

IWONA KARDAS

**Katedra Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej Politechniki Łódzkiej
obecnie Instytut Biopolimerów i Włókien Chemicznych, Łódź**

MODYFIKACJA POWIERZCHNI WŁÓKIEN POLIESTROWYCH I UWARUNKOWANIE JEJ EFEKTÓW PARAMETRAMI BUDOWY WYJŚCIOWEJ WŁÓKNA

Promotor: **prof. dr habil. B. Lipp-Symonowicz**

Recenzenci: **prof. dr habil. G. Urbańczyk, PŁ**
dr habil. Z. Lewandowski, prof. ATH

W pracy badano efekty ilościowe modyfikacji enzymatycznej włókien PET o zróżnicowanej wyjściowej fizycznej mikrostrukturze w zakresie budowy ich powierzchni, odnosząc je do efektów uzyskiwanych w stosowanej dotychczas obróbce chemicznej. Efekt modyfikacji rozpatrywano w aspekcie zmian właściwości powierzchniowych i wybranych właściwościach objętościowych badanych włókien.

1. WPROWADZENIE

Najważniejszym tworzywem w grupie włókien syntetycznych jest polietylenotereftalan (PET), stanowiący 38% udział w światowym zużyciu wszystkich tworzyw włóknotwórczych. Bardzo dobre właściwości mechaniczne włókien z PET, wysoka odporność na ścieranie, dobra odporność termiczna, duża odporność chemiczna, całkowita odporność na insolację, całkowita odporność biologiczna, wysoka sprężystość (odporność na zagniecenia) oraz stabilność wymiarów są cechami, dzięki którym włókna PET używane są w różnych rodzajach tekstyliów i wielu wyrobach technicznych.

Wzrost popytu na wyroby z włókien poliestrowych oraz ustawiczne rozszerzanie się zakresu ich stosowania w wyrobach technicznych i specjalnych uzasadnia potrzebę poprawy szeregu ich właściwości. Oprócz wielu korzystnych właściwości, włókna poliestrowe wykazują pewne cechy ujemne, które obniżają jakość wyrobów z nich wytworzonych, ograniczają zakres ich wykorzystania

oraz utrudniają przebieg procesów wykończalniczych, włókna PET wykazują wysoką skłonność do pillingu, bardzo silną skłonność do elektryzacji (w wyniku gromadzenia ładunków elektrostatycznych), złą zwilżalność cieczami polarnymi i słabą adhezywność do ciał stałych, trudność usuwania zabrudzeń typu tłuszczowego oraz ograniczoną wybarwialność do jednej grupy barwników, przy stosowaniu specjalnych metod barwienia.

Niektóre ze wzmiankowanych niekorzystnych właściwości wynikają ze specyfiki budowy powierzchni włókien, tj. z ich niekorzystnej charakterystyki fizycznej i fizyko-chemicznej. Zmiana tej niekorzystnej charakterystyki powierzchniowej włókien poliestrowych, poprzez różnego rodzaju modyfikacje, prowadzić może do poprawy szeregu właściwości, podnosząc realną szansę wyrobów z włókien poliestrowych do stania się w pełni konkurencyjnym produktem w stosunku do wyrobów z innych rodzajów włókien chemicznych.

Możliwości modyfikowania mikrotopografii powierzchni i właściwości fizyko-chemicznych powierzchni włókien poliestrowych są w dużym stopniu ograniczone. Wynika to z silnie skrzystalizowanej, o wysokiej orientacji, warstwy powierzchniowej włókna, której powstanie jest warunkowane parametrami formowania. Możliwości modyfikacji powierzchni włókien poliestrowych są również ograniczone ze względu na bierność chemiczną tworzywa włókna.

Z dotychczas poznanych sposobów modyfikacji powierzchni włókien poliestrowych wymienić można obróbkę plazmą niskotemperaturową oraz selektywną kontrolowaną obróbkę chemiczną. Zainteresowanie w ostatnim okresie procesami biochemicznymi, jako spełniającymi wymogi proekologiczne i ich wprowadzenie do technologii włókienniczych, spowodowało skupienie uwagi naukowców na możliwościach wykorzystania preparatów enzymatycznych do modyfikacji powierzchni włókien poliestrowych. Przedstawione w literaturze na ten temat prace badawcze mają charakter wycinkowy, dotyczą niewielu aspektów ich oddziaływania na włókna z PET.

W pracy uwagę skoncentrowano na efektach ilościowych obróbki enzymatycznej w stosunku do zmian budowy powierzchni włókien PET oraz zmian szeregu właściwości włókien. Efekty zmian budowy, jak i właściwości włókien porównano z uzyskiwanymi w dotychczas stosowanych metodach klasycznej obróbki chemicznej włókien.

2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Badania przeprowadzono na niematowanych, ciągłych włóknach poliestrowych z polietylenotereftalanu o zróżnicowanym rozciągu technologicznym (tabela 1). Przyjęcie zróżnicowanego pod względem ukształtowania fizycznej mikrostruktury materiału badawczego pozwoliło określić wpływ budowy wyjściowej włókien na efekty ich modyfikacji powierzchniowej, co było przedmiotem nielicznych badań prowadzonych jedynie w sposób wycinkowy. Badania skłonności do pillingu

i usuwalności zabrudzeń oleistych przeprowadzono na tkaninie z włókien PET o masie powierzchniowej 221 g/tex, o splocie płóciennym.

Tabela 1

Charakterystyka przyjętych w badaniach włókien PET

Krotność rozciągu R	Średnica włókna [μm]	Orientacja wewnętrzna włókna f_o	Stopień krystaliczności włókna x_{IR}
R = 3,0x	32,2	0,6246	60,3%
R = 3,5x	28,4	0,7430	66,7%
R = 4,0x	27,2	0,8584	71,1%
R = 5,2x	24,7	0,9993	77,2%

3. PRZYJĘTE METODY MODYFIKACJI

W pracy przyjęto modyfikację chemiczną, jako tradycyjny i najczęściej stosowany sposób oraz modyfikację biochemiczną, jako nową metodę, mogącą stanowić alternatywę modyfikacji chemicznej.

