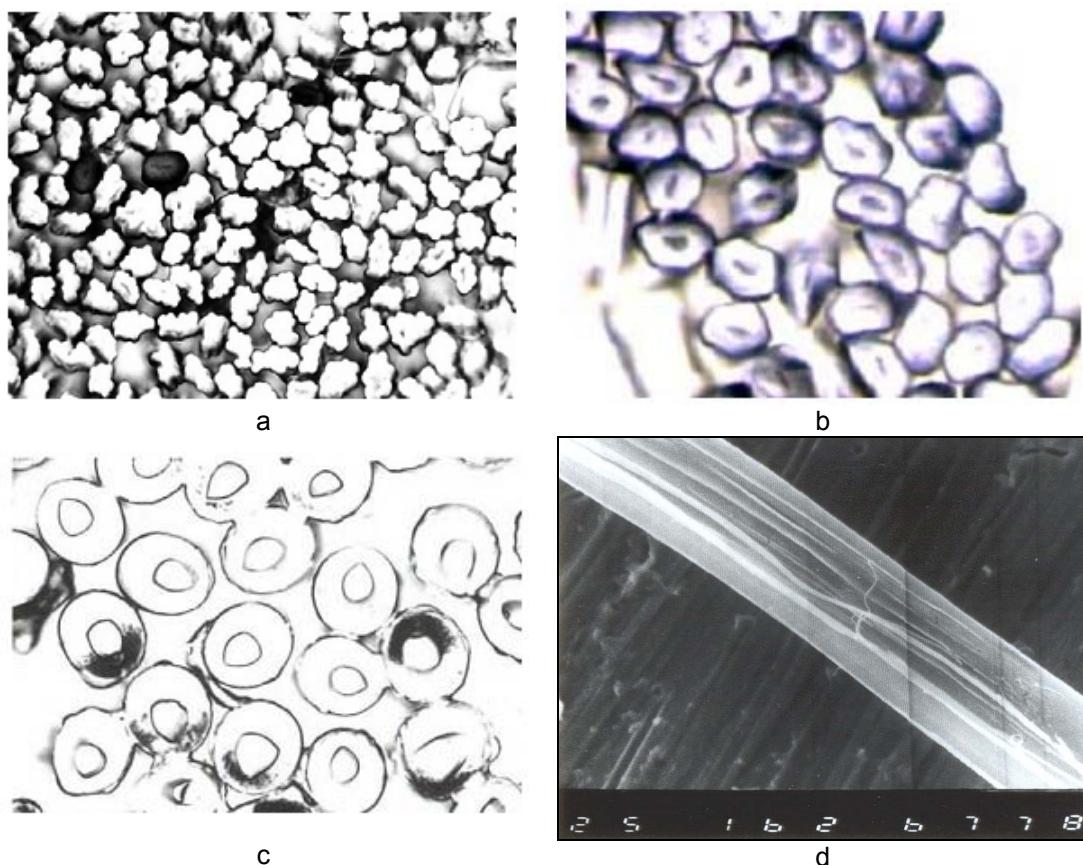
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Naše experimentálne práce boli zamerané na prípravu vláknitých materiálov a hodnotenie ich štruktúry, fyzikálno - mechanických, fyziologických a úžitkových vlastností. Vláknité materiály – pleteniny boli pripravené z polypropylénových, polylaktidových (PLA), bambusových (Bs) vlákien a ich zmesí. Štruktúra a vlastnosti boli hodnotené pomocou objektívnych fyzikálno - chemických metód a úžitkové vlastnosti výrobkov z nich sme posudzovali subjektívnymi metódami pomocou probantov nosením.

Na Obr. 5 sú uvedené priečne rezy PP, PLA a Bs vlákien.

Priečny rez Bs vlákien je so skin efektom a PP a PLA sú duté vlákna s čiastočným skin efektom. Z uvedených typov vlákien boli pripravené pleteniny u ktorých sme hodnotili makromorfologickú štruktúru, fyzikálno-mechanické, fyziologické a úžitkové vlastnosti nasledujúcich vzoriek :

- pletenina s materiálovým zložením 100% PP,
- pletenina s materiálovým zložením 100% PLA,
- pletenina s materiálovým zložením 100% Bs,
- pletenina s materiálovým zložením 35% PP a 65% PLA,
- pletenina s materiálovým zložením 46% PP a 54% Bs,
- pletenina s materiálovým zložením 30% PP.



Obr. 5 Priečne rezy Bs, PP, PLA vlákien. a. Bs, b. PP, c. PLA , d. REM vnútorná štruktúra PLA

Tab. 2 Fyzikálno-mechanické vlastnosti pletenín (STN EN ISO 139 34-1, STN ISO 3801, STN EN 1497).

