

Priprema polipropilenskih vlakana s udjelom fotokromatskih pigmenata

Marcela Hricova
Veronika Hrabovska
Anna Ujhelyiova

Department of Fibre and Textile Chemistry, Institute of Natural and Synthetic Polymers
Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava
Bratislava, Slovačka
e-mail: marcela.hricova@stuba.sk
Prispjelo 18.9.2015.

UDK 677.016/.017:677.494.742.3
Izvorni znanstveni rad*

U radu se opisuje utjecaj fotokromatskih pigmenata na ispredivost, istežljivost i svojstva pigmentiranih polipropilenskih (PP) vlakana. U eksperimentalnom radu upotrijebljene su komercijalne vrste PP vlakana i fotokromatski pigment (Photopia® Purple) kako bi se odredile mogućnosti njihove primjene za UV senzore. Ocijenjena su mehanička svojstva (prekidna čvrstoća i istežanje kod prekida te Youngov modul). Također je analiziran izgled vlakana, odnosno promatrana je površina i poprečni presjek ovih vlakana pod svjetlosnim mikroskopom. Dobiveni rezultati pokazuju mogućnost pripreme vlakana s udjelom fotokromatskih pigmenata.

Ključne riječi: polipropilenska vlakna, fotokromatski pigment, mehanička svojstva, UV zračenje

1. Uvod

U današnje vrijeme, karakteristično po pogoršanju stanja okoliša, potrebna je zaštitno djelovati prije nepovratnog oštećenja okoliša i ljudskog zdravlja. Jedan od rizičnih faktora je stanjivanje ozonskog sloja zbog globalnog zatopljenja, koje rezultira u povećanju nezdravog UVB zračenja. Preveliko izlaganje ljudske kože utječaju UVA i UVB zračenja uzrokuje oštećenje i starenje kože, a dugo izlaganje zračenju uzrokuje tumor kože [1]. Posebno rizične skupine ljudi za koje je potrebna zaštita od sunca su sportaši, radnici koji rade na otvorenome, djeca, ali i obični ljudi.

*Izlaganje na konferenciji CEC 2015 – 8th Central European Conference on Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles, Zagreb, 16.–18. rujna 2015.

Najučinkovitiji način zaštite od ove vrste zračenja je zaštita od njegovog izvora. UV zračenje ima relativno malu jakost i zato se nije teško zaštititi od njega; prikladna odjeća, rukavice, zaštitne naočale ili kreme s visokim zaštitnim faktorom [2]. Upotreba pametnog tekstila je jedna od mogućnosti zaštite ljudske kože [3]. Zaštitna odjeća od pametnog tekstila ima nekoliko prednosti. Posebna prednost je ta da se tekstilna struktura može lako prilagoditi npr. šivanju, pranju i sušenju. Velika prednost ugradnje UV senzora u vlaknastu strukturu (npr. fotokromatskih pigmenata) je njihova postojanost na pranje, odnosno ispiranje u usporedbi s tiskanim tekstilnim površinama. Daljnje prednosti su mala specifična masa, velika prekidna čvrstoća i prekidno istežanje te fleksibilnost [4].

Fotokromatski materijali se općenito izrađuju od nestabilnih organskih molekula koje mogu mijenjati molekularnu konfiguraciju uslijed djelovanja određenog zračenja. Promjena konfiguracije uzrokuje promjenu apsorpcijskog spektra koji rezultira promjenom boje. Materijali koji sadrže fotokromatske pigmente pripadaju aktivnom pametnom tekstilu. U ovom radu upotrijebljeni su fotokromatski pigmenti koji mijenjaju svoju kemijsku strukturu djelovanjem UV zračenja što se odražava u promjeni boje. Vlakna koja sadrže takve pigmente mogu se koristiti kao senzori u pametnom tekstilu.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

U radu su korištene komercijalne vrste polimera i pigmenata:

- PP 562R (PP) – stupanj tečenja taline engl. *Melt Flow Rate* (MFR) 25 g/10 min (230 °C/2.16 kg), T_m 145 °C (DSC), LyondellBasell Industries, c.o.
- Photopia® Aqualite Ink Purple AQ-R (PURPLE), Matsui Shikiso Chemical Co., Ltd.