Chemiczna modyfikacja

Do modyfikacji powierzchni włókien metodą chemiczną wybrano wodorotlenek sodowy i aminy o różnej funkcjonalności. Mając na uwadze doniesienia literaturowe odnośnie warunków i skuteczności obróbki, zróżnicowano stężenie roztworów NaOH oraz czas obróbki (tabela 2) [1-6]. W modyfikacji z zastosowaniem amin przyjęto, jako czynnik decydujący o efektywności działania amin – czas modyfikacji, cytowany w literaturze i uzależniony od rodzaju stosowanej aminy (tabela 3) [7-14].

Po modyfikacji próbki włókien były dokładnie płukane w destylowanej wodzie do uzyskania neutralnego pH, a następnie suszone przez 24 godziny w temperaturze pokojowej.

Tabela 2

Parametry przyjęte w modyfikacji chemicznej roztworem NaOH

Stężenie wodnego roztworu NaOH, %	Czas modyfikacji min	Temperatura modyfikacji °C
12	120	60
20	60	60
	120	

Tabela 3

Parametry przyjęte w modyfikacji chemicznej roztworami amin

Rodzaj aminy	Producent	Czas modyfikacji min	Temperatura modyfikacji °C
70% wodny roztwór etyloaminy (EA)	Fluka	120	22
97% wodny roztwór etylenodwuaminy (EDA)	POCH – Gliwice	20 80 120	22

Biochemiczna modyfikacja

Do modyfikacji powierzchni włókien metodą biochemiczną wybrano cztery preparaty enzymatyczne, aktywne w stosunku do tworzywa włókien PET, zróżnicowane ze względu na źródło pochodzenia, charakterystykę biochemiczną oraz warunki aplikacji (tabela 4).

Tabela 4

Charakterystyka preparatów zastosowanych w modyfikacji biochemicznej

Preparat enzymatyczny	Producent	Źródło pochodzenia preparatu	Optymalna temperatura aplikacji, °C	Optymalne pH aplikacji	Aktywność
<i>Amano Lipase A</i>	Aldrich	<i>Aspergillus niger</i>	45	6,0	≥ 12,000 u/g
<i>Amano Lipase AK</i>	Aldrich	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	55	8,0	≥ 20,000 u/g
<i>Lipozyme</i> ®	Fluka	<i>Mucor miehei</i>	70	8,0	> 100U/g*
<i>Esteraze</i>	Fluka	<i>Bacillus starothermophilus</i>	65	7,0	~ 0,4 U/mg [#]

* 1 U odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol kwasu stearynowego przez minutę przy pH 8.0 i temperaturze 70°C.

[#] 1 U odpowiada ilości enzymu, który uwalnia 1 μmol 4-nitrofenolu przez minutę przy pH 7.0 i temperaturze 65°C.

Tabela 5

Parametry przyjęte w modyfikacji biochemicznej

Preparat enzymatyczny	Stężenie preparatu	Temperatura modyfikacji [°C]	pH modyfikacji	Czas modyfikacji [min]
<i>Amano Lipase A</i>	2 g/l	45	6,0	30 120
<i>Amano Lipase AK</i>	2 g/l	55	8,0	30 120
<i>Lipozyme</i> ®	2 g/l	70	8,0	30 120
<i>Esterase</i>	2 %	65	7,0	30 120

Próbki włókien były inkubowane z preparatami enzymatycznymi w buforze fosforanowym 0,1 M, w warunkach przedstawionych w tabeli 5, w kubkach ciśnieniowych aparatu Ahiba–Polymat firmy Oryginal Hanau.

Po modyfikacji próbki włókien były dokładnie płukane roztworem węglańu sodu (pH 12) dla dezaktywacji enzymów, następnie 20 minut gotowane w destylowanej wodzie i płukane dokładnie kilka razy w destylowanej wodzie dla usunięcia z powierzchni włókien pozostałego białka. Próbki były następnie suszone w czasie 24 godzin w temperaturze pokojowej.

4. METODY BADAWCZE

Ocenę budowy powierzchni włókien PET rozpatrywano w aspekcie charakterystyki fizycznej i fizyko-chemicznej.

Charakterystykę fizyczną powierzchni włókien oceniano z punktu widzenia :

- mikrotopografii powierzchni włókien, wykorzystując do badań metodę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz metodę mikroskopii sił atomowych (AFM),
- fizycznej mikrostruktury warstwy powierzchniowej włókien, wykorzystując metodę spektroskopii absorpcyjnej promieniowania podczerwonego – technikę odbiciową ATR-IR.

W charakterystyce fizyko-chemicznej powierzchni włókien uwzględniono badania:

- budowy cząsteczkowej warstwy powierzchniowej włókien, stosując metodę spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni – technikę odbiciową ATR-IR,
- ładunku elektrokinetycznego,
- obecności grup –OH w warstwie powierzchniowej włókien, stosując metodę testowego wybarwienia barwnikami reaktywnymi,
- adhezywności cieczy polarnych i nie polarnych, metodą pomiaru kąta zwilżania.

Skutki modyfikacji budowy powierzchni włókna rozpatrywano w zakresie zmian ogólnej budowy włókna, oraz wybranych właściwości objętościowych i właściwości powierzchniowych. Ogólną budowę włókien charakteryzowano metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, koncentrując się na udziale tworzywa krystalicznego, jako parametru budowy włókna, decydującego o skutkach modyfikacji powierzchniowej przy przyjętych sposobach modyfikacji. Z właściwości objętościowych badano właściwości mechaniczne oraz wybarwialność włókien.

Wpływ zmian budowy powierzchni włókna na właściwości powierzchniowe włókien oceniano, przeprowadzając badania:

- właściwości elektrycznych włókien metodą pomiaru rezystywności powierzchniowej,

- skłonności do pillingu,
- usuwalności zabrudzeń typu oleistego.

Wzmiankowane wyżej badania poprzedziły badania wstępne – ubytku masy włókien po modyfikacji oraz zmian wytrzymałości włókien na rozciąganie. Badania te stanowiły podstawę wyboru włókna najbardziej odpowiedniego z punktu widzenia oceny efektów modyfikacji powierzchniowej, przy zminimalizowanych jednocześnie zmianach jego budowy objętościowej i właściwości mechanicznych.

Szczegółowo metodykę badań opisano w pracy doktorskiej [15].

