



Uplatnenie nanoaditív pri modifikácii úžitkových vlastností polymérnych systémov.

Výskumný ústav chemických vlákien, a.s.
Research Institute for Man-Made Fibers, JSC

059 21 | Svit | Štúrova 2

Budzák M., Michlík P., Vnenčáková J., Krivoš Š.

Profil spoločnosti / 60 r. histórie

Rok založenia:	1951 vo Svite
Právna forma:	zamestnanecká A.S.
Základné imanie:	1.088 mil. €
Ročný obrat:	2.90 mil. €
Podiel exportu:	50% (CZ, IT, DE, PL, RU, UA, LV, HU)
Počet zamestnancov:	80
Manažérske systémy:	ISO 9001:2008 & ISO 14001:2004

zavedené pre výskumné, vývojové a výrobné aktivity



Hlavné oblasti pôsobenia

Výrobné aktivity:

- ✓ koncentráty farbiacich prostriedkov a aditív
- ✓ PP strižové vlákna
- ✓ vývoj a výroba v oblasti strojných a technologických zariadení

Výskum a vývoj:

- ✓ riešenie projektov financovaných Štrukturálnymi fondami, národnými grantovými agentúrami, 7. RP EÚ a projektov hospodárskej spolupráce
- ✓ PP, PET, PA polymérne systémy pre výrobcov vlákien, fólií a plastov
- ✓ technológie v oblasti zvlákňovania a spracovania polymérov
- ✓ pigmenty, aditíva a ich funkčné, resp. multifunkčné koncentráty

Certifikačné a iné služby:

- ✓ akreditované laboratóriá podľa ISO/IEC 17025:2005
- ✓ činnosť Notifikovanej osoby č. 1634



Vlákná a ich súčasný rozvoj

Svetová produkcia v r. 2011:

- Celková produkcia vlákien 84.1 mil. ton = medziročný nárast o 4.4%
- chemické vlákna > 54 mil. ton (65%)
- takmer 70% výroby sústredenej v krajinách Ázie (najmä Čína, India)

Postavenie Európy:

- nevyhnutnosť sofistikácie vláknařenských a textilných výrobkov
- predpoklady úspechu: vysoká funkčnosť, diverzifikácia, flexibilita, vysoká produktivita => špeciálne, modifikované, viackomponentné a multifunkčné výrobky pri zohľadnení enviromentálnych, zdravotných a ochranných aspektov
- ako? ... využitie progresívnej fyzikálnej a chemickej modifikácie



Fyzikálna modifikácia vlákien, textílií, resp. iných polymérnych výrobkov a skúsenosti VÚCHV s nano-aditívami

- A)** Koncentráty pigmentov, resp. farbív pre farbenie a funkčných aditív pre modifikovanie polymérnych systémov v hmote
- B)** Koncentrát nano-TiO₂ pre polymérne systémy s UV bariérovými vlastnosťami
- C)** Koncentrát anorg. nano-aditíva pre modifikáciu povrchových vlastností PP vlákien určených pre stavebný sektor



A) Koncentráty pigmentov, farbív a aditív

Pre všetky naše nano-aditivované polymérne systémy platí:

- Modifikácia sa dosahuje aditíviou koncentrátom nano-aditíva s rovnakým polymérnym nosičom
- Koncentrát nano-aditíva musí mať vyhovujúce spracovateľské vlastnosti (**filterindex, IT, viskozita**)
- Koncentrát nano-aditíva sa pridáva do hlavného prúdu základného polyméru a zmes tavenín sa v extrúderi **homogenizuje** a následne zvlákňuje, resp. vytlačá
- Dispergačný systém v koncentráte nano-aditíva musí zabezpečiť **vysoký stupeň dispergácie a minimalizovať proces reaglomerizácie** aditíva v procese prípravy konečného polymérneho výrobku



A1) Koncentráty pigmentov a farbív

- vláknarenské typy uhlíkových sadzí (CB) spĺňajú podmienku veľkosti 50% častíc v nano oblasti a sú dnes považované za nano-materiál
- elektrovodivé sadze
- mnohé typy farebných pigmentov
- VÚCHV ponúka koncentráty týchto pigmentov na báze PP, PE, PET, PBT, PA, PS, PMMA, PC polymérnych nosičov s vysokým stupňom dispergácie a farebnej výdatnosti