Vzorka	Pevnosť [N]	Ťažnosť [%]	Plošná hmotnosť [g/m ²]	Počet očiek na 1cm ²	
				riadok	stlpec
100% PP	863	169,0	273,3	6	9
100% PLA	226	81,5	197,7	6	8
100% Bs	293	87,0	269,7	6	8
65% PLA/ 35%PP	552	127,6	336,2	6	9
54%Bs / 46%PP	572	117,8	282,3	6	9
16% Bs/54% PLA/ 30% PP	546	112,8	370,8	6	8,5

Fyzikálno – mechanické vlastnosti pletenín sú jednoznačne ovplyvňované fyzikálno – mechanickými vlastnosťami vlákien a ich podielové zastúpenie vo vláknitých materiáloch. V našom prípade najlepšie fyzikálno – mechanické vlastnosti boli namerané pre PP vlákna. Fyziologické vlastnosti pletenín boli hodnotené z hľadiska transportu vlhkosti (vzlínaním STN 800828) a

transportu tepla (kontaktnou metóou ALAMBETA) [1]. V Tab. 3a- 3b sú uvedené priemerné hodnoty kapilárnej vzlínavosti pletenín.

Transport vlhkosti vláknitých materiálov – pletenín je najpriateľnejší u pletenín z PP a Bs vlákien.

Tab. 3a Priemerné hodnoty kapilárnej vzlínavosti pletenín [3]

Vzorka	po 2 min.		po 30 min.	
	Stĺpec [cm]	Riadok [cm]	Stĺpec [cm]	Riadok [cm]
100% PP	7,1	6,7	7,22	6,7
100% PPx	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

PPx – PP po vypraní preparácie

Tab. 3b Kapilárna vzlínavosť pletenín

Vzorka	PE	PES	PA
s preparáciou	8,3	8,4	9
bez preparácie	0,3	1,8	7,3

V tabuľke 4 sú uvedené parametre charakterizujúce tepelno - izolačné vlastnosti pletenín.

Tepelno – izolačné vlastnosti vláknitých materiálov potvrdzujúc pomocou λ – tepelná vodivosť a r – plošný tepelný odpor sú najlepšie z PLA vláken a u integrovaných pletenín v kombinácii PLA a PP vláken.

Z výsledkov plošného tepelného odporu v Tab. 4 a 5 vyplýva poznatok, že kombinácia PP a PLA vláken v pleteninách sa prejavuje synergickým účinkom, čo je

Tab. 4 Tepelno-izolačné vlastnosti pletenín na rubnej strane (RS).

Samples		$\lambda \cdot 10^{-3}$ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	b [W.m ⁻² .s ^{1/2} .K ⁻¹]	$r \cdot 10^{-3}$ [W. ⁻¹ .m ⁻² .K]	h [mm]	q [W.m ⁻²]
100% PP	priem.	55.2	150	22.1	1.22	1.15
	v _k [%]	0.6	2.2	1.0	0.5	2.9
100% PLA	priem.	37.7	76.0	33.3	1.26	0.6
	v _k [%]	2.5	7.5	1.3	2.3	4.6
100% Bs	priem.	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	priem.	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	priem.	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	priem.	47.4	119	34.9	1.66	0.72
	v _k [%]	0.9	2.2	2.0	1.7	2.9

Poznámky: λ – merná tepelná vodivosť, b – tepelná absorbivita, r – plošný tepelný odpor, h – hrúbka pleteniny, q – tepelný tok

dôležitým poznatkom skutočnosti pre ovplyvňovanie fyziologických vlastností vláknitých materiálov pre ošatenie.

Hodnotenie fyziologických a úžitkových vlastností textílií – pletenín a výrobkov z nich – ponožiek, bolo vyhodnotené vedľa objektívnych fyzikálno – chemických metód aj metódami subjektívnymi pomocou probantov nosením. Pre hodnotenie úžitkových vlastností nosením boli pripravované ponožky s nasledujúcim materiálovým zložením :

A vzorka s materiál. zložením 100% PP

B vzorka s materiál. zložením 100% PLA

C vzorka s materiál. zložením 100% Bs

D vzorka s materiál. zložením 65% PLA/35% PP

E vzorka s materiál. zložením 54% Bs/46% PP

F vzorka s materiál. zložením 16% Bs/54% PLA/30%PP.

Probantami boli hodnotené tieto ukazovatele: [2]

- ohmat
- odolnosť voči oderu
- žmolkovitosť
- tepelno-izolačné vlastnosti
- stálosť tvarov
- komfort pri nosení.

Charakteristika úžitkových vlastností nosením je popísaná v práci [2]. Získané výsledky nosením hodnotené probantami sú v Tab. 5.

Tab. 5 Hodnotenie úžitkových vlastností piatimi stupňami hodnotenia [3].