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Omówienie wyników wstępnych badań efektów modyfikacji włókien – ocena ubytku masy włókien oraz zmian wytrzymałości właściwej włókien na rozciąganie jako podstawa ich wyboru do dalszych badań w ujęciu kompleksowym

Parametry przyjęte za podstawę wyboru włókna, najbardziej odpowiedniego z punktu widzenia uogólnionej oceny efektów modyfikacji powierzchniowej (w zakresie budowy powierzchni i ich konsekwencji w zmianach wybranych właściwości włókien), wykazały dla badanych wariantów włókien wyraźne zróżnicowanie, w zależności od stanu struktury wyjściowej, określonej krotnością rozciągu włókna [6, 11, 16-19].

- Dla włókien modyfikowanych roztworami NaOH występuje dość znaczny ubytek masy, szczególnie duży dla najwyższego stężenia roztworu i najdłuższego czasu obróbki [1-6,20,21]. Wraz ze wzrostem krotności rozciągu włókna ubytek ten maleje w sposób proporcjonalny i mieści się w przedziale wartości od 15% do 8,5%. Ubytkowi masy towarzyszy wyraźne obniżenie wytrzymałości włókien [1-5], szczególnie duże (15,5% i 12,5%) w przypadku włókien o rozciągu 3,0x i 3,5x. Obniżenie wytrzymałości włókien o rozciągu 4,0x i 5,2x wynosi od 7% do 5%.
- Dla włókien modyfikowanych przy użyciu etyloaminy, występuje skokowy ubytek masy włókna i wytrzymałości na rozciąganie uzależniony od stopnia rozciągu włókna [11]. Dla włókien o rozciągu 3,0x i 3,5x ubytek masy jest wysoki – 12,6% i 6%; dla włókien o rozciągu 4,0x i 5,2x –poniżej 1%. Obniżenie wskaźnika wytrzymałości włókien [22-25] kształtuje się odpowiednio dla włókien o rozciągu 3,0x i 3,5x na poziomie około 40%, dla włókien o rozciągu 4,0x i 5,2x – wynosi odpowiednio 12% i 10,5%.
- Dla włókien modyfikowanych przy użyciu EDA ubytek masy [26] ma charakter skokowy – wysoki i zbliżony dla włókien o rozciągu 3,0x i 3,5x (20% i 11,5%) zaś relatywnie mały dla włókien o rozciągu 4,0x i 5,2x (3,5% i 2%). Towarzyszą temu stosunkowo niewielkie różnice w zmianach wytrzymałości

włókien z poszczególnych rozciągów [26]. Drastyczne obniżenie wytrzymałości włókien występuje przy przedłużeniu czasu obróbki do 120 minut (od 36,5% do 23%).

- Dla włókien poddanych obróbce enzymatycznej ubytek masy badanych włókien jest wyraźnie uzależniony od stosowanego preparatu enzymatycznego. Największy ubytek masy występuje w przypadku stosowania preparatu *Esterase*. W przypadku aplikacji pozostałych preparatów enzymatycznych jest on praktycznie porównywalny i stosunkowo niewielki – poniżej 1%. Przy stosowaniu obróbki preparatem *Esterase* – ubytek masy włókien jest wyraźnie uzależniony od stopnia ich rozciągu R. Dla włókien o krotności rozciągu 4,0x i 5,2x jest on rzędu 11,5% do 7,5%, dla włókien o rozciągu 3,0x i 3,5x – wynosi odpowiednio 18% i 26%. Ubytkowi masy badanych włókien towarzyszą zmiany wskaźnika wytrzymałości właściwej włókna na rozciąganie [27-32], które nie w pełni korespondują z ubytkiem masy. Dla preparatów enzymatycznych *Amano Lipase A* i *Amano Lipase AK* występuje znaczne obniżenie wartości wskaźnika wytrzymałości praktycznie dla wszystkich poddanych modyfikacji włókien, dla preparatów – *Lipozyme* i *Esterase*, dla wyższych krotności rozciągu włókna obniżenie wskaźnika wytrzymałości jest wyraźnie mniejsze.

Wyraźnie zaznaczone, skokowo zminimalizowane zmiany zarówno ubytku masy badanych włókien oraz ich wytrzymałości dla włókien o rozciągu 4,0x przy stosowaniu różnych sposobów modyfikacji, wskazują na najbardziej ustabilizowaną jego fizyczną mikrostrukturę.

W związku z tym włókno o rozciągu 4,0x przyjęto jako przykładowy obiekt kompleksowych badań zarówno w zakresie charakterystyki efektów modyfikacji budowy powierzchni włókna, jak i jej wpływu na zaprogramowane w pracy badane właściwości.

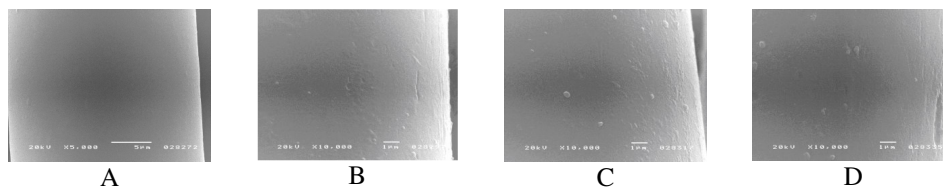
Omówienie wyników badań budowy powierzchni włókien

Charakterystyka fizyczna powierzchni włókna

Omówienie wyników badań mikrotopografii powierzchni włókna

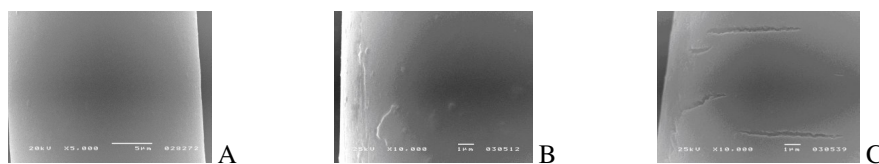
Przedstawione po zastosowanych rodzajach modyfikacji na rysunkach obrazy SEM mikroskopowe powierzchni włókien wykazują różnice w zależności od zastosowanego rodzaju modyfikacji.

Najsilniejsze „urzeźbienie powierzchni” można zaobserwować w przypadku obróbki włókna roztworami wodorotlenku sodowego, zwiększające się wraz ze wzrostem stężenia NaOH oraz czasu obróbki (osiągające nawet skalę mikro). [1-3, 21, 33].



