

dr. **Simona Strnad**, univ. dipl. inž.

doc. dr. **Majda Sfiligoj Smole**, univ. dipl. inž.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Inštitut za tekstilno kemijo, ekologijo in koloristiko, Laboratorij za obdelavo in preskušanje polimernih materialov,

Smetanova 17, 2000 Maribor; simona.strnad@uni-mb.si; majda.sfiligoj@uni-mb.si

Vpliv obdelave na fibriliranje liocel vlaken

Razlike procesov pridobivanja različnih regeneriranih celuloznih vlaken povzročajo različno morfološko zgradbo vlaken, ki se kaže tudi v različnem nag-njenju k fibriliranju. Zaradi visoke orientacije in kristalinnosti vlaken kažejo liocel vlakna močno težnjo k fibriliranju, t.j. cepljenju fibrilov vzdolž osi vla-ken. Nabrekanje in mehanske obremenitve ta pojav pospešijo in ojačijo. Zelo tanki fibrili na površini vlaken kakor tudi njihovo kodranje poveča površino vlaken in s tem spremeni površino tkanin.

Metode, ki so trenutno na razpolago za ocenitev stopnje fibriliranja, so še do-kaj nepopolne. Spremembo površine vlakna kot funkcijo fibriliranja lahko zaz-namo optično ali po spremembah otipa. V prispevku smo predstavili novo meto-do zasledovanja fibriliranja s spremembo optičnih lastnosti tkanin. Fibriliranje smo spremljali na tkaninah iz Tencel vlaken. Z obdelavo in kvantitativno anali-zo mikroskopskih slik smo določali spremembe oblike in velikosti por v tkanini, ki so nastale kot posledica različnih postopkov obdelave tkanine, kot so: fibrili-ranje surove tkanine, encimatska obdelava in zamreženje liocel vlaken.

Ključne besede: vlakna, liocel, Tencel, fibriliranje, mikroskopija, obdelava in kvantitativna analiza slik

Fibrillation of Lyocell Fibres Due to Different Treatment Conditions

The differences in the cellulose man made fibre forming process produce some varieties in the fibre morphological structure and thereby also differen-ces in the fibre tendency to fibrillate, that means the fibrils peeling off along the fibre surface. The basic parameters connected with the high degree of cry-stallinity and orientation of lyocell fibres are also reasons for lyocell fibre high tendency to fibrillation. Fibre swelling and mechanical stress promote this effect. Very fine fibrils on the fibre surface and their crimping increase the fibre surface and thereby influence the surface changes of the fabric.

Some methods for following the fibrils formation, their density and homoge-neity have been proposed but till now they are still insufficient. The changes of the fibre surface due to the fibrillation can be followed optically or by handle changes. In the paper a new method for observing the changes of optical pro-perties of lyocell fibres influenced by fibre fibrillation is given. The analyses were performed on Tencel fabrics. Processing and quantitative analysis of mi-croscopic images was involved for studying the form and dimensions of fabric pores that were produced by different treatment processes, like raw fabric fi-brillation, enzyme treatment and crosslinking of lyocell fabrics.

Keywords: fibres, lyocell, Tencel, fibrillation, microscopy, processing and quantitative analysis of microscopic images

1.0 UVOD

Liocel regenerirana celulozna vlakna, izdelana po NMMO postopku [1], imajo ovalen do okrogel prerez in gladko površino z visokim leskom, ki pa ga lahko z

uporabo klasičnih matirnih sredstev zmanjšamo [2]. Stopnja kristalinnosti liocel vlaken znaša okrog 0,4 [3], kar predstavlja v primerjavi z običajnimi viskozniimi vlakni s stopnjo kristalinnosti okrog 0,25 precej višji de-lež kristaline faze v strukturi vlakna. Postopek obliko-

vanja liocel vlaken pogojuje tudi višjo molekulsko orientacijo in manjšo debelino fibrilov kot viskozni običajni ali modificiran postopek oblikovanja modalnih vlaken (preglednica 1).