Vzorky	A	B	C	D	E	F
Ohmat	hebký, jemný	tuhý, drsný, mäkký	mäkký, hebký	tuhý, drsný, mäkký	mäkký, hebký	tuhý, drsný, mäkký
Odolnosť voči oderu	☀	▶	☀▶	☀▶	☀▶	☀▶
Žmolkovitosť	☀	▶\square	☀▶	☀▶	☀▶	☀▶
Tepelno-izolačné vlastnosti (3-1)	☀▶	☀▶	☀▶	☀▶	☀▶	☀▶
Stálosť tvarov	☀	▶\square	\square	☀▶	▶\square	▶
Komfort pri nosení	▶	\square\square	☀▶	\square\square	☀▶	\square\square

☀ stupeň hodnotenia 5-výborne ▶ stupeň hodnotenia 4-veľmi dobre

\square stupeň hodnotenia 3-dobre \diamond stupeň hodnotenia 2-slabé

\times stupeň hodnotenia 1-nevyhovujúce

4. ZÁVER

Cieľom tejto práce bola príprava integrovaných vláknitých materiálov zo zmesi vlákien syntetických, mikrobiálnych a celulózových s hydrofilným, hydrofóbnnym, biokompatibilným, antimikrobiálnym a biodegradovateľným charakterom. Mikrobiálne a celulózové vlákna sú z obnoviteľných zdrojov surovín a sú recyklovateľné. Kombinácia týchto vlákien umožnila prípravu integrovaných vláknitých materiálov s dobrými fyzikálno – mechanickými, fyziologickými, úžitkovými vlastnosťami a dobrým komfortom nosenia. Pre zabezpečenie potrebných fyzikálno – mechanických vlastností integrovaných textilií sú dôležité mechanické vlastnosti aplikovaných vlákien. Pevnosti PP vlákien ovplyvnili i mechanické vlastnosti integrovaných textilií. Ak porovnáme pevnosti integrovaných textilií – pletenín pripravených s PP, PLA, Bs vlákien (Tab. 2) a zmesi PLA/PP, Bs/PP, Bs/PLA/PP zistíme, že ich pevnosti nie sú aditívou hodnotou ale

skôr synergickým efektom. To je jedným z dôležitých poznatkov prípravy integrovaných vláknitých materiálov na báze PP, PLA, Bs a ich zmesi. Makromorfologická štruktúra integrovaných vláknitých materiálov – pletenín je dôležitým faktorom z hľadiska fyzikálno – mechanických, fyziologických, úžitkových vlastností. Najpriaznivejšie stacionárne tepelno-izolačné vlastnosti ako je tepelná vodivosť (λ) a plošný odpor (r) sa namerali u pletenín z PLA vlákien a zo zmesi PLA/PP vlákien (Tab. 4). I v tomto prípade kombinácia PLA a PP vlákien sa prejavila synergickým efektom. Stacionárne tepelno-izolačné vlastnosti sú podmienené jednak štruktúrou vlákien a makromorfologickou štruktúrou pletenín.

Experimentálne práce nám umožnili získať poznatky o vplyve materiálového zloženia na úžitkové vlastnosti integrovaných pletenín. Integrované pleteniny aj výrobky z nich na báze PP, PLA, Bs vlákien boli hodnotené objektívnymi a subjektívnymi metódami. Hodnotenie fyziologických vlastností najmä transportu vlhkosti a tepla umožnilo

charakterizovať úroveň úžitkových parametrov pripravených pletenín pre aplikáciu v textiliach pre ošatenie, bytových a technických textiliach. Môžeme konštatovať že kombinácia hydrofóbneho PP vlákna a hydrofilných Bs a mikrobiálnych PLA vlákiem umožňujú pripraviť textilie – pleteniny s fyziologickým systémom zabezpečujúcim dobrý termofyziologický a pokožkovo senzorický komfort. Najvhodnejšou kombináciou vlákiem pre prípravu pletenín sa javí kombinácia PP, PLA a Bs vlákiem s predpokladom antimikrobiálnej prírodnej úpravy. Prevážná časť vlákiem predstavuje typy materiálov s biodegradovateľnou recykláčnou charakteristikou a sú z obnoviteľných pôdohospodárskych zdrojov. Využitie týchto vlákiem na prípravu integrovaných vláknitých materiálov aplikovaných vo výrobkoch pre ošatenie, bytové a technické textilie a pre podobné účely je perspektívou pre 21. storočie.