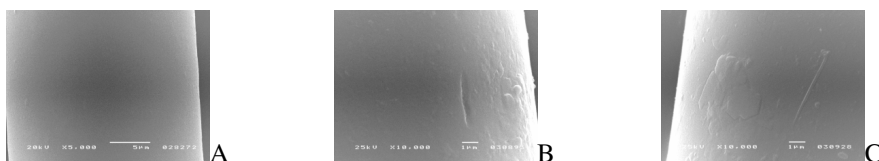
Rys. 1. Obrazy powierzchni włókien modyfikowanych roztworem NaOH: A – niemodyfikowane, B – modyfikowane 12% roztworem w czasie 120 minut, C – modyfikowane 20% roztworem w czasie 60 minut; D – modyfikowane 20% roztworem w czasie 120 minut

W przypadku obróbki włókna roztworem EDA zmiany obrazu powierzchni włókna odbiegają od obserwowanych dla innych stosowanych czynników modyfikujących [2, 7, 11, 22, 34, 35]. Na powierzchni włókna zarysowują się wyraźne wzdłużne i poprzeczne głębokie pęknięcia, które jak należy sądzić, stanowią przyczynę drastycznego obniżenia wytrzymałości właściwej włókna na rozciąganie po ich obróbce EDA.



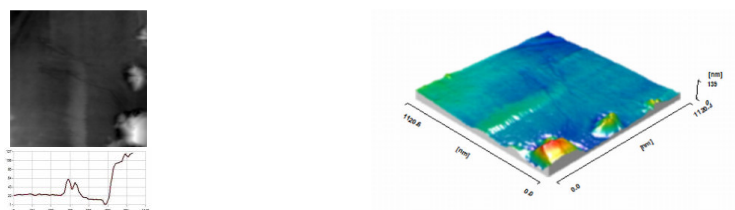
Rys. 2. Obrazy powierzchni włókien modyfikowanych roztworem EDA: A – niemodyfikowane; B – modyfikowane w czasie 20 minut; C – modyfikowane w czasie 120 minut

Obrazy powierzchni włókna po traktowaniu roztworem etyloaminy nie wykazały wyraźnego jej urzeźbienia. Obrazy powierzchni włókien traktowanych preparatami enzymatycznymi typu lipaz są zbliżone i nie wykazują wyraźnego urzeźbienia powierzchni [36-41]. W przypadku włókna modyfikowanego preparatem *Esterase* efekt „urzeźbienia” powierzchni jest wyraźnie widoczny.

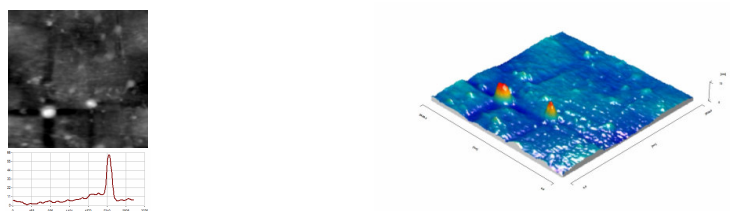


Rys. 3. Obrazy powierzchni włókien modyfikowanych preparatem enzymatycznym *Esterase*: A – niemodyfikowane; B – modyfikowane w czasie 30 minut; C – modyfikowane w czasie 120 minut

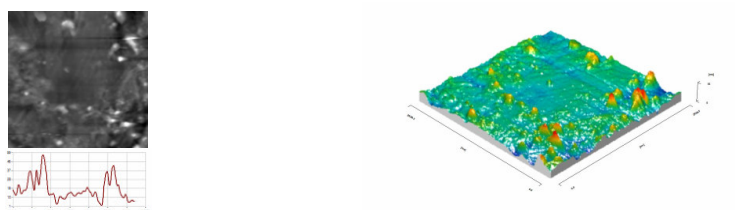
Trudność interpretacji oddziaływania poszczególnych substancji modyfikujących na zmiany mikrotopografii powierzchni włókna, w oparciu o ocenę obrazów otrzymanych przy stosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej, rozwiązało badanie powierzchni modyfikowanych włókien metodą mikroskopii sił atomowych.



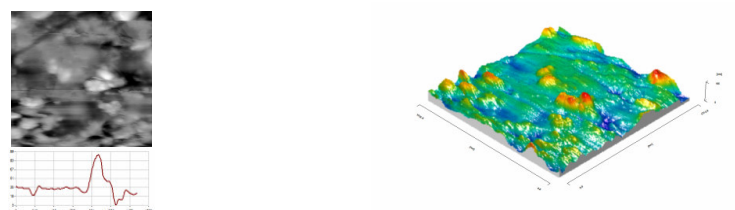
Rys. 4. Obraz AFM powierzchni włókna niemodyfikowanego



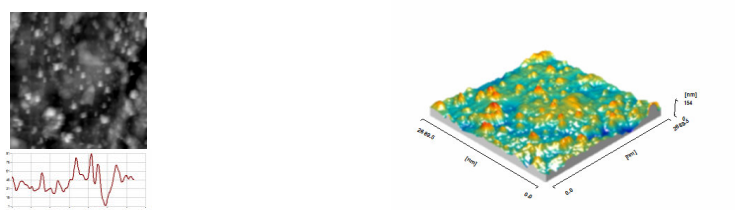
Rys. 5. Obraz AFM powierzchni włókna modyfikowanego 120 min preparatem *Lipase A*



Rys. 6 Obraz AFM powierzchni włókna modyfikowanego 120 min preparatem *Lipase AK*



Rys. 7. Obraz AFM powierzchni włókna modyfikowanego 120 min preparatem *Lipozyme*



Rys. 8. Obraz AFM powierzchni włókna modyfikowanego 120 min preparatem *Esterase*

Z przedstawionych na rysunkach obrazów powierzchni włókien i wykresów można jednoznacznie wnioskować o zakresie i charakterze zmian mikrotopografii powierzchni włókien. Wynika z nich, że najbardziej efektywną metodą modyfikacji z punktu widzenia równomierności urzeźbienia powierzchni jest modyfikacja z zastosowaniem preparatu *Esterase* (jednolitość i równomierność urzeźbienia powierzchni włókna).