Pigmentirana PP vlakna izrađena su ispredanjem mješavine PP i pigmenta. Za određivanje optimalne koncentracije pigmentata u vlaknima korišten je laboratorijski stroj za ispredanje. Ispredanje se provodilo na temperaturi 220 °C. Ispitivane koncentracije fotokromatskog pigmenta u vlaknima su: 0,5; 1; 1,5; 2 i 3 mas. %. Vlakna su istegnuta na laboratorijskoj istežalici kod omjera istežanja $\lambda=3$ i λ_{max} na temperaturi istežanja od 120 °C.

2.2. Metode

Reološka svojstva polimerne taline
Reološka svojstva polimernih mješavina mjerena su kapilarnim ekstruzometrom Göttfert N 6967 s ekstruderom $\phi=20$ mm na 220 °C. Uvjeti mjerenja bili su bliski uvjetima na stroju za ispredanje, naime dinamičkim uvjetima u ekstruderu prije ekstruzije mješavine taline. Korišteni su Newtonov zakon i Oswald de Waeleov zakon za određivanje osnovnih reoloških parametara: prividne viskoznosti η i indeksa zakona potencije n koji karakterizira nenewtonovo područje polimerne taline:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$(\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n) \quad (2)$$

gdje je: τ – smično naprezanje, $\dot{\gamma}$ – smična brzina, η – prividna viskoznost, n – indeks zakona potencije, k – koeficijent

Mehanička svojstva vlakana

Mjerenja mehaničkih svojstava vlakana određena su na uređaju Instron (tip 3343) (prema ISO 2062: 1993) na temelju prosječne vrijednosti 15 mjerenja. Početna duljina vlakana bila je 125 mm, a vrijeme deformacije oko 20 s.

Termomehanička svojstva

Termomehanička svojstva PP i pigmentiranih PP vlakana mjerena su

uređajem Schimadzu TMA-50. Mjerena je deformacija (istežanje ili skupljanje) vlakana pri konstantnom opterećenju u temperaturnom području 30 do 110 °C (brzina zagrijavanja 5 °C/min). Duljina uzorka vlakna bila je 9,8 mm.

Orijentacija vlakana

Brzina zvuka u PP vlaknima bez pigmentata i pigmentiranim PP vlaknima mjerenja je uređajem za ispitivanje dinamičkog modula PPM-SR prema standardu PND 129-126-06.

Faktor prosječne orijentacije (f_α) izračunat je iz mjerenja brzine zvuka u orijentiranim vlaknima izrazom (3):

$$f_\alpha = 1 - \frac{c_n^2}{c^2} \quad (3)$$

gdje je f_α – faktor prosječne orijentacije vlakna, c_n – brzina zvuka u potpuno neorijentiranom vlaknu [$\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$] ($c_{pp} = 1.6 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$), c – brzina zvuka u vlaknu [$\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$].

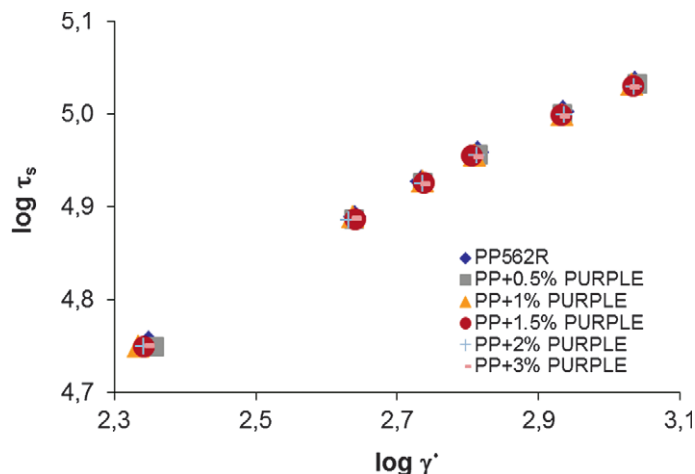
Površina i poprečni presjek vlakna

Za ocjenu površine i poprečnog presjeka PP vlakana bez pigmentata i pigmentiranih PP vlakana korišten je svjetlosni mikroskop Olympus BH-2 sa softverom Quick Photo Micro 2.0.