Podakovanie: Táto práca vznikla s podporou agentúry VEGA, grant 1/0406/08 a VMSP-P-0019-09

5. LITERATÚRA

1. Jambrich M., Balogová, J., Vnenčáková, J., Murárová, A., Benčíková, E., Pavlíková, E.: Fibrous materials based on polypropylene, bamboo and cotton fibres, Vlákna a textil 1 (15), 2008, s.3-12.
2. Benčíková, E.: Príprava, štruktúra, vlastnosti mikrobiálnych a syntetických polymérnych materiálov, Dizertačná práca, TnUAD, FPT Púchov, 2008
3. Jambrich, M., Balogová, J., Benčíková, E., Ščasníková, K., Vnenčáková, J., Bukatová, K., Horbanová, L.: THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTEGRATED TEXTILES BASED ON POLYLACTIDE, BAMBOO, COTTON AND POLYPROPYLENE FIBRES, Vlákna a textil, (1-2), 2009, s.17
4. Jambrich, M., Macho, V., Olšovský, M., Balogová, J., Vnenčáková, J., Sroková, I., Benčíková, E.: Vláknité materiály na ošatenie a/alebo bytový textil, UV 5182 2009
5. Linnemann, B., Sri Harwoko, M., Gries, T.: Polylactid fibers (PLA), Chemical fibers, International 53, December 2003, s. 246-433
6. Schmack, G., Aguino, E., Vogel, R., Tändler, B., Häussler, L., Voigt, D.: Investigation of the recycling capability of polylactide (PLA), Chemical Fibers International 5, 2005, s. 292-297.
7. PLA investment with Cargill In.: Chemical Fibers International, December 6, 2007, s. 312.
8. Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J.: Polylactid (lactid acid) fiber : An overview, In.: Progress in Polymer Science, April 2007, r. 23, č. 4, s. 455-482
9. Farrington, D.W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R. S.: Poly (lactid acid) fibres, In.: Biodegradable and Sustainable Fibres, 2005, kap. 6, s. 191-219.
10. Yamanaka, K.: Lactron – a biodegradable fiber its development and applications, Chemical Fibers International 49, December 1999, s. 501-503.
11. Svennerstedt, B.: Advantages of recycled and renewable materials for structural and insulation applications, Nonwovens World a Journal For Management 10 – 11, 2005, s. 39-42
12. Lukáčová, K.: Štruktúra a vlastnosti vlákiem a rýchlorastúcich bambusových surovín, DP FPT TnUAD, Púchov, 2007
13. Lee, S.H., Ohkita, L., Kitagawa, K.: Eco Composites from poly(lactic.acid) and bamboo fiber, Holzforschung, 58 (2004, (58), 529-336
14. Ymashita, O., Yokochi, Imanishi, H., Kanayama, K.: Transfer molding of bamboo, Journal of Materials processing Technology, 192 – 193, (2007), 259 – 264
15. Jambrich, M., Gundzová, M., : Príprava mikrobiálnych typov vlákiem – štúdia rozvoja polylaktidových vlákiem, Technické textilie FPT TnUAD Púchov, 2005
16. Havranová, Z.: Štruktúra a vlastnosti vlákiem z polylaktidov, DP FPT TnUAD Púchov, 2005
17. Jambrich, M., Balogová, J., Lučivjanský, J., Ščasníková, K., Vnenčáková J.: THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF INTEGRATED TEXTILES BASED ON SPECIAL TYPES OF CHEMICAL AND NATURAL POLYMERS, 16. International conference TU Liberec, 3.-4. December, 2009, Liberec
18. Jambrich, M., Kochan, J., Štefanková, K., Varga, I., Vnenčáková J., Zimány, V.: Vláknité materiály na báze syntetických a prírodných biodegradovateľných polymérov z obnoviteľných zdrojov surovín, prednáška na 30. vedecké sympózium „Priemyselná toxikológia“, 2010 Svit

STRUCTURE AND PROPERTIES OF FIBROUS MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE, BAMBOO AND POLYPROPYLENE FIBRES

Translation of the article

Štruktúra a vlastnosti vláknitých materiálov na báze polylaktidových, bambusových a polypropylénových vlákien

Objective of the contribution is to inform about preparation, structure and properties of fibrous materials made of a blend of special polypropylene (PP), polylactide (PLA), bamboo (Bs) fibres. Fibres used for preparation of the integrated textiles - fibrous materials - represent raw material basis of synthetic, microbial and cellulose polymers from conventional as well as recoverable raw material sources. These materials are hydrophobic (PLA, PP), hydrophilic (Bs), biodegradable (Bs, PLA), biocompatible ones showing inherent antimicrobial efficiency (Bs) from a viewpoint of physical properties.

Fibrous materials – textiles based on the above-mentioned fibre types enable to prepare clothing products, home textiles and technical textiles with a wide range of physico-mechanical, physiological and use properties. Evaluation of the properties was carried out using objective physico-chemical methods and a subjective wear test with probants. Physico-mechanical characteristics but mainly physiological and specific use properties such as antimicrobial, antistatic, non-flammable efficiency, biocompatibility etc. should meet the ever-increasing demands of consumers of clothing, home and technical textiles. A great emphasis is laid also on properties connected with environmental issues, such as biodegradability and recycling of the textile products. Problem of sources of raw materials is equally important. Use of recoverable sources of raw materials with appropriate processing and use properties is emphasized. Fibrous materials designed for preparation of clothing products should provide good thermophysiological and skin-sensoric comfort when wearing the clothing during various human activities and in various climatic conditions.