Omówienie wyników badań fizycznej mikrostruktury warstwy powierzchniowej włókien

Wartości wskaźnika krystaliczności wyrażone poprzez stopień krystaliczności x_{IR} wskazały na wyraźny ich wzrost po modyfikacji włókna, pod wpływem wszystkich substancji modyfikujących [7, 11, 42, 43]. Najsilniej jest on zaznaczony w przypadku modyfikacji z zastosowaniem preparatu *Esterase*. Jak należy sądzić jest on wynikiem selektywnego, a jednocześnie efektywnego oddziaływania tego typu enzymu na „trawienie” z powierzchni włókna tworzywa niekrystalicznego, w wyniku hydrolitycznego rozpadu łańcuchów makrocząsteczek tego tworzywa.

Charakterystyka fizyko-chemiczna powierzchni włókna

Analiza intensywności pasm absorpcyjnych skorelowanych z ugrupowaniem estrowym oraz grupą końcową –OH, wyrażonymi w postaci absorbancji skorygowanej względem pasma standardu wewnętrznego wskazała, że pod wpływem zastosowanych substancji modyfikujących, intensywność pasma skorelowanego z ugrupowaniem estrowym maleje, natomiast intensywność pasma skorelowanego z grupą końcową rośnie. Taki układ wyników absorbancji świadczy o zmianie charakteru powierzchni włókna w kierunku „hydrofilowości”, jako rezultatu rozpadu (skracania) łańcuchów PET tworzywa warstwy powierzchniowej [1-3, 13, 44-49]. Potwierdzeniem, podwyższenia po modyfikacji włókna stopnia hydrofilowego charakteru jego powierzchni, są wyniki badań wybarwialności włókna barwnikami reaktywnymi [36-38] oraz wyniki zwilżalności cieczą polarną [22, 28, 31, 36-38, 50-54]. Wyniki te wskazują na ponad 10-krotne podwyższenie wartości składowej polarnej włókien modyfikowanych enzymatycznie w stosunku do wartości składowej polarnej włókna niemodyfikowanego. Analizując powyższe zmiany w aspekcie efektywności poszczególnych metod modyfikacji nasuwa się następujące spostrzeżenie: ***najskuteczniejszymi metodami modyfikacji włókna w kierunku zmian jej charakterystyki fizyko-chemicznej, a zwłaszcza zwiększonej „hydrofilności” są metody z użyciem preparatów enzymatycznych, a szczególnie – preparatów Lipozyme oraz Esterase.***

Szczególnego omówienia wymagają wyniki badań zmian ładunku elektrokinetycznego po modyfikacji włókien (tabela 6).

Tabela 6Wartości ładunku elektrokinetycznego włókna o $R = 4,0x$

Czynnik modyfikujący	Ładunek elektrokinetyczny [mV]
Niemodyfikowane	-64
12% roztwór NaOH 120 min	-177
20% roztwór NaOH 60 min	-140
20% roztwór NaOH 120 min	-186
Roztwór EA 120 min	-184
Roztwór EDA 20 min	-165
Roztwór EDA 120 min	-184
Preparat <i>Amano Lipase A</i> 30 min	-103
Preparat <i>Amano Lipase A</i> 120 min	-169
Preparat <i>Esterase</i> 30 min	-233
Preparat <i>Esterase</i> 120 min	-167

Obserwowane po modyfikacji zwiększenie elektroujemności powierzchni w stosunku do elektroujemności powierzchni włókna niemodyfikowanego można uzasadniać jej „rozwinieciem” po modyfikacji, różnie zaznaczonym dla różnych substancji modyfikujących. Uzyskane wyniki ładunku elektrokinetycznego włókna dla preparatów enzymatycznych wyraźnie korespondują z rezultatami badań przy użyciu mikroskopu AFM. Włókno modyfikowane preparatem *Amano Lipase A* o najmniej rozwiniętej powierzchni wykazuje najmniejszy przyrost ujemnej wartości ładunku, natomiast modyfikowane preparatem *Esterase*, o najsilniej rozwiniętej powierzchni charakteryzuje się najwyższą wartością tego ładunku. Uzyskane zmiany ładunku elektrokinetycznego, jak należy sądzić mogą znaleźć istotne odzwierciedlenie w zmianach właściwości adhezyjnych włókien w układach kompozytowych (wykorzystywanych w wyrobach technicznych, np. pasy transmisyjne powlekane tworzywami lub gumą) oraz w trwałości związania różnego typu substancji nanoszonych powierzchniowo na włókno i wyroby włókiennicze (np. metali) [50, 55].

Omówienie wyników badań zmian budowy powierzchni włókna w odniesieniu do ogólnej budowy włókna oraz wybranych właściwości objętościowych i powierzchniowych

Omówienie wyników badań budowy objętościowej włókna po modyfikacji

Wpływ zastosowanych metod modyfikacji powierzchni włókna na ewentualne zmiany jego budowy objętościowej badano w oparciu o zmiany stopnia krystaliczności oraz zmiany budowy cząsteczkowej.

Z przeprowadzonych badań spektroskopowych IR włókien techniką przeswietleniową wynika, że po modyfikacji zaznacza się niewielki wzrost wskaźnika krystaliczności. Taki kierunek zmian wartości wskaźnika x_{IR} , wyznaczonego jako wartość uśredniona, można wiązać ze zwiększeniem stopnia krystaliczności warstwy powierzchniowej włókien.

Zmiany budowy cząsteczkowej, analizowane na podstawie wartości absorbancji dla pasma skorelowanego z ugrupowaniem estrowym, wskazują na niewielkie ich obniżenie w przypadku modyfikacji z wykorzystaniem substancji chemicznych. W przypadku obróbki enzymatycznej włókna wartości praktycznie nie odbiegają od wartości absorbancji ustalonej dla włókna niemodyfikowanego. Taki układ wyników wskazuje na zachowanie po modyfikacji praktycznie niezmienionej objętościowo molekularnej budowy włókna, jak należy sądzić, ze względu na specyfikę wyłącznie powierzchniowego oddziaływania enzymów (niemożliwość penetracji w głąb włókna ze względu na wielkość i rozbudowanie przestrzenne cząsteczek).

Omówienie wyników badań właściwości objętościowych

Omówienie wyników badań właściwości mechanicznych

Wyniki badań wytrzymałości właściwej włókien na rozciąganie i względnego wydłużenia zrywającego, kształtują się różnie dla różnych metod modyfikacji. Wyraźnie niekorzystny wpływ zarówno na odkształcalność, jak i wytrzymałość włókna wykazuje modyfikacja przy zastosowaniu amin zarówno jedno, jak i dwufunkcyjnych. Najkorzystniej kształtują się wyniki uzyskane w procesie modyfikacji włókna roztworami NaOH.