3. Rezultati i rasprava

Reološka svojstva talina PP i mješavina PP i pigmenta

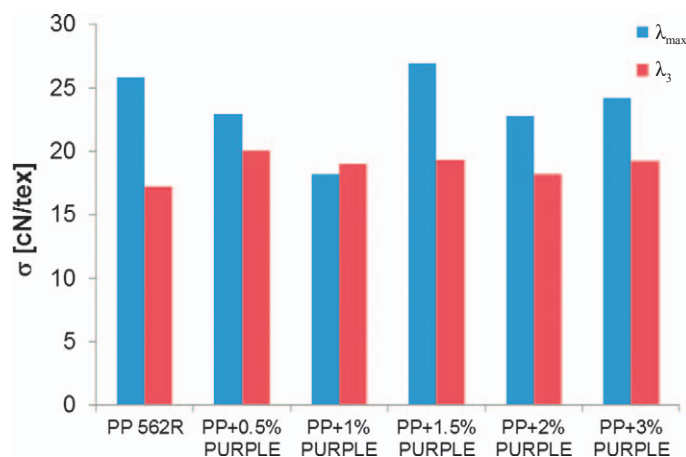
Rezultati prikazani na sl.1 pokazuju učinak koncentracije pigmenta na svojstva tečenja talina mješavina te je ustanovljen utjecaj fotokromatskih pigmentata na reološka svojstva taline. Ovisnosti smičnog naprezanja τ_s o smičnoj brzini $\dot{\gamma}$ gotovo su jednake kao kod čistog PP. Vrijednosti eksponenta zakona potencije n i viskoznost η PP i mješavina PP i pigmenta vrlo su slične, pa su uzorcima svojstva preradivosti ocijenjeni kao dobra (tab.1).



Sl.1 Ovisnost smičnog naprezanja τ_s o smičnoj brzini $\dot{\gamma}$ na logaritamskoj skali za PP i mješavine PP s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) kod 220 °C

Tab.1 Reološke karakteristike čistog PP i PP s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) kod 220 °C - eksponent zakona potencije n , viskoznost η pri različitim smičnim brzinama $\dot{\gamma}$

Sastav	n	η [Pa.s]		
		$\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$
PP 562 R	0,41	218	161	107
PP+0,5% PURPLE	0,42	215	160	107
PP+1% PURPLE	0,41	218	161	107
PP+1,5% PURPLE	0,41	217	160	106
PP+2% PURPLE	0,41	217	160	106
PP+3% PURPLE	0,41	217	160	106



Sl.2 Prekidna čvrstoća PP vlakna i PP vlakana s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjere istezanja λ_3 i λ_{max}



Sl.3 Ovisnost prekidnog istezanja PP vlakna i PP vlakana s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjere istezanja λ_3 i λ_{max}

Tab.2 Mehanička svojstva čistog PP vlakna i PP vlakana s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) dobivenih kod maksimalnog omjera istezanja λ_{max} - prekidna čvrstoća σ i prekidno istezanje ϵ , Youngov modul elastičnosti E i njihovi koeficijenti varijacije