Preglednica 1: Morfološke in strukturne lastnosti viskoznih in liocel vlaken [1, 3, 8, 9, 10, 24]

kislo	Viskozna vlakna	NMMO vlakna
Oblika prereza	krpast	ovalen/okrogel
Morfologija prereza	skorja/koža	homogena
Stopnja kristalnosti	nizka (~0,25)	visoka (~0,4)
Dolžina kristalitov	manjša	večja
Širina kristalitov	večja (~5,5 nm)	manjša (~4,5 nm)
Kristalina orientacija	visoka – efekt lamel	visoka
Amorfna orientacija	srednja	visoka

Iz posebnosti nadmolekulske strukture teh vlaken izvira tudi pomembni uporabni lastnosti liocel vlaken: visoka natezna trdnost in razmeroma nizek raztezek. Razlike v nadmolekulski strukturi liocel vlaken v primerjavi z običajnimi regeneriranimi celuloznimi vlakni so tudi vzrok višje relativne trdnosti v mokrem v primerjavi z vlakni, oblikovanimi po ksantogenatnem postopku, kar vodi k višji dimenzijski stabilnosti liocelnih tkanin. Z uporabo različnih kemičnih in mehanskih apretirnih postopkov je možno lastnosti in videz teh tkanin spreminjati v širokem intervalu [2, 4, 5, 6, 7, 8].

Zaradi visoke kristaline in amorfne orientacije in majhnega deleža medfibrilnih povezav imajo liocel vlakna visoko sposobnost fibriliranja, t.j. pojav ločevanja posameznih fibrilov na površini vlakna od ostalega dela vlakna. Ta pojav pospešujejo mehanski vplivi ter nabrekanje vlaken v vodi [11, 12]. Kljub temu, da lahko v postopkih plemenitjenja liocelnih tkanin dosegamo s fibriliranjem posebne učinke (*peach skin* – učinek breskvine kože), pa je v nekaterih primerih vpliv fibriliranja na videz in otip tkanine nezaželen in je zato potrebno fibriliranje onemogočiti ali pa fibrile delno ali popolnoma odstraniti s tkanine. Na stopnjo fibriliranja liocel vlaken lahko vplivamo z nekaterimi ukrepi in postopki med predenjem, z izborom ustreznih konstrukcijskih parametrov tkanin, predvsem pa s postopki apretiranja, kot sta npr. encimsko defibriliranje in postopki vrhunškega apretiranja z zamreženjem celuloznih vlaken [5, 11].

Za zasledovanje in vrednotenje stopnje fibriliranja, gostote in homogenosti fibrilov so v uporabi nekatere bolj ali manj uspešne metode [14]. Med prvimi je bila predlagana modificirana Martindale metoda (DIN53863 T3/T4) [15], medtem ko so mikroskopske metode vrednotenja fibriliranja uporabljane v kombinaciji s posebnimi postopki vzbujanja fibriliranja, npr. v posebnem aparatu [13] ali s stresanjem vlaken v vodnem mediju [6].

2.0 TEORETIČNO OZADJE

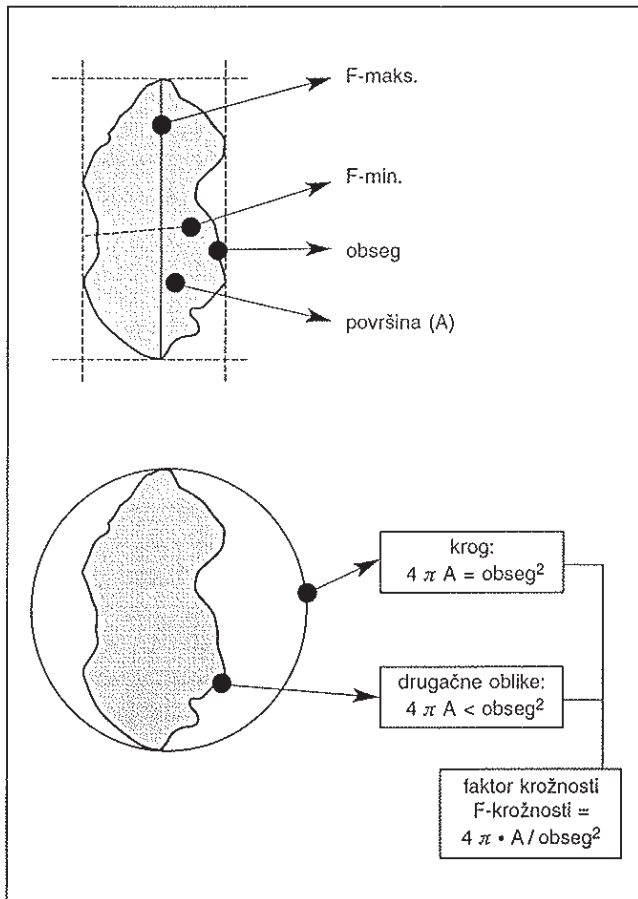
Kvantitativna analiza slik omogoča vrednotenje mikroskopskih slik, zaradi česar jo lahko s pridom uporabljamo tudi pri oceni stopnje fibriliranja liocel tkanin.