Modyfikacja enzymatyczna włókna prowadzi do około 10% obniżenia wytrzymałości, praktycznie w przypadku wszystkich stosowanych enzymów, przy zachowaniu korzystnego wydłużenia zrywającego.

Omówienie wyników badań wybarwialności włókien

Wyniki badań wybarwialności włókna po modyfikacji enzymatycznej, przedstawione w tabeli w postaci wskaźnika sorpcji C_t , przedstawiają się bardzo korzystnie, szczególnie dla włókien modyfikowanych preparatami *Lipozyme* i *Esterase*. [31, 27, 28, 52]. Wybarwienia uzyskane już w temperaturze barwienia 100°C, charakteryzują się odpowiednio wysoką intensywnością. Można stąd wyprowadzić wniosek, że po modyfikacji enzymatycznej proces barwienia prowadzić można metodami konwencjonalnymi, bez konieczności wykorzystania aparatury ciśnieniowej. Wiąże się to z bardzo dużą oszczędnością energii cieplnej.

Omówienie wyników badań właściwości powierzchniowych

Omówienie wyników badań elektrycznej rezystywności powierzchniowej włókna

Wyniki badań elektrycznej rezystywności powierzchniowej włókien są wyraźnie uzależnione od wilgotności względnej powietrza:

- w klimacie suchym ($\varphi = 25\%$), efekt modyfikacji włókien przy zastosowaniu zarówno substancji chemicznych, jak i enzymatycznych prowadzi do niekorzystnego podwyższenia wartości ρ_s włókna nawet o cztery rzędy wielkości,
- w warunkach klimatu normalnego ($\varphi = 65\%$) efekt modyfikacji jest korzystny w przypadku stosowania preparatów enzymatycznych oraz roztworów wodorotlenku sodu, ponieważ prowadzi do obniżenia wartości ρ_s włókna o jeden rząd wielkości,
- w klimacie mokrym ($\varphi = 98\%$) wartości ρ_s włókna praktycznie dla wszystkich wariantów modyfikacji włókna i włókna niemodyfikowanego wyrównują się [36-38].

Omówienie wyników badań skłonności włókien do pillingu

Wyniki przedstawione w tabeli wskazują na efektywne oddziaływanie preparatów enzymatycznych w zakresie praktycznie całkowitego ograniczenia skłonności włókien do pillingu (stopień 5) [28, 29, 36, 41, 57, 58]. Modyfikacja włókna roztworami NaOH wyraźnie podwyższa skłonność włókien do pillingu.

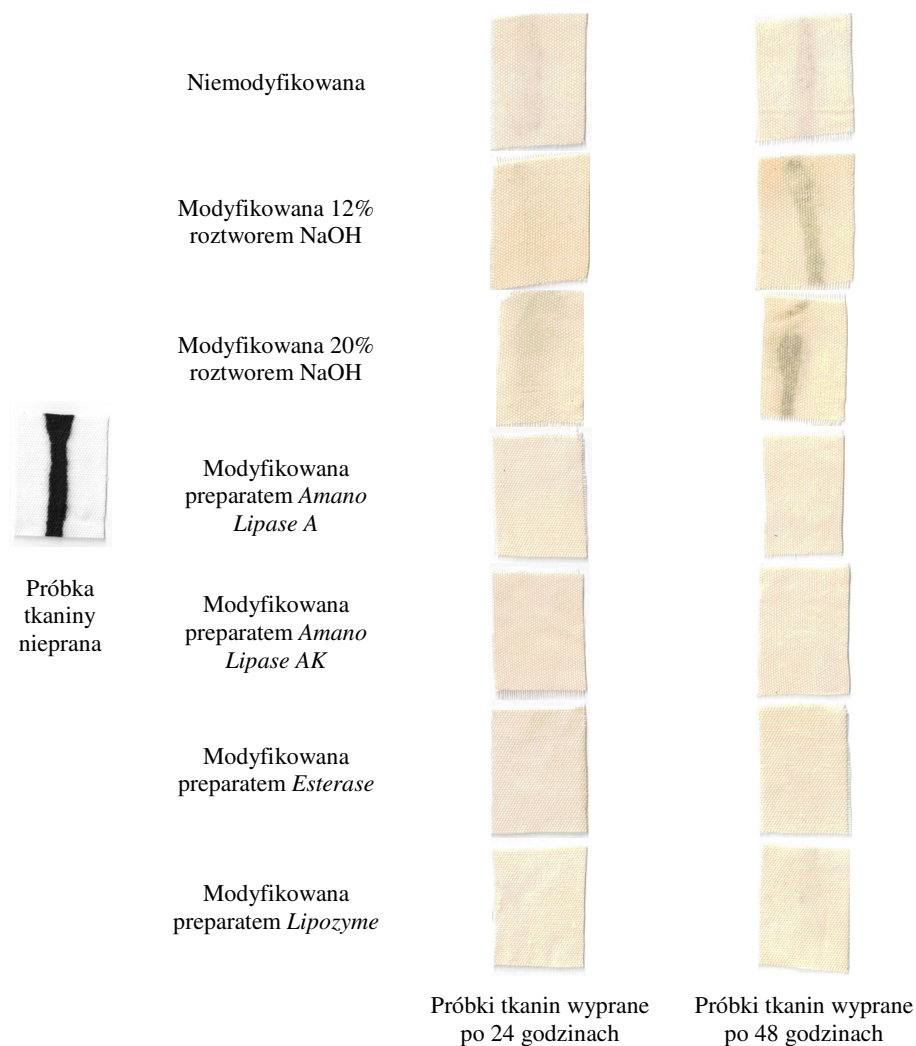
Tabela 7

Stopień odporności tkaniny z PET na pilling

Czynnik modyfikujący	Stopień odporności na pilling
Niemodyfikowana	3
12% roztwór NaOH 120 min	2
20% roztwór NaOH 120 min	1
Preparat <i>Amano Lipase A</i> 120 min	4,5
Preparat <i>Amano Lipase AK</i> 120 min	4,5
Preparat <i>Lipozyme</i> 120 min	5
Preparat <i>Esterase</i> 120 min	5

Omówienie wyników badania „usuwalności” zabrudzeń typu oleistego

Wyniki przedstawione na rysunku 9 wskazują na praktycznie całkowitą „usuwalność” zabrudzeń typu oleistego z tkanin modyfikowanych preparatami enzymatycznymi [36, 56]. Modyfikacja chemiczna włókna przy zastosowaniu roztworów NaOH wyraźnie pogarsza „usuwalność” tego typu zabrudzeń, szczególnie w przypadku tkanin pranych po 48 godzinach.