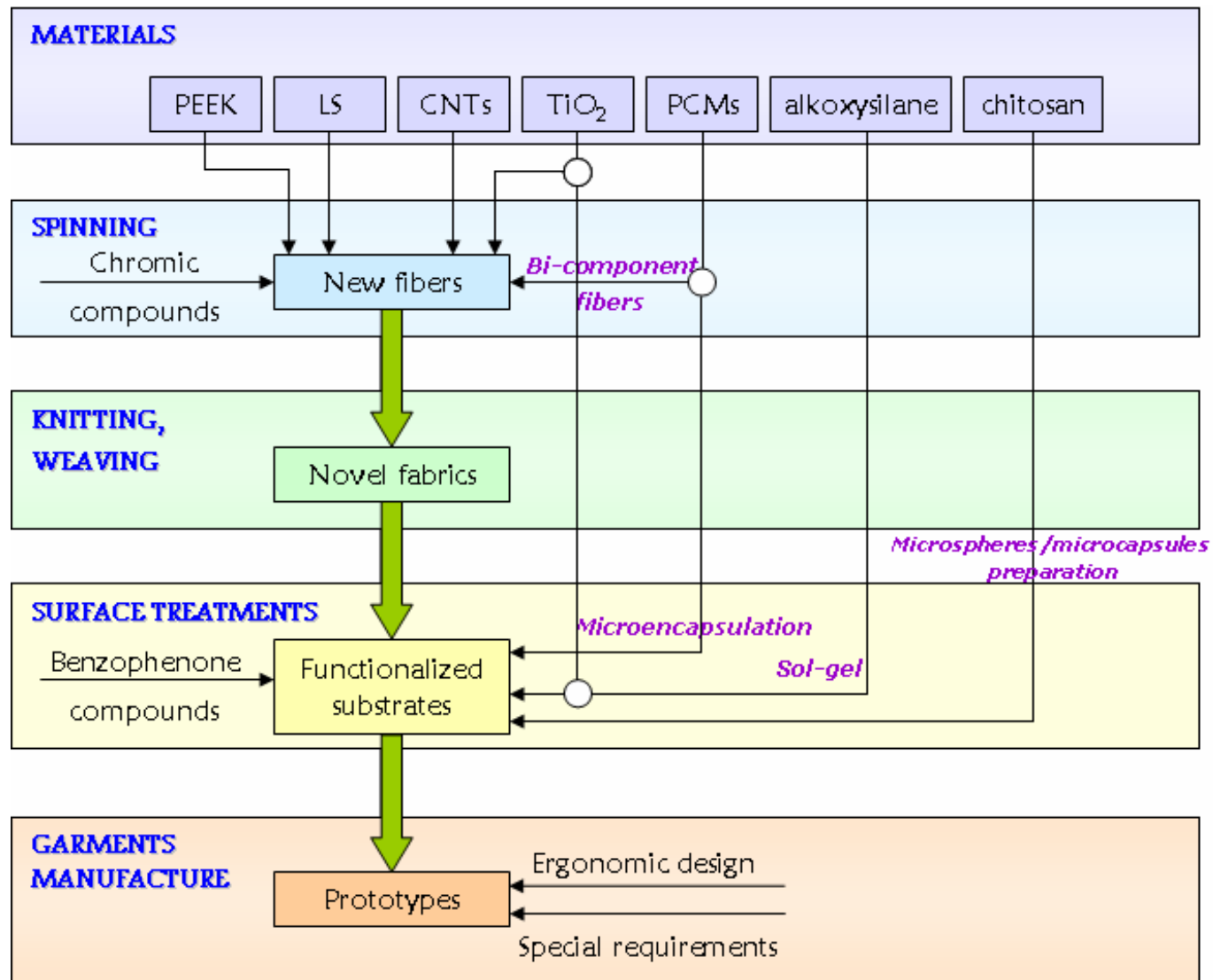


A2) Koncentráty funkčných nano-aditív

- VÚCHV je spoluriešiteľom projektu 7.RP s názvom “**SAFEPROTEX**” v rámci konzorcia 20 organizácií z 9 krajín EÚ (2010 - 2013)
- **Cieľ:** vývoj nových, vysokoodolných odevov pre zložky záchranného systému s využitím progresívnych materiálov
- Nano častice využívané v projekte pri príprave koncentrátov na báze PA, PP, PET polymérnych nosičov: **LS, CNT, n-TiO₂**