Obdelava in kvantitativna analiza slik je metoda, ki omogoča spreminjanje analognih informacij v sliki v numerično obliko in s tem njihovo kvantifikacijo. Med obdelavo slike se iz slike, ki na začetku vsebuje več megabytov informacij, ustvari baza podatkov, ki vsebuje le nekaj kilobytov – pomembnih – informacij. Količina podatkov se pri tem ne izgubi, ampak se le-ti preuredijo [16]. Uporabnost obdelave slik bi lahko razdelili na dve veliki področji [17,18]:

1. izboljšanje slike za opazovalca,
2. priprava slik za merjenje oblik oz. struktur v slikah.

Reševanje problema na osnovi slik (merjenje značilnosti, razpoznavanje podrobnosti ...) oz. slikovna analiza v osnovi pomeni naslednje korake: 1. pridobivanje slike, 2. obdelava sive oz. barvne slike, 3. segmentiranje, 4. obdelava binarne slike, 5. merjenje in 6. obdelava podatkov.

V tekstilnih preiskavah je bila slikovna analiza večinoma uporabljena za določanje zrelosti bombažnih vlaken [19] in za določanje porazdelitve premera volnenih vlaken [20]. V tekstilni mikroskopiji je slikovna ana-



Slika 1: Shematski prikaz merjenih veličin

liza našla široko področje uporabe predvsem na področju mikroskopije naravnih vlaken, kjer se oblike in velikosti spreminjajo od vlakna do vlakna. T.i. »ročno« merjenje je na tem področju zamudno in utrudljivo in tako obdelava in analiza slik pomenita dobrodošlo rešitev teh problemov [21].

V članku je predstavljeno vrednotenje stopnje fibriliranja z analizo oblike in velikosti por v tkanini; le-to definirajo naslednji pokazatelji, ki jih je moč izmeriti: površina por (A), ekstremni premeri por (minimalni premer, maksimalni premer) in obseg por. Iz izmerjenih veličin izračunamo: razmerje med obema premeroma in faktor krožnosti por (F-krožnosti). Definiranje posameznih parametrov je prikazano na sliki 1.

Površina nekega področja na sliki predstavlja vsoto površin vseh točk, ki imajo definirano sivino (barvo), oz. pripadajo temu področju. Premer je razdalja med najbolj oddaljenima točkama na obrobju objekta (F-maks.) in pomeni tudi dolžino objekta oz. razdaljo med najbližjima točkama na obrobju objekta (F-min.), ki pomeni tudi širino objekta. Razmerje premerov opisuje obliko področij. Čim manjše je razmerje med obema premeroma, tem bolj podolgovata je merjena oblika. Faktor krožnosti izračunamo iz površine in obsega lika. Za pravilni krog velja, da je: $4\pi \cdot A = \text{obseg}^2$, za vse oblike, drugačne od kroga, je: $4\pi \cdot A < \text{obseg}^2$. Faktor krožnosti je torej:

$$F\text{-krožnosti} = 4\pi \cdot A / \text{obseg}^2 \quad (1)$$

kjer je:

A – površina lika [enota²].