Rys. 9. Wyniki badania usuwalności zabrudzeń tkanin modyfikowanych 120 minut

6. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie kompleksowych badań dotyczących efektów modyfikacji powierzchniowej włókien z polietylenotereftalanu przy wykorzystaniu proekologicznych preparatów enzymatycznych oraz porównawczo – powszechnie wykorzystywanych związków chemicznych, można wyprowadzić następujące wnioski ogólne:

1. Efekt modyfikacji zarówno przy wykorzystaniu preparatów enzymatycznych, jak i powszechnie wykorzystywanych substancji chemicznych jest wyraźnie uzależniony od wyjściowej budowy włókna określonej wartością rozciągu technologicznego.
2. Dla włókien o niższej orientacji i krystaliczności (wartości rozciągu 3,0x i 3,5x) oddziaływanie badanych substancji prowadzi nie tylko do zmian budowy warstw powierzchniowych włókien, ale również do zmian ich budowy objętościowej, co przejawia się w niekorzystnej zmianie właściwości mechanicznych włókien.
3. Efekty zmiany budowy powierzchniowej bez wyraźnego oddziaływania na budowę objętościową, uzyskano dla włókien o odpowiednio ukształtowanej i ustabilizowanej w procesie rozciągania fizycznej mikrostruktury, tj. dla włókien o stopniu rozciągu technologicznego 4,0x oraz 5,2x.
4. Efekt modyfikacji enzymatycznej, przy odpowiednim doborze enzymów, jest bardziej korzystny od uzyskiwanego w klasycznej modyfikacji chemicznej zarówno przy wykorzystaniu roztworów NaOH, jak i amin jedno i dwufunkcyjnych.
5. Efekt modyfikacji enzymatycznej jest wyraźnie uzależniony od rodzaju preparatu enzymatycznego.

W ujęciu szczegółowym odnośnie do modyfikacji enzymatycznej włókna wnioski kształtują się następująco:

- modyfikacja enzymatyczna powierzchni włókna zmienia zarówno jej charakterystykę fizyczną, jak i fizyko-chemiczną,
- zmiana charakterystyki fizycznej przejawia się w subtelny i równomierny urzeźbieniu powierzchni włókna oraz we wzroście wskaźnika krystaliczności warstwy powierzchniowej włókien,
- zmiana charakterystyki fizyko-chemicznej polega na zwiększeniu hydrofilowości powierzchni włókien,
- zmiana budowy powierzchni włókien po obróbce enzymatycznej nie pociąga za sobą istotnych zmian ich budowy objętościowej,
- zmiana ogólnej charakterystyki powierzchniowej włókien (mikrotopografii i hydrofilowości) odzwierciedla się w sposób bardzo korzystny w zmianie zarówno ich właściwości objętościowych, jak i powierzchniowych,
- włókna modyfikowane enzymatycznie wykazują zdolność do intensywnego wybarwiania się już w temperaturze 100°C,
- włókna modyfikowane enzymatycznie nie wykazują praktycznie skłonności do pillingu w wyrobach,
- włókna modyfikowane enzymatycznie charakteryzują się ograniczoną zdolnością do wiązania brudu olejowego oraz dużą łatwością jego usuwania,

- włókna modyfikowane enzymatycznie w warunkach klimatu normalnego wykazują obniżoną o rząd wielkości elektryczną oporność powierzchniową.

W świetle uzyskanych wyników badań, metodę modyfikacji włókien PET z wykorzystaniem preparatów enzymatycznych należy uznać za efektywną, proekologiczną i energooszczędną możliwość zmiany budowy powierzchni włókien, prowadzącą do wyeliminowania lub istotnego ograniczenia szeregu niekorzystnych ich właściwości.

7. LITERATURA

- [1] Sanders E.M., Zeronian S.H.: J. Appl. Polym. Sci., 1982, **27**, 4477.
- [2] Ellison M.S., Fisher L.D. i in.: J. Appl. Polym. Sci., 1982, **27**, 247.
- [3] Dave J., Kumar R., Srivastava H.C.: J. Appl. Polym. Sci., 1987, **33**, 455.
- [4] Collins M.J., Zeronian S.H.: J. Appl. Polym. Sci., 1992, **45**, 797.
- [5] East G.C., Rahman M.: J. Appl. Polym. Sci., 2006, **102**, 4814.
- [6] Zeronian S.H., Collins M.J. i in.: Indust. Fabr., 1984, **3**, 19.
- [7] Chauhan R.S., Rao M.V., Oweltz N.E.: J. Appl. Polym. Sci., 1985, **30**, 1.
- [8] Collins M.J., Zheronian S.G., Marshall M.L.: J Macromol Sci., 1991, **A28**, 775.
- [9] Avny Y., Rebenfeld L.: J. Appl. Polym. Sci., 1986, **32**, 4009.
- [10] Awodi Y., Johnson A. i in.: J Appl Polym Sci., 1987, **33**, 2503.
- [11] Haghighat Kish M., Borhani S.: J. Appl. Polym. Sci., 2000, **78**, 1923.
- [12] Bendak A., El-Marsafi S.: Journal of Islamic Academy of Sciences, 1991, **4**, 275.
- [13] Bide Bide M., Zhong T. i in.: AATCC Rewiev, 2003, **11**, 24.
- [14] Phaneuf M.D., Deutsch E.R. i in.: AATCC Review, 2005, **5**, 39.
- [15] Kardas I.: Modyfikacja powierzchni włókien poliestrowych i uwarunkowanie jej efektów parametrami budowy wyjściowej włókna, Praca doktorska, PŁ 2008.
- [16] Allen N.S., Edge M. i in.: Polym. Degrad. Stab., 1994, **43**, 229.
- [17] Edge M., Hayes M. i in.: Polym. Degrad. Stab., **32**, 1991, 131.
- [18] Allen N.S., Edge M., Mohammadian M., Jones K.: Eur. Polym. J., **27**, 1991, 1373.
- [19] Allen N.S., Edge M., Mohammadian M., Jones K.: Polym. Degrad. Stab., **41**, 1993, 191.
- [20] Zeronian S.H., Collins M.J.: Text Prog., 1989, **20**, 1.
- [21] Collins M.J., Zeronian S.H., Semmelmeier M.: J. Appl. Polym. Sci., **42**, 1991, 2149.
- [22] Zeronian, S. H.; Collins, M. J. Text Progr 1989, **20**, 14.
- [23] Poppola A.V.: J. Appl. Polym. Sci., 1988, **36**, 1677.
- [24] Holmes S.A.: Text. Res. J., 1996, **66**, 214.
- [25] Holmes S. A.: Journal of Applied Polymer Science, 1996, **61**, 255.
- [26] Fukatsu K.: J Appl Polym Sci, 1992, **45**, 2037.
- [27] Alisch M., Feuerhack A. i in.: Biocatalysis and Biotransformation, 2004, **22**, 347.
- [28] Fischer-Colbrie G., Heumann S. i in.: Biocatalysis and Biotransformation, 2004, **22**, 341.
- [29] Andersen B.K., Borch K.: US Patent Nr 5,997,584, 1999.
- [30] Müller R.J., Kleeberg I., Deckwer W.D.: J. Biotechnol., 2001, **86**, 87.
- [31] Yoon, M.-Y., Kellis, J. and Poulou, A.J.: AATCC Review, 2002, **2**, 33.
- [32] Xie J, Hsieh YL: ACS Symp Ser., 2003, **840**, 217.