A2) Koncentráty funkčních nano-aditivív



B) Koncentrát nano-TiO₂

Uplatnenie nano-TiO₂:

- UV bariérové (ochranné) vlastnosti (vlákna, fólie, plasty, sol-gel povrchy textílií, UV ochranné nátery a laky, kozmetický a farmaceut. priemysel)
- Fotokatalytické (samočistiace) povrchy – samodezinfekčná schopnosť
- Superhydrofilita polymérnych materiálov po UV ožiarení
- Elektrovodivé aplikácie (tyčinková forma nano-TiO₂)
- Katalyzátory organických syntéz
- Fotodegradabilné, resp. oxo-biodegradovateľné polymérne systémy
- Antimikrobiálna úprava vlákien, fólií, plastov, náterov atď.



B) Koncentrát nano-TiO₂

Vyvinutý na báze PP nosiča pre PP vlákna s UV bariérovými vlastnosťami – projekt APVV základného výskumu č. APVT-20-011404 “Kompozitné vlákna a textílie”

Riešitelia: VÚCHV, a.s.; VÚTCH-CHEMITEX, s.r.o.; FCHPT STU Bratislava

Následne verifikovaný ako jedna z modifikácií PP vlákien v projekte aplikovaného výskumu č. APVV-0289-07 “Využitie progresívnych typov koncentrátov a vlákien v textíliách”

Riešitelia: VÚCHV, a.s.; Chemosvit Fibrochem, a.s.; VÚTCH-CHEMITEX, s.r.o.



B) Koncentrát nano-TiO₂

Dosiahnuté výsledky:

1. Z 5-tich hodnotených typov najúčinnější nano-TiO₂ s veľkosťou primárnych častíc 30nm, špecifickým povrchom 65 m²/g, obsahom 80.5% rutilovej modifikácie a hydrofóbnym typom povrchu

2. Pripravené 10% a 20% PP koncentráty s optimalizovaným disperg. systémom a vyhovujúcimi spracovateľskými vlastnosťami pre PP vlákna (IT = 18.6g/10min, filterindex = 51MPa/kg)

(bez dispergačného systému: IT = 11.1g/10min, filterindex >> 10000MPa/kg)

3. Pripravené textilné PP hodváby na POY pilotnej linke s mech. vlastnosťami:

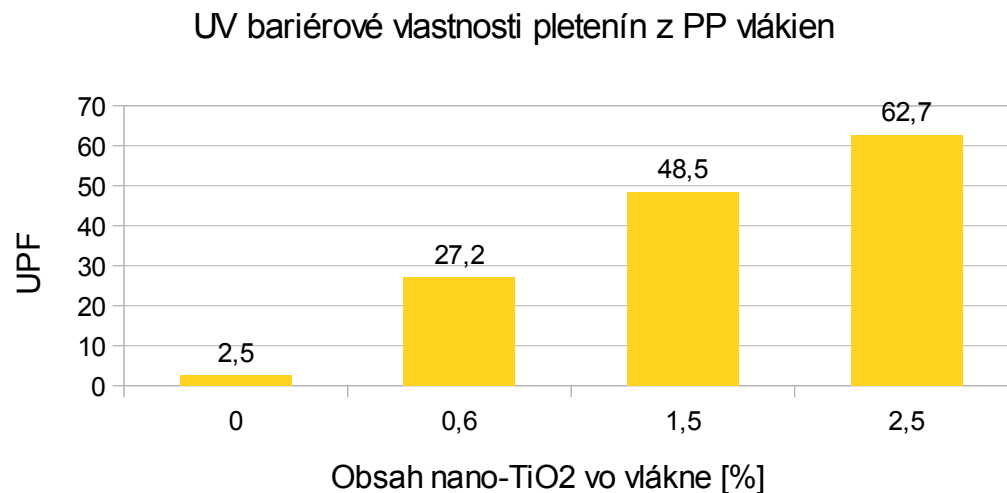
Obsah Nano-TiO ₂	Jemnosť celk. [dtex]	Jemnosť jedn. [dtex]	Pevnosť [cN/dtex]	Ťažnosť [%]	Uster [%]
0%	102.0	3.1	3.2	79.1	1.4
0.6%	104.0	3.1	2.8	131.7	1.9
1.5%	104.8	3.2	2.7	142.4	1.9
2.5%	106.5	3.2	2.5	143.1	1.7