Vlakno	λ_{max}	σ [cN/tex]	CV_{σ} [%]	ϵ [%]	CV_{ϵ} [%]	E [N/tex]	CV_E [%]
PP 562R	4,8	25,8	5,6	46	15,1	2,90	8,7
PP+0,5% PURPLE	3,8	22,9	10,9	70	10,8	2,31	10,2
PP+1% PURPLE	3,5	18,2	9,1	54	10,3	1,88	11,7
PP+1,5% PURPLE	4,0	26,9	12,2	71	13,8	2,70	17,0
PP+2% PURPLE	3,5	22,8	13,6	81	10,0	2,31	6,0
PP+3% PURPLE	3,5	24,2	9,3	72	10,7	2,21	4,8

Mehanička svojstva PP vlakana i vlakana od mješavina PP i pigmenta

Cilj rada je bio dobivanje PP vlakana s udjelom fotokromatskih pigmentata prikladnih mehaničkih svojstava. Ocijenjen je utjecaj dodatka fotokro-

matskog pigmenta različitih koncentracija. Svi pripremljeni uzorci vlakana od mješavina PP i pigmenta istezani su maksimalnim omjerom istezanja λ_{max} i jednim zajedničkim omjerom istezanja λ_3 . Maksimalan omjer istezanja ($\lambda_{max} = 4.8$) utvrđen je za

čista PP vlakna (tab.2), a kod dodatka pigmenta se λ_{max} smanjio se na vrijednost od 3,5.

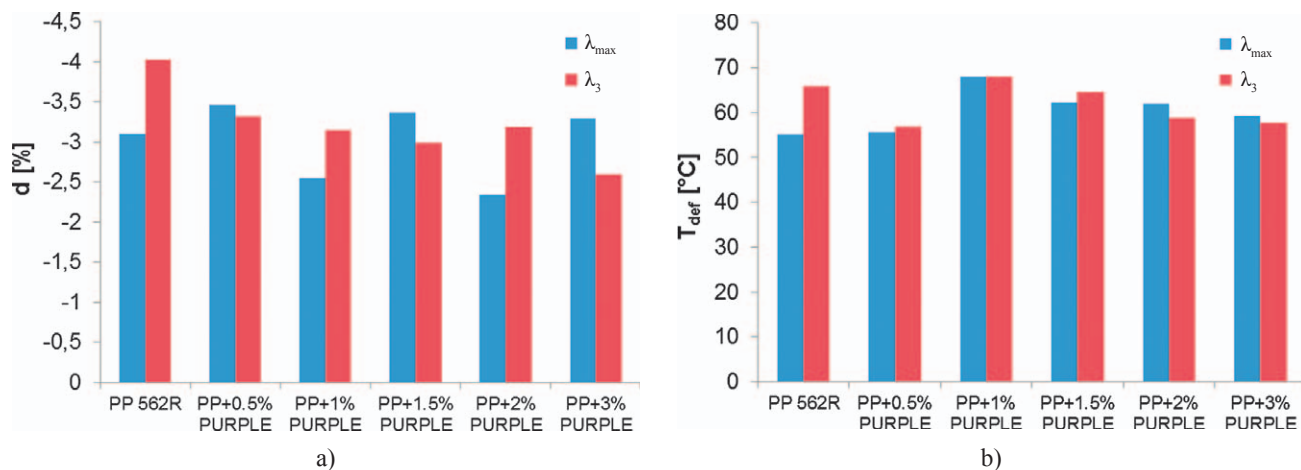
Prekidna čvrstoća PP vlakana s dodatnim pigmentom dobivenih uz omjer istezanja λ_3 nije se znatno razlikovala u odnosu na vlakna od čistog PP, odnosno nije utvrđen utjecaj koncentracije pigmenta na prekidnu čvrstoću (sl.2). Kod vlakana dobivenih uz maksimalni omjer istezanja λ_{max} utvrđena je promjena prekidne čvrstoće (tab.2) i Youngovog modula elastičnosti. Prekidna čvrstoća i Youngov modul elastičnosti vlakana smanjuju se kod udjela pigmenta do 1 mas. %. Kod udjela pigmenta većeg od 1,5 mas. % prekidna čvrstoća i Youngov modul elastičnosti se opet povećavaju. Prekidno istezanje se postupno smanjuje kod vlakana koja su istezana kod λ_3 , a postupno se povećava kod vlakana koja su istezana kod λ_{max} (sl.3). Dodavanje pigmentnih čestica u PP vlakna smanjuje mobilnost lanaca zbog čega se smanjuje prekidno istezanje ispitivanih uzoraka vlakna dobivenih uz manji omjer istezanja λ_3 .