The most important physiological properties of textile materials are thermal, moisture and air transport properties following from the needs connected with wearing clothing products as well as from the basic physiological skin functions.

Tento príspevok bol prezentovaný na národnej odbornej konferencii „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“ konanej 19-20 mája 2010 v Žiline, Slovenská Republika.

APLIKÁCIA NANOSÓLOV PROSTREDNÍCTVOM SÓL-GÉL TECHNIKY S CIEĽOM ZÍSKANIA SUPERHYDROFÓBNYCH TEXTILNÝCH POVRCHOV

J. Šesták a P. Deanko

*VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovenská republika,
jozef.sestak@nextra.sk, vutch@nextra.sk, chemitex@nextra.sk*

Abstrakt: Využitie nanosólov pripravených na báze prekurzorov z organosilánov je jeden zo spôsobov nanoštrukturalizácie textilných povrchov s cieľom zvýšenia ich hydrofóbnych vlastností s dosiahnutím efektu samočistenia (lotosový efekt). V príspevku sú prezentované doterajšie vlastné výsledky prípravy nanosólov a ich aplikácie na vybrané textílie. Zároveň sú uvedené metódy pre hodnotenie superhydrofóbnych vlastností (uhol rolovania, uhol zmáčkania, dynamický uhol, REM snímky atď.).

Ďalej sú naznačené spôsoby dosiahnutia permanentnej superhydrofóbnej úpravy textílií.

1. ÚVOD

Moderné úpravy textílií prísne dbajú na dodržiavanie ekologických aspektov pre bezpečné využívanie úpravárenských prostriedkov a následne aj bezpečné používanie textilných výrobkov. V klasickom ponímaní sa za zošľachťovací kúpeľ pre konečné úpravy považuje vodný roztok alebo disperzia účinných látok, ktoré po transporte z kúpeľa na textíliu a následnom zakotvení na povrchu spôsobujú zošľachťovací efekt. Znižujú sa tiež množstvá nanášaných úpravárenských prostriedkov a volia sa také druhy, ktoré pri menšom nánose dosahujú lepšie výsledky.

V našej práci sme sa zamerali na využitie nanočastíc pre vodooodpudivé – hydrofóbne – vlastnosti nánosov pomocou sól – gél postupu na dosiahnutie samočistiacich vlastností upravených tkanín.

Sól je tekutý koloidný roztok – kvapalina, v ktorej sú homogénne dispergované koloidné časticie.

Gél je pevná elastická látka tvorená kontinuálnym polymérnym reťazcom tvoriacim tuhú kostru gélu a kvapalnou zložkou, ktorá je distribuovaná v póroch a kanáloch.

Sól – gél technika je založená na vlastnostiach kremičitých iónov, ktoré tvoria

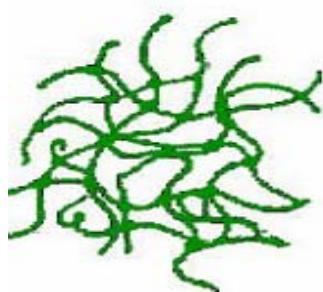
s vodou sóly v nevodnom prostredí. Odprením nevodného prostredia sa pretransformujú sóly na gél, pri ktorom sa zabráni migrácii a vysušením sa táto zlúčenina mení na xerogél a ukotví na textilný materiál. Výberom prekurzorov organosilánov sa dosahujú povrchové úpravy s požadovanými vlastnosťami.

Čiastočne hydrofóbny povrch tkanín zo syntetických vlákien je vhodné predupraviť difúznym plazmatickým výbojom, pri ktorom sa na povrchu vytvoria hydrofilizujúce skupiny ako $-NH_2$, $-OH$, na ktoré sa organosilánové skupiny lepšie ukotvia a zvyšujú permanentnosť úpravy po praní.

2. VÝSKUM V OBLASTI HYDROFÓBNYCH NANOSÓLOV

Počas vzniku sólov a gélov prebieha v rámci hydrolízy a kondenzácie niekoľko paralelných reakcií:

- reakcie medzi východiskovými látkami
 - reakcie medzi východiskovými látkami a produktmi
 - vzájomné interakcie produktov
 - interakcie všetkých zúčastnených zložiek
- Deje v takýchto systémoch spĺňajú všetky požiadavky na ich zaradenie do skupiny chaotických dejov.