Tab: PP frikčne tvarované hodváby 100/33dtex zákrut "Z"

B) Koncentrát nano-TiO₂

Dosiahnuté výsledky:

4. Z pripravených PP FT hodvábov boli za spolupráce s VÚTCH-CHEMITEX, s.r.o. rovnakou technológiou vyrobené pleteniny a z hľadiska UV bariérových vlastností vyhodnotenú podľa STN EN 13758-1:2003 "Textílie. Ochranné vlastnosti proti slnečnému UV žiareniu"



Obsah nano-TiO₂ v širokom rozsahu reguluje modifikačný účinok v textíliách a odevoch s ochrannou funkciou voči prenikaniu UV žiarenia na pokožku (UV bariérové textílie UPF > 40), resp. na povrch a do hmoty chráneného predmetu.

C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

Využitie PP vlákien v stavebnom sektore:

- PP vlákna a pásy krátkych rezov sú už dlhšiu dobu etablované v silikátových kompozitných materiáloch
- Odolnosť voči alkalickému prostrediu cementovej matrice
- Vystuženie a mikroarmovanie cementovej matrice a tým eliminácia vzniku mikrotrhlín v priebehu tuhnutia (zmrašťovania) a zrenia betónov
- Zlepšenie mrazuvzdornosti, ohňovzdornosti, odolnosti voči oderu, pevnosti v tlaku a ťahu za ohybu

Nevýhody štandardných PP vlákien:

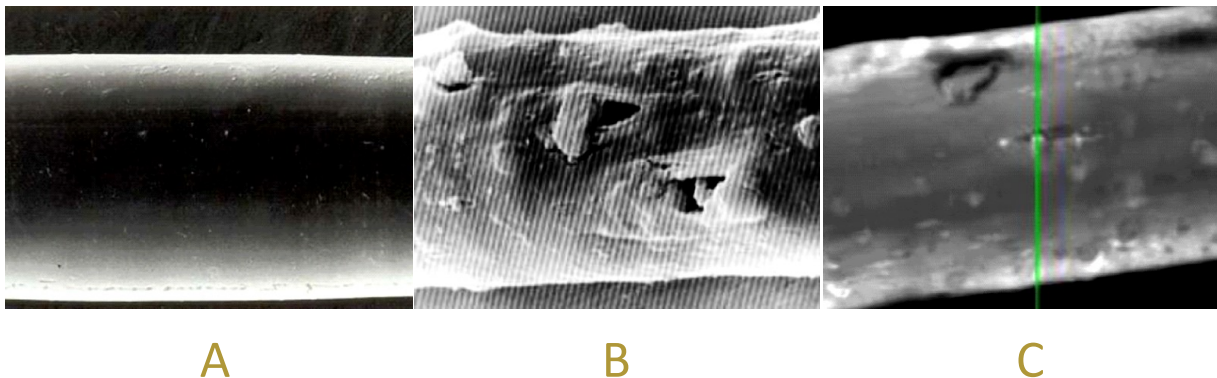
- Nízka kompatibilita a afinita k silikátovej matrici – nepolárny a chemicky neaktívny charakter PP
- Nižšia schopnosť absorpcie deformačnej energie pri namáhaní



C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

Riešenie problematiky afinity PP vlákien:

- VÚCHV ukončilo projekt APVV aplikovaného výskumu č. VMSP-P-0007-09 “**Progresívne PP vlákna pre silikátové kompozity**”, spoluriešiteľmi boli FCHPT STU Bratislava a STACHEMA Bratislava a.s.
- Riešenie prinieslo nové typy koncentrátov anorganického mikro-aditíva a anorganického nano-aditíva s PP nosičom a modifikované mikro- a nano-aditivované PP vlákna – podané **patentové prihlášky č. PP50034-2011 a PP50035-2011**



Obr.: REM snímky povrchu štandardného (A), mikro-aditivovaného (B) a nano-aditivovaného (C) PP vlákna

C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

Optimalizované výstupy riešenia:

- Anorganické nano-aditívum s veľkosťou primárnych častíc 18nm a špecifickým povrchom 190m²/g (resp. mikro-aditívum: d₉₀ = 2.8μm, špecifický povrch 9m²/g)
- Dispergačný systém a príprava 10%, resp. 20% PP koncentrátov vhodných pre aplikáciu do strižových vlákien (filterindex = 124MPa/kg, IT = 13.4 g/10min)
- Kontinuálna technológia výroby mikro- a nano- aditivovaných PP strižových vlákien so stabilitou porovnateľnou so štandardnou neaditivovanou strižou (pomocou systému dávkovania taveniny koncentrátu bočným extrúderom do hlavného prúdu taveniny PP)

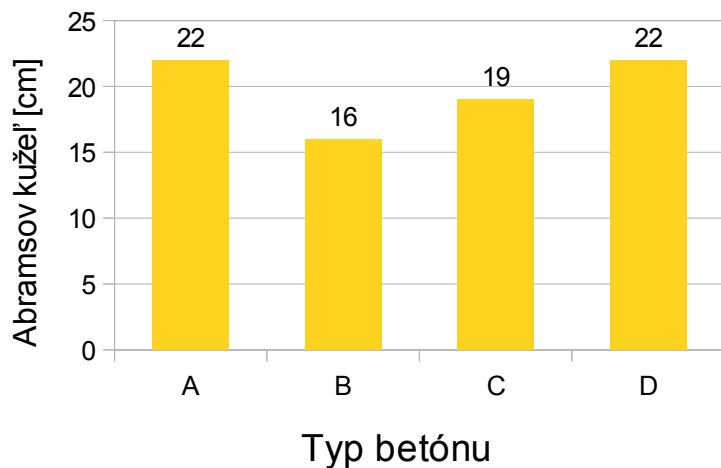


C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

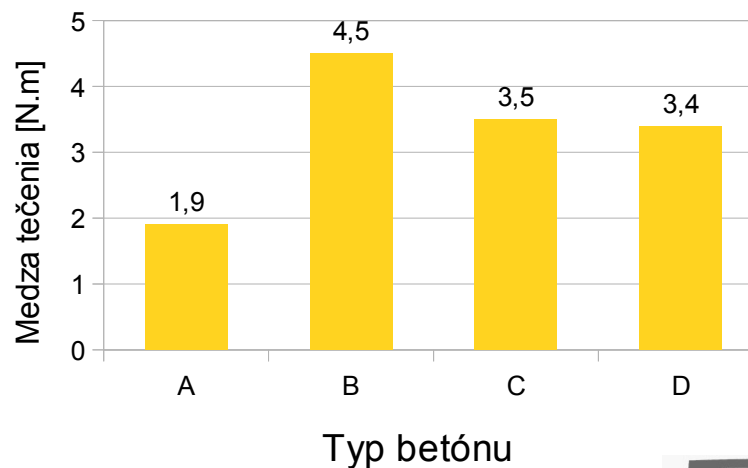
Prínosy NANO modifikácie pre vláknobetón:

1. Významné zlepšenie **kompatibility** modifikovaných vlákien so silikátovou maticou cementových kompozitov, čoho dôsledkom je výrazné **zlepšenie spracovateľských vlastností** čerstvých vláknocementových zmesí