Termomehanička svojstva čistih PP vlakana i PP vlakana s dodatkom pigmenta

Na sl.4 prikazana su svojstva dimenzionalne stabilnosti (deformacije) čistih PP vlakana i PP vlakana s dodatkom pigmenta, kako bi se utvrdio utjecaj udjela fotokromatskog pigmenta na deformaciju vlakana u ovisnosti o temperaturi u definiranom temperaturnom režimu.

PP vlakna s dodanim pigmentom dobivenih uz omjer istezanja λ_3 imaju niže vrijednosti deformacije, odnosno bolju dimenzionalnu stabilnost nego čista PP vlakna (sl.4a). Čestice fotokromatskog pigmenta djeluju kao element za pojačavanje vlakana. Tako se povećava dimenzionalna stabilnost izrađenih vlakana u odnosu na čista PP vlakna.

Međutim, dimenzionalna stabilnost PP vlakana s dodanim pigmentom dobivenih uz maksimalni omjer istezanja (λ_{max}) se smanjuje što se vidi



Sl. 4 Deformacija (skupljanje) d - a) i temperature deformacije T_{def} - b) PP vlakna i PP vlakana s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjere istezanja λ_3 i λ_{max}

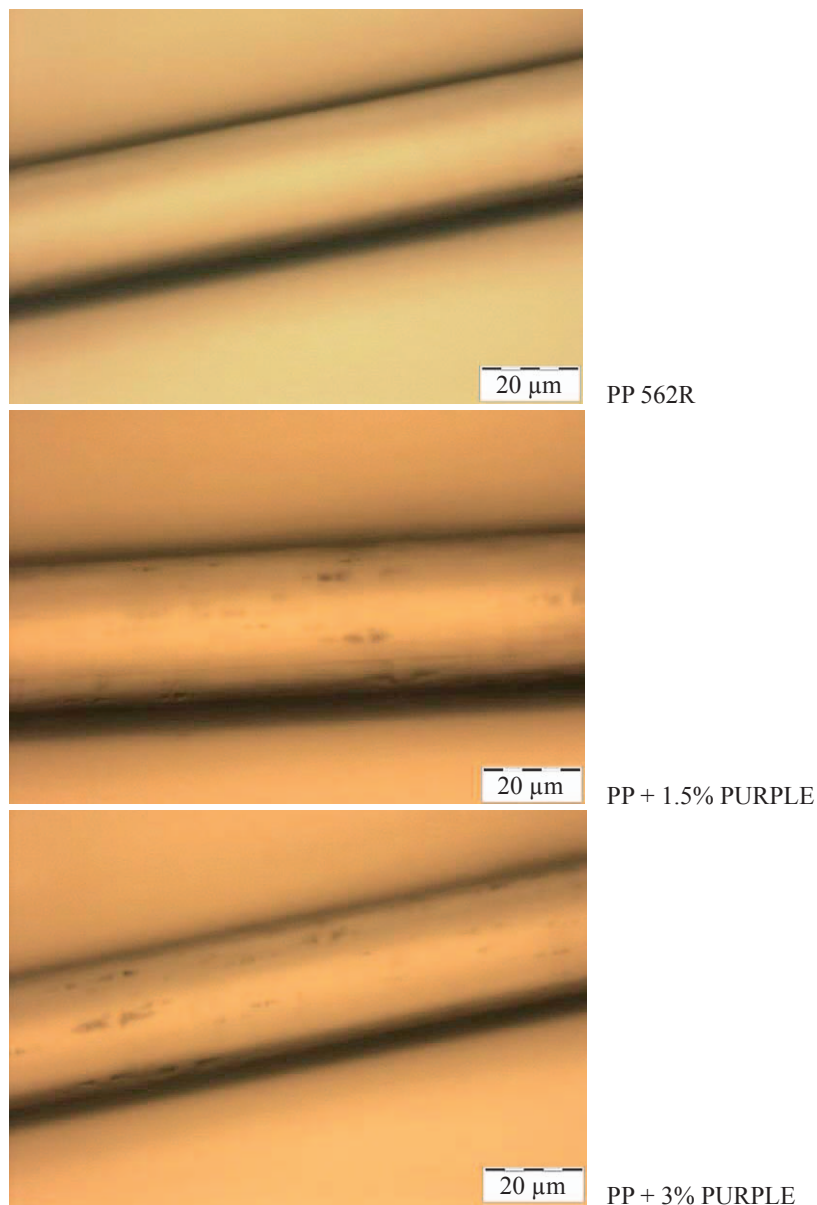
na temelju povećanih vrijednosti deformacije (sl.4a). To može biti rezultat aktivnosti unutarnjeg opterećenja tijekom jednosmjerne orijentacije vlakana kod ispredanja i istezanja. Kod tih uzoraka je dimenzionalna stabilnost čistih PP vlakana bolja nego za vlakna koja su istezana kod λ_3 . To može biti uzrokovano stvaranjem stabilne supramolekularne strukture kod maksimalnog omjera istezanja λ_{max} . Iz rezultata prikazanih na sl.4b može se zaključiti da koncentracija fotokromatskog pigmenta ne utječe značajno na temperaturu deformacije PP vlakana s dodanim pigmentom koja su istezana kako kod λ_3 tako i kod λ_{max} .