3.0 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Priprava vzorcev

Analize so bile izvedene na tkanini iz regeneriranih celuloznih vlaken Tencel (finost preje 300 dtex). Tkanina je bila tkana v platno vezavi z gostoto osnove 36 niti/cm in votka 28 niti/cm. Tkanino smo fibrilirali pri $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 ure s hitrostjo prehoda tkanine $v = 300 \text{ m/min}$ [22, 23, 24].

Za odstranitev fibrilov s tkanine smo uporabili postopek encimske razgradnje z encimom Thorzym TCL (Thor) pri pH 5.5, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$ in kopelnem razmerju 1:10.

Postopek zamreženja liocelnih tkanin smo izvedli z nizko-formaldehidno smolo Quecodur SLF plus (Thor) (konc. = 120 g/l, sušenje: $T = 110 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$, kondenzacija: $T = 145 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 - 4 \text{ min}$). Z vrhunskim apretiranjem tkanine smo hkrati dosegli dimenzijsko stabilnost tkanin ter preprečili prekomerno fibriliranje med uporabo oziroma nego končnih tekstilnih izdelkov.

3.2 Analitske metode

Za vrednotenje oblike in velikosti por v tkanini v odvisnosti od postopka obdelave tkanine je bil uporabljen sistem za obdelavo in kvantitativno analizo slik, ki ga sestavljajo:

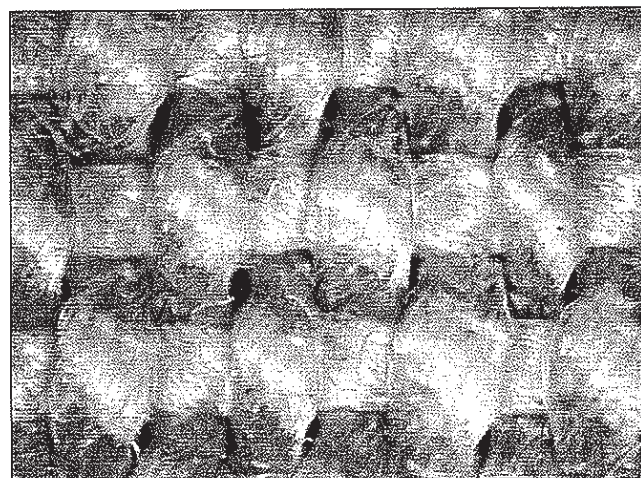
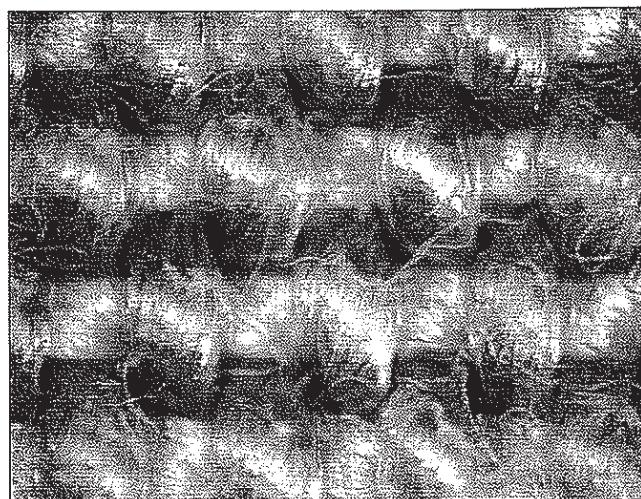
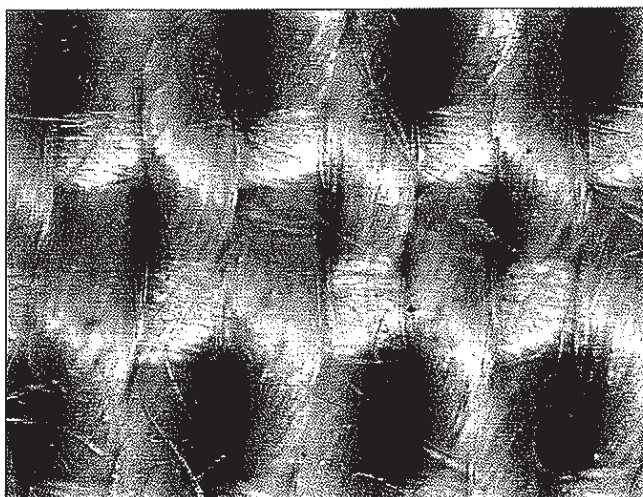
- optični mikroskop Axiotech 25 HD (+pol) (Zeiss)
- CCD Sony video kamera model DXC-151AP
- barvni video monitor SONY Trinitron model PVM-1450QM
- analogno digitalni pretvornik (*frame grabber*) – z možnostjo pretvarjanja sivega in barvnega (*«true colour»*) signala, z ločljivostjo 8 bit/kanal (RGB 8 : 8 : 8) in slikovnim spominom 3MB
- programska oprema Kontron KS300 (Kontron Elektronik)
- osebni računalnik
- izhodna enota (tiskalnik)