Obr. 1 Kyslá katalýza – málo rozvetvený polymér



Obr. 2 Alkalická katalýza – silne rozvetvený polymér

Tab.1 Hodnoty statického kontaktného uhla nameraného po úprave textílie nanosolom pripraveným alkalickou a kyslou hydrolýzou

katalyzátor	množstvo koncentrátu	riedidlo	[g]	statický kontaktný uhol [°]		
				100% ba	ba/PES 50/50%	100% PES
alkalický	10 g	izopropanol	150	<90	<90	100
kyslý	10 g	izopropanol	150	139	141	118

Z ponúkaných obchodných prostriedkov bola pre nás výskum vybraná zmes prekurzorov organosilánov v ktorej na základnú kremičitú skupinu sú naviazané organické reťazce pre zvýšenie hydrofóbnosti, rovnomernosť rozvrstvenia po povrchu a zároveň reakčné skupiny pre väzbu siloxánového kohydrolyzátu na textilné vlákna.

Z dostupných organosilánov boli vybrané nasledovné:

TEOS	tetraetoxysilán
MTMS	metyl trimetoxysilán
VTES	vinyl trietoxysilán
OCTEO	oktyl trietoxysilán

Overovali sme hydrolýzy prekurzorov kyslou aj zásaditou katalýzou.

V kyslom prostredí sa prednostne tvoria málo rozvetvené polyméry a v alkalickom zase silne rozvetvené polyméry.

Rozdiely medzi kyslou a alkalickou hydrolýzou sme sledovali meraním kontaktných uhlov na povrchu textilných materiálov. Zistené rozdiely pravdepodobne môžu byť spôsobené rozložením hydrofóbnych reťazcov v štruktúre vytvoreného gélu na povrchu textilného substrátu.

V tabuľke 1 sú uvedené výsledky hodnotenia účinnosti hydrofóbnej vrstvy kohydrolyzátorov pripravených v mierne kyslom a mierne alkalickom prostredí

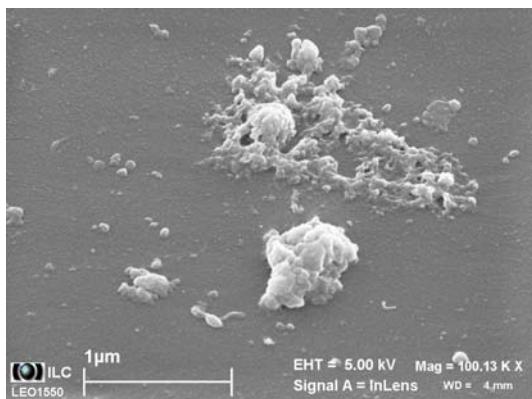
2.1 Príprava kohydrolyzátu

Boli použité prekurzory TEOS, OCTEO, MTMS, VTES.

Rýchlosť hydrolýzy pre jednotlivé prekurzory je rôzna. Podľa úrovne pH rýchlosť hydrolýzy v kyslom prostredí stúpa s jej klesajúcou hodnotou. Pre naše účely je vhodné mierne kyslé prostredie.

Ako nosič pre riedenie v nevodnom prostredí sme použili izopropanol.

Pri príprave sme postupovali nasledovne: presné množstvo prekurzorov sme zmiešali s nosičom (izopropanol) a vodný roztok katalyzátora v izopropanole sme dávkovali po kvapkách za stáleho miešania, aby nevznikali miestne zhluky reakčných zmesí (pri slabom miešaní sa vytvárajú zhluky kalného gélu). Po skončení reakcie je kohydrolyzát vo forme koncentrátu stabilný a je pripravený na použitie. Koncentrát kohydrolyzátu sme riedili na pracovnú koncentráciu.

**Obr. 3** Nerovnomerne upravený povrch textílie

Pri aplikácii nanosólu na textíliu sme registrovali nasledovné vplyvy:

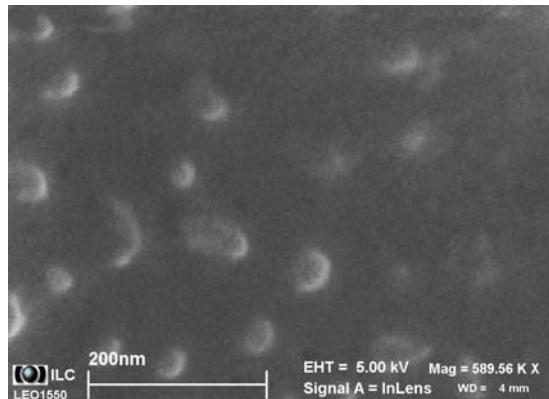
Pri nesprávnej príprave kohydrolyzátu, pripravili sa nerovnako veľké častice, následná úprava vytvorila na povrchu ostrovčeky siloxánov, ktoré sú od seba vzdialené a vedľa sú neupravené plochy.