Orijentacija vlakana

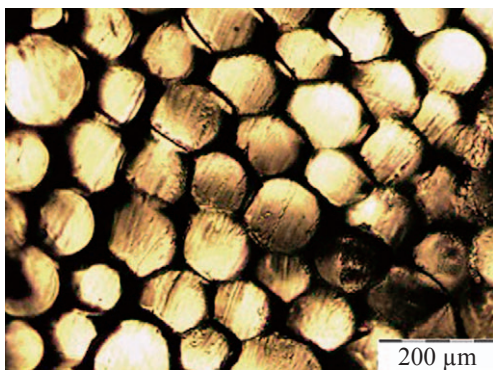
Prosječna orijentacija čistih PP vlakana i PP vlakana s dodanim pigmentom određena je prema metodi brzine

Tab.3 Faktor prosječne orijentacije f_a PP vlakna i PP vlakana s različitim udjelom pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjere istezanja λ_3 i λ_{max}

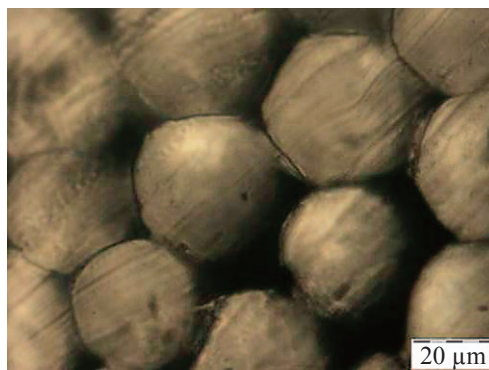
Vlakno	f_a	
	λ_3	λ_{max}
PP 562R	0,57	0,72
PP+0.5% PURPLE	0,67	0,67
PP+1% PURPLE	0,60	0,65
PP+1.5% PURPLE	0,63	0,71
PP+2% PURPLE	0,62	0,69
PP+3% PURPLE	0,61	0,65



Sl.5 Izgled površina PP vlakna i PP vlakana s 1,5 i 3 % pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjer istezanja λ_{max} -snimljen svjetlosnim mikroskopom (uvećanje 60x)