- [33] Teli M.D., Purkayastha A.: Amer. Dyest. Reporter, 1993, **82**, 34.
- [34] Murray R., Davis H. A., Tucker P.: J. Appl. Polym. Sci. Symp., 1978, **33**, 177.
- [35] Hinrichsen G., Iburg A. i in.: Colloid and Polymer Science, Vol. **257**, 1979, 1251.
- [36] Marek J., Martinkova L.: "Enzymes open the future of new PET textile applications and processing", 3rd Int. Conference on Textile Biotechnology, Graz, June 2004.
- [37] Marek J., Martinkova L.: "Enzymatic modification of synthetic PET textiles", TEXCHEM 2003, Dvůr Králové n.L., maj 2003.
- [38] Marek J., Martinkova L.: *Starters Of Environmentally Friendly Finishing Processes Of Cellulose And Synthetics*, Cost 628 – Final Conference Tampere, September 2005.
- [39] Vertommen M.A.M.E., Nierstrasz V.A. i in.: J. Biotechnology, 2005, **120**, 376.
- [40] Zhang J., Wang X., Gong J., Gu Z.: J. Appl. Polym. Sci., 2004, **93**, 1089.
- [41] Kleeberg I., Welzel K. i in.: Biomacromolecules, 2005, **6**, 262.
- [42] Cho H.H., Choi S.C., Lee Y.H.: J. Korean. Soc. Text. Eng. Chem., 1984, **21**, 71.
- [43] Awodi Y., Johnson A. i in.: J Appl Polym Sci., 1987, **33**, 2503.
- [44] Hsieh Y.L., Miller A., Thompson J.: Textile Res. J., 1996, **66**, 1.
- [45] Sammon C., Yarwood J., Everall N.: Polym. Degrad. Stab., 2000, **67**, 149.
- [46] Silva C.M., Carneiro F. i in.: J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 2005, **43**, 2448.
- [47] O'Neill A., Cavaco-Paulo A.: Biocatalysis i Biotransformation, 2004, **22**, 353
- [48] Silva, C., Cavaco-Paulo A.: Biocatalysis and Biotransformation, 2004, **22**, 357
- [49] Silva C. i in.: Journal of Biotechnology, 2007, **128**, 849.
- [50] Fukatsu K.: J Appl Polym Sci, 1992, **45**, 2037.
- [51] Kontkanen H., Saloheimo M. i in.: Applied Microbiology and Biotechnology
- [52] Shekhar Sharma H.S.: AATCC Review, 2005, **5**, 44.
- [53] McCloskey S.G., Jump J.M.: Textile Res. J., 2005, **75**, 480.
- [54] Heumann S., Eberl A. i in.: J. Biochem. Biophys., 2006, **39**, 89.
- [55] Bendak A., El-Marsafi S.: Journal of Islamic Academy of Sciences, 1991, **4**, 275.
- [56] Liljemark N. T., Asnes H.: Text. Res. J., 1971, **41**, 732.
- [57] Dyson W., Kellis, Jr. J.T. i in.: US Patent Nr 6,933,140, 2005.
- [58] Fett W.F., Wijey C. i in.: J. Appl. Microbiol., 1999, **86**, 561.

THE SURFACE MODIFICATION OF POLYESTER FIBERS AND THE CONDITIONING OF ITS EFFECTS BY THE PARAMETERS OF FIBRES INITIAL STRUCTURE

Summary

The subject of a doctoral dissertation was evaluation of quantitative effects of enzymatic treatment and a wide chemical surface modification of polyester fibres varying in physical initial micro-structure and the consequences in terms of surface properties and selected volume properties of investigated fibres.

Glossy, continuous polyester fibres with poly(ethylene terephthalate) with different draw ratios ($R = 3,0x$; $R = 3,5x$; $R = 4,0x$; $R = 5,2x$) were used for the investigations.

The modification of PET fibre by the chemical method was carried out with the use of sodium hydroxide solutions and amine solutions with different functionality and by the biochemical method using the enzymatic preparations diversified with respect to their origin, biochemical characteristics and application conditions. Effect of enzymatic modification, at proper selection of enzyme, it is more advantageous from gotten in classic chemical modification at utilization of solution NaOH, as well as amines one and two-function and it is subordinated from kind of enzymatic preparations.

In the light of the test results obtained the method of PET fibres modification with the use of enzymatic preparations should be accepted as an effective, pro-ecological and energy-saving approach to changing the fibre surface structure leading to the elimination or essential reduction of several unfavourable fibre properties.

Praca została wykonana w Katedrze Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej.

Badania zostały dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji w ramach projektu badawczego promotorskiego nr 3 T09B 143 29.

Autorka była stypendystką programu Mechanizm WIDDOK współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).