Kohydrolyzát je na textilnom povrchu rozmiestnený v ostrovčekoch, ktoré sa chovajú ako ihly, kde sa kvapky vody „napichnú“ a nerolujú na povrchu (minimálny samočistiaci efekt) (Obr. 3).

Nános kohydrolyzátu je rovnomernejšie rozmiestnený na textilnom povrchu, kvapka vody roluje po povrchu pri miernom náklone (kvalitný samočistiaci efekt) (Obr. 4). Pre samočistiaci efekt je potrebné dosiahnuť, aby uhol rolovania kvapky na povrchu textílie bol čo najmenší.

Pre zlepšenie hydrofóbneho efektu bol pripravený kohydrolyzát v inom pomere jednotlivých prekurzorov a použili sme kyslú katalýzu. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Sól-gél úprava sa uplatňuje ako konečný technologický proces v textilnej výrobe. Úprava textilných materiálov sa vykonáva bežnou technológiou, impregnáciou v kúpeli na fularde. Upravený textilný materiál sa

**Obr. 4** Rovnomerný nános častíc siloxánu

následne suší a fixuje. Sledovali sme pôsobenie teploty na vzhľad textílií. Pre tkaniny zo 100% PES a zmesi PES/Ba úprava nespôsobuje žltnutie do teploty 150°C.

3. METÓDY MERANIA HYDROFÓBNÝCH VLASTNOSTÍ TEXTÍLIÍ

Pre hodnotenie hydrofóbnej úpravy sme použili nasledovné metódy:

- Meranie statického kontaktného uhla – goniometer DSA 30
- Meranie dynamického kontaktného uhla - goniometer DSA 30
- Uhol rolovania po šikmej ploche - Roltest
- Efekt samočistenia – spray test

Na meranie kontaktných uhlov bol použitý prístroj Goniometer DSA 30 od firmy Krüss s vlastným softwarom na stanovenie kontaktných uhlov, voľnej povrchovej energie a povrchového napäťia. Na meranie uhla rolovania sme použili prístroj Roltest z vlastného vývoja VÚTCH - CHEMTEX, spol. s r. o.



Obr. 5 Prístroj Goniometer DSA 30 na overovanie kontaktných uhlov a voľnej povrchovej energie



Obr. 6 Prístroj Roltest na stanovenie uhla rolovania kvapky vody



Obr. 7 Prístroj Spray test - hodnotenie hydrofóbnej účinnosti

4. VÝSLEDKY HYDROFÓBNEJ ÚPRAVY TEXTÍLIÍ NANOSÓLMI

Vzhľadom na zistené nedostatky účinnosti pôvodnej hydrofóbnej úpravy a nízku hodnotu statického kontaktného uhla bol pripravený kohydrolyzát v inom pomere prekurzorov za použitia kyslej hydrolýzy. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

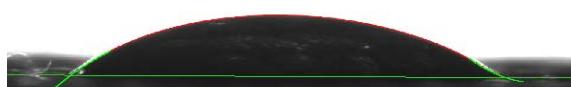
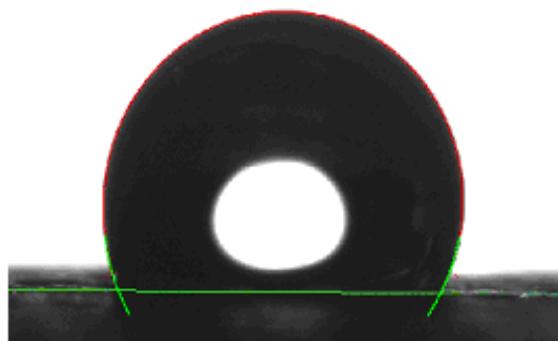
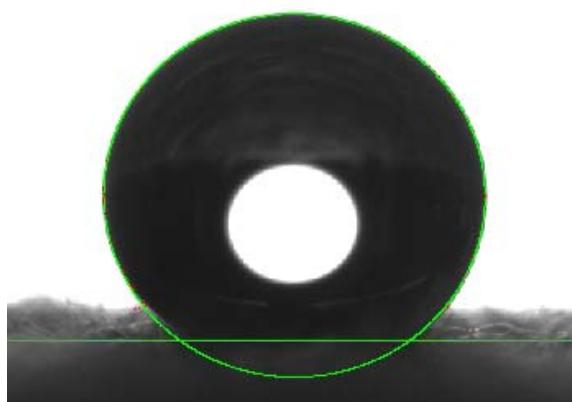
Hodnoty statického kontaktného uhla na úrovni $135\text{--}145^\circ$ sa považujú za

superhydrofóbny povrch. Použitím vybraných koncentrácií prekurzorov sme dosiahli dobré hydrofóbne vlastnosti najmä pre tkaniny zo 100% PES.