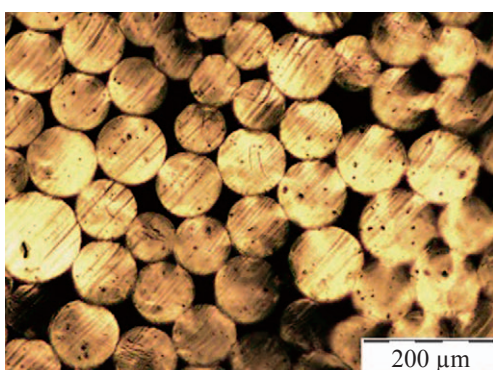


uvećanje 10x

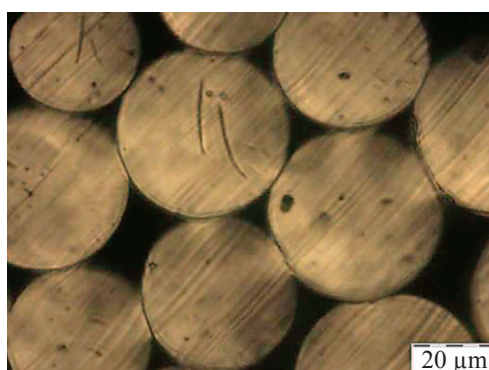


uvećanje 60x

Sl.6 Slike poprečnog presjeka PP vlakana dobivenih uz omjer istezanja λ_{\max} - snimljene svjetlosnim mikroskopom (uvećanje 10 i 60x)



uvećanje 10x



uvećanje 60x

Sl.7 Slike poprečnog presjeka PP vlakana s 3 % pigmenta (PURPLE) dobivenih uz omjer istezanja λ_{\max} - snimljene svjetlosnim mikroskopom (uvećanje 10 i 60x)

zvuka i izračunavanjem faktora prosječne orijentacije f_a .

Prema rezultatima prikazanim u tab.3 može se ustvrditi da su vrijednosti faktora prosječne orijentacije vlakana istezanih kod λ_{\max} vrlo slične (područje od 0,65 do 0,71). Najveću vrijednost f_a imaju čista PP vlakna dobivena uz maksimalni omjer istezanja.

Vlakna istezana kod λ_3 imaju manje vrijednosti faktora prosječne orijentacije, što se može povezati sa činjenicom da vlakna dobivena uz manji omjer istezanja imaju manji stupanj usmjerenosti makromolekula prema uzdužnoj osi vlakana, odnosno manju orijentaciju.

Izgled površine i poprečnog presjeka vlakana

Izgled površine i poprečnog presjeka vlakana proučavan je pomoću svjetlosnog mikroskopa pri različitim povećanjima. Promatrani su površina i

poprečni presjek vlakana od čistog PP i vlakana od PP s različitim udjelom fotokromatskog pigmenta, odnosno promjene izgleda s obzirom na udio pigmentata.

Na sl.5 prikazana je površina čistog PP vlakna, PP vlakna s dodatkom 1,5 i 3 % pigmenta. Čisto PP vlakno ima glatku i sjajnu površinu. Povećanjem udjela fotokromatskog pigmenta u vlaknima povećava se broj čestica na površini vlakana. Neka područja sadrže veće količine ovih čestica nego druga što utvrđuje nejednolično dispergiranje fotokromatskog pigmenta u vlaknu.

Na sl.6 prikazani su poprečni presjeci čistih PP vlakana dobivenih kod maksimalnog omjera istezanja iz kojih je vidljivo da ova vlakna u svojoj strukturi ne sadrže čestice ili aglomerate. Na sl.7 su prikazani poprečni presjeci PP vlakana s najvećom koncentracijom fotokromatskog pigmenta, 3

mas. %. Uočava se da su unutar PP vlakna dispergirane fotokromatske pigmentne čestice u obliku malih ili većih aglomerata. Utvrđeno je da razdioba fotokromatskog pigmenta u masi vlakana nije jednolična.