Na vsakem vzorcu je bilo opravljenih najmanj 100 meritev. Rezultati meritev so bili statistično ovrednoteni. Priprava slike za merjenje, t.i. obdelavo slike, izbira merjenih značilnosti v sliki in samo merjenje ter obdelava podatkov je proces, sestavljen iz številnih posameznih operacij. Postopek obdelave neke slike (zaporedje operacij, ki jih na sliki opravimo) je mogoče zbrati, kar omogoča popolnoma enako obdelavo več zaporednih slik.

4.0 REZULTATI Z RAZPRAVO

Na sliki 2 sta prikazani neobdelana, oprana liocel tkanina in fibrilirana tkanina. Surova tkanina ima dobro vidne in razmeroma velike pore. S fibriliranjem dobi tkanina kosmato, mehko površino. Površina te tkanine je pokrita s fibrili, ki so se ločili od vlaken. Videz površine je neurejen. Po fibriliranju se poroznost (količina in velikost praznin med votkovimi in osnovnimi nitmi) tkanine spremeni. Na sliki 3 sta prikazana vzorca tkanin po obdelavi z encimi in po postopku zamreženja. Po encimskem defibriliranju dobi tkanina spet »čistejši« – manj kosmat videz. Pore so spet bolj vidne, vendar še vedno veliko manjše kot pri izhodni tkanini. Po obdelavi z zamreževalcem se pore še dodatno povečajo. Merjene značilnosti por so prikazane na sliki 4 na primeru neobdelane in fibrilirane tkanine, medtem ko so rezultati meritev zbrani v preglednici 2 in grafično prikazani na sliki 5.

Velike pore neobdelane tkanine so eliptične oblike, kar sklepamo iz rezultatov meritev premerov (F-min, F-maks) in razmerja med njimi (F-razmerje). Povprečni maksimalni premer por neobdelane tkanine je $332 \mu\text{m}$, minimalni pa $158 \mu\text{m}$. Povprečna površina por v surovi

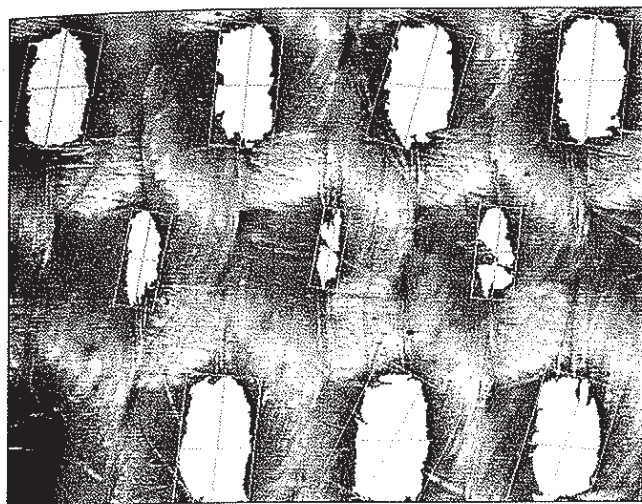


Slika 2: a) Neobdelan in b) fibrilirani vzorec Tencel tkanine (50 x)