Zmesné tkaniny podľa nameraných hodnôt sú dobré, avšak sledovanie doby počas ktorej kvapka vydrží na povrchu textílie po praní, poukazuje na nedostatočné ukotvenie úpravy. Bavlnená tkanina po praní nevykazuje hydrofóbne vlastnosti.

Tab. 2 Dosiahnuté výsledky hydrofóbnej úpravy na textilií zo 100 % PES, 100 % Ba a zmesi PES/Ba

koncentrát	uhol rolovania [°] pred praním			statický kontakt. uhol [°] pred praním			statický kontakt. uhol [°] po 5 nás. praní		
	100% ba	ba/PES 50/50	100% PES	100% ba	ba/PES 50/50	100% PES	100% ba	ba/PES 50/50	100% PES
10 g K13 + 50 izopropanol	32,3	24,2	37,1	135	140,7	129,4	–	128,1	129,5
10 g K13 + 100 izopropanol	33,1	27,5	36,5	135	140,9	130,2	–	124,1	128,2
konkurenčná vzorka	19			131,7			129,9		

**Obr. 8** Kvapka vody na neupravenej 100% PES tkanine**Obr.9** Kvapka vody na upravenej 100% PES tkanine**Obr. 10** Kvapka vody na neupravenej tkanine PES/ba 50/50%**Obr.11** Kvapka vody na upravenej tkanine PES/ba 50/50%



Obr. 12 PES tkanina upravená nanosólom zašpinená kečupom



Obr. 13 Tkanina na spray teste - kečup je prúdom vody odplavený

5. ZÁVER

Výskum prípravy nanosólov, na báze prekurzorov siloxánov a ich aplikácia, v našich podmienkach dosiahli úroveň v rámci ktorej vieme:

- stanoviť podmienky zmesovania jednotlivých zložiek
- zabezpečiť dosiahnutie stability roztoku nanosólu a reprodukovateľnosť prípravy nanosólov
- zabezpečiť stabilitu „pravých“ roztokov nanosólov.

Preukázané výsledky v tejto práci, potvrdené prezentáciou efektu samočistenia povrchu textílie, potvrdzujú opodstatnenosť povrchovej úpravy textílie, ktorá týmto spôsobom získa kvalitatívne vyššiu hodnotu. Ďalší postup výskumných prác bude orientovaný najmä na:

- zvýšenie úrovne permanentnosti úpravy na povrchu textílie t.j. výraznejšie zlepšiť

ukotvenie (naviazanie) kohydrolyzátu na povrch textílie

- aplikáciou výskumu doplnkových prekurzorov zlepšiť aj hydrofóbne vlastnosti bavlnených tkanín a ich zmesí so syntetickými vláknami
- aplikačné podmienky nanosólov prispôsobiť charakteru textílií podľa ich účelu použitia (napr. markéry, technické textílie, bytové a odevné textílie).

Dlhodobá perspektíva výskumu nanosólov na báze organosilánov je smerovaná do špeciálnych oblastí napr. antimikrobiálne nanosóly, elektrovodivé nanosóly a pod.

Pod'akovanie: Tento príspevok bol vypracovaný na základe výsledkov získaných v rámci vedeckotechnického projektu APVV-P-0023-09 „Výskum, príprava a zavedenie výroby nanosólov na nanoštrukturálnu modifikáciu textilných materiálov“ financovaného z prostriedkov Agentúry na podporu výskumu a vývoja v Bratislave.

APPLICATION OF NANOSOLS USING SOL-GEL TECHNOLOGY AIMED AT ACHIEVEMENT OF SUPERHYDROPHOBIC TEXTILE SURFACES

Translation of the article

Aplikácia nanosólov prostredníctvom sól – gél techniky s cieľom získania superhydrofóbnych textilných povrchov

Application of nanosols prepared on the basis of precursors from organosilanes is one of methods used for nanostructuralization of textile surfaces focused on enhancement of their hydrophobic properties and achievement of a self-cleaning effect (lotus effect). Own results of preparation of the nanosols achieved up to now and their application on selected textiles are presented in the lecture. Besides methods for evaluation of superhydrophobic properties (rolling angle, wetting angle, dynamic angle, REM images etc.) are mentioned as well. Ways how to achieve permanent superhydrophobic finish of textiles are indicated in next part of the presentation.

The contribution has been elaborated in the frame of the scientific-technical project VMSP-P-0023-09 „Research, preparation and introduction of manufacture of nanosols for nanostructural modification of textile materials“ financed from the means of the Slovak Research and Development Agency (APVV), Bratislava.

Tento príspevok bol prezentovaný na národnej odbornej konferencii „TEXTIL V BUDÚCNOSTI“ konanej 19-20 mája 2010 v Žiline, Slovenská Republika.