Modifikacije postupka i uvjeta izrade vlakana trebali bi rezultirati u poboljšanoj razdiobi pigmentata i zato u poboljšanim svojstvima vlakana, što bi omogućilo njihovu širu upotrebu, npr. kao UV senzora u inteligentnom tekstilu.

4. Zaključak

Svrha rada bila je izrada PP vlakana s udjelom fotokromatskih pigmentata koji bi se mogli upotrijebiti kao senzor u inteligentnom tekstilu za indiciranje UV zraka, odnosno količine UV zračenja. Da bi se ova vlakna mogla koristiti za pametni tekstil, moraju imati zadovoljavajuća svojstva koja omogućuju njihovu daljnju preradu.

Rezultati dobiveni eksperimentalnim radom potvrdili su da je moguće izraditi pigmentirana PP vlakna koja sadrže fotokromski pigment i da vlakna imaju adekvatna mehanička i fizička svojstva.

Svojstva pigmentiranih vlakana mogu se u budućnosti poboljšati optimiranjem proizvodnih parametara PP vlakana, u procesu miješanja granula s pigmentom te tijekom ispređanja i istezanja.

(Preveo M. Horvatić)

Zahvala

Podršku za provedbu ovog istraživanja dala je Slovačka agencija za istraživanje i razvoj prema ugovoru br. APW-14-0175.

Literatura:

- [1] Viková M., M. Vik: Alternative UV Sensors Based on Color-Changeable Pigments, *Advances in Chemical Engineering and Science* 1 (2011) 4, pp. 224-230, ISSN Online: 2160-0406

- [2] Vanicek K., T. Frei, Z. Litynska, A. Schmalweiser: UV-Index for the public, COST-713 Action, Brussels, 1999

- [3] Viková M.: Textile photochromic sensors for protective textile, *Proceedings of TEXCI 03*, Liberec, Czech Republic, 16-18 June 2003

- [4] Viková M., M. Vik: Smart Textile Sensors for Indication of UV Radiation, *Proceedings of AUTEX 2006 World Textile Conference*, Raleigh, NC, USA, 11-14 June 2006

SUMMARY

Preparation of the polypropylene fibres with content of photochromic pigments

M. Hricova, V. Hrabovska, A. Ujhelyiova

In this paper, the effect of photochromic pigments on spinnability, drawability and properties of pigmented polypropylene (PP) fibres is presented. The commercial types of PP and photochromic pigment (Photopia® Purple) were used in experimental work to determination of their possibilities in use as a UV sensor fibres. Mechanical properties (tenacity and elongation at break as well as Young's modulus), thermo-mechanical properties and factor of average orientation of composite fibres were evaluated and discussed. The surface and cross-section of these fibres were monitored using the light microscope. The obtained results indicate the possibility of preparation of the fibres with photochromic pigments in mass.

Key words: polypropylene fibres, photochromic pigment, mechanical properties, UV radiation

Department of Fibre and Textile Chemistry, Institute of Natural and Synthetic Polymers

Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava

Bratislava, Slovakia

e-mail: marcela.hricova@stuba.sk

Received September 18, 2015

Vorbereitung der Polypropylenfasern mit einem Anteil an Photochromen Pigmenten

In dieser Arbeit wird die Wirkung von photochromen Pigmenten auf Spinnfähigkeit, Verstreckbarkeit und Eigenschaften von pigmentierten Polypropylen (PP) Fasern dargestellt. Die kommerziellen Typen von PP und photochromem Pigment (Photopia® Purple) wurden in der experimentellen Arbeit verwendet. Die mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Reissdehnung sowie Youngscher Modul), thermomechanische Eigenschaften und Faktor der mittleren Orientierung von Verbundfasern wurden bewertet und besprochen. Die Oberfläche und der Querschnitt dieser Fasern wurden unter Verwendung des Lichtmikroskops beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen die Möglichkeit der Herstellung der Fasern mit photochromen Pigmenten in Masse.