Slika 3: a) Tencel tkanina, obdelana z encimi, b) Tencel tkanina, obdelana z zamreževalcem (50 x)

Preglednica 2: Rezultati meritev sistema por na surovi in obdelanih tkaninah: \bar{x} sred – srednja vrednost n meritev, s – standardni odklon; $\pm 1,96(s/n^{1/2})$ – interval zaupanja srednje vrednosti pri 95 % zanesljivosti

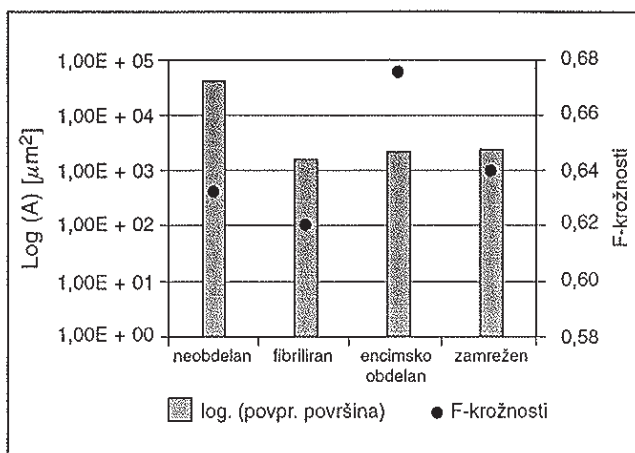
Vzorec	Površina [μm^2]	F-min. – širina por [μm]	F-maks. – višina por [μm]	F-razmerje	F-krožnosti	Obseg [μm]
neobdelana tkanina						
\bar{x}	43265,10	158,07	332,83	0,47	0,63	938,14
s	21454,56	54,73	93,17	0,08	0,12	292,33
$\pm 1,96(s/n^{1/2})$	4205,01	29,01	17,10	0,02	0,02	53,66
fibrilirana tkanina						
\bar{x}	1754,52	34,61	72,89	0,52	0,62	199,00
s	1186,04	9,75	31,61	0,15	0,16	87,66
$\pm 1,96(s/n^{1/2})$	210,46	6,07	5,54	0,03	0,03	15,37
encimsko obdelana tkanina						
\bar{x}	2236,90	40,08	78,28	0,55	0,68	212,54
s	1625,67	13,84	34,94	0,13	0,17	100,10
$\pm 1,96(s/n^{1/2})$	272,22	6,61	5,79	0,02	0,03	16,58
zamrežena tkanina						
\bar{x}	2617,46	42,99	86,09	0,54	0,64	236,01
s	2035,10	16,10	41,03	0,13	0,17	118,05
$\pm 1,96(s/n^{1/2})$	349,83	7,28	6,95	0,02	0,03	19,99



Slika 4: Prikaz načina merjenja: a) neobdelana tkanina, b) fibrilirana tkanina

tkanini znaša $43265 \mu\text{m}^2$. Fibriliranje močno vpliva na poroznost tkanine, saj izstopajoči fibrili zapolnijo pore in dajo tkanini kosmat videz. S tem se povprečna površina por zmanjša ($1754 \mu\text{m}^2$), faktor krožnosti por se sicer tudi nekoliko zmanjša, vendar je razlika med obema vzorcema naključna, t.j. ni statistično dokazana.

Encimsko defibriliranje odstrani površinske štrleče fibrile, kar povzroči 8 % povečanje krožnosti por in povečanje njihove površine za 27 % v primerjavi s fibrilirano tkanino. Višina por in njihov obseg se glede na fibrilirano tkanino ne spremenita bistveno. Postopek zamreženja povzroči vzpostavitev inter- in intramolekulskih povezav med celuloznimi molekulami, s tem pa tudi boljše interfibrilno povezanost. Vpliv močnejših medfibrilnih vezi se odraža tudi na manjši sposobnosti cepitve fibrilov in s tem na večji površini por. Povprečna površina por, z zamreževalcem vrhunsko plemenitene tkanine, je za 50 % večja od površine por v fibrilirani tkanini. Tako višina (F-maks.), širina (F-min.) kakor tudi obseg por se po obdelavi z zamreževalcem povečajo, vendar pa oblika por (F-razmerje, F-krožnosti) ostane enaka.



Slika 5: Rezultati meritev površine (A) in oblike (F-krožnosti) por na neobdelanem, fibriliranem, encimsko obdelanem in z zamreževalcem obdelanem (zamreženem) vzorcu tkanine

4.0 ZAKLJUČEK

Fibriliranje Tencel vlaken povzroča spremembo fizikalnih in površinskih lastnosti, ki spremenijo videz celotne tkanine. Natančno zasledovanje sprememb tkanine z mikroskopskim opazovanjem površinske slike in uporabo slikovne analize za številčno oceno nastalih sprememb predstavlja zanesljivo metodo vrednotenja fibriliranja liocelnih tkanin. Obdelava in kvantitativna analiza slik omogočata vrednotenje slik in tudi videza nekega objekta. Predstavljena metoda nudi možnost ugotavljanja sprememb liocelnih kakor tudi ostalih celuloznih vlaken z močnejšim nagnjenjem k fibriliranju.

Metoda temelji na natančnem merjenju por v tkanini kot funkciji fibriliranja vlaken. Z obdelavo in kvantitativno analizo mikroskopskih slik smo ugotovili spremembe površine in oblike por pred in po fibriliranju. V odvisnosti od različnih postopkov obdelave tkanine, kot so fibriliranje surove tkanine, encimska obdelava in zamreženje, smo kot kriterij vrednotenja uporabili obliko por, ki smo jo definirali s faktorjem krožnosti, ter velikost por v tkanini, ki smo jo podali z največjim in najmanjšim premerom, obsegom in površino por.

Fibriliranje vlaken povzroči spremembo vseh parametrov por. Zmanjšanje velikosti por je približno petindvajsetkratno, medtem ko se oblika por ne spremeni bistveno. Encimsko defibriliranje tkanine poveča povprečno površino por za okrog 27 %, njihova krožnost pa se poveča za 8 %. Obdelava z zamreževalcem ima na videz tkanine večji vpliv kot encimska obdelava, saj ima tkanina, obdelana z zamreževalcem, kar za 50 % večjo površino por kot fibrilirana tkanina. Bistveno se povečajo njihova višina, širina in obseg. Krožnost por pa po obdelavi z zamreževalcem ostane enaka kot po fibriliranju.

Viri:

- [1] ALBRECHT, V. REINTJES, B. in WULFHORST, B. Lyocell fibres. 1st edition; Fibre tables according to P.A. Koch. *Chemical Fibers International*, 1997, vol. 47, no. 4, p. 298–304.
- [2] MUKHOPADHYAY, SK. *Advances in fibre science*. Manchester : Textile Institute, 1992.
- [3] KREŽE, T., STRNAD, S., STANA-KLEINSCHKE, K. in RIBITSCH, V. Influence of aqueous medium on mechanical properties of conventional and new environmentally friendly regenerated cellulose fibres. V *International Conferences on Polymer Characterization. Polychar-8*. Denton : University of North Texas, 1999, p. 0–12.
- [4] KNOGLINGER, J., LOTZ, C., EICHINGER, D. in SCHLANGEN, J. Modifizierte Cellulosefasern, deren Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. *Lenzinger Berichte*, 1996, no. 75, p. 33–35.
- [5] EICHINGER, D. in EIBL, M. Lenzing Lyocell – an interesting cellulose fibre for the textile industry. *Lenzinger Berichte*, 1996, no. 75, p. 41–45.
- [6] MARINI, I. in BRAUNEIS, F. Lenzing-Lyocell – die wichtigsten Unterschiede zu den anderen cellulosischen Fasern. *Textilveredlung*, 1996, vol. 31, p. 182–187.
- [7] MARINI, I. Lenzing