Konzistencia betónu



Reológia betónu



(A) prostý betón (B) štandardné PP vlákno

(C) mikro-aditívované vlákno (D) nano-aditívované vlákno

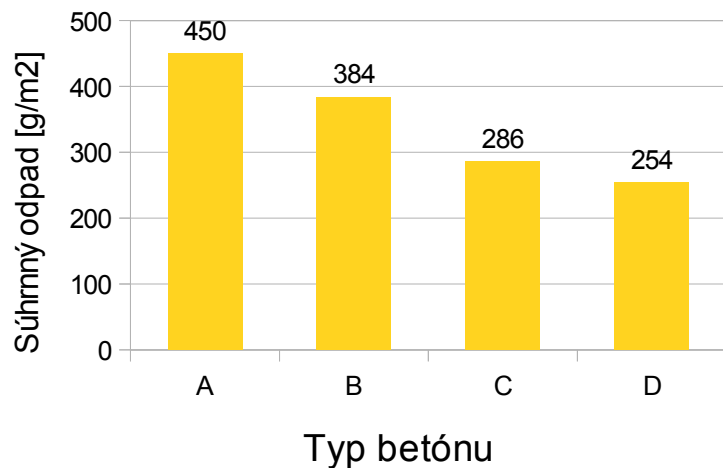


C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

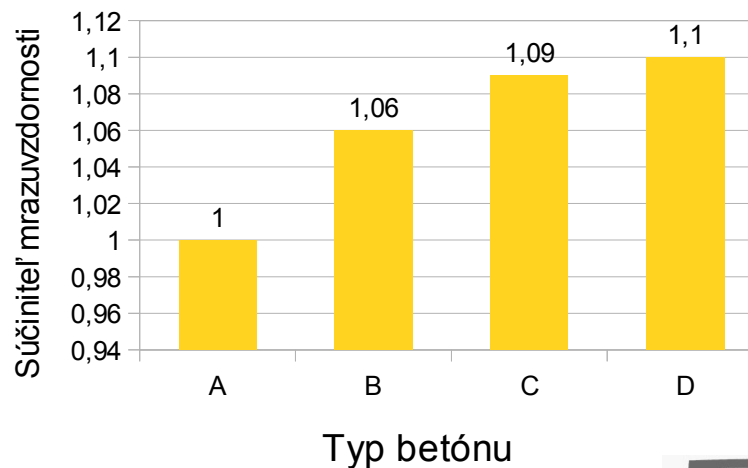
Prínosy NANO modifikácie pre vláknobetón:

2. Významné zlepšenie afinity modifikovaných vlákien k silikátovej matici, čoho dôsledkom je výrazné zlepšenie **úžitkových vlastností** a predĺženie životnosti zatvrdnutých vláknobetónov

Odolnosť betónu proti pôsobeniu vody a CHRL



Mrazuvzdornosť betónu



(A) prostý betón (B) štandardné PP vlákno

(C) mikro-aditívované vlákno (D) nano-aditívované vlákno

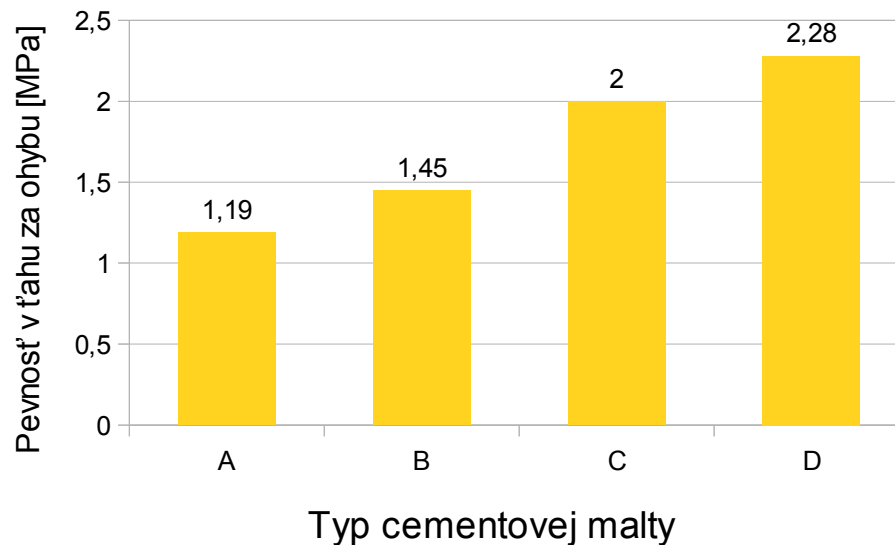


C) Koncentrát anorganického nano-aditíva

Prínosy NANO modifikácie pre vláknobetón:

Modifikačný účinok nano-aditívaných PP vlákien je významne vyšší v porovnaní s mikro-aditívanými, resp. nemodifikovanými vláknami.

Pevnosť cementových mált v ťahu za ohybu



(A) bez vlákien (B) štandardné PP vlákno

(C) mikro-aditívané vlákno (D) nano-aditívané vlákno



Nano-aditivované PP vlákno

KALCIFIL-MIKRO/NANO



Cena ministra hospodárstva “Inovatívny čin roka 2011”

Kategória: Výrobová inovácia





Ďakujem za pozornosť.

Martin Budzák
budzak@vuchv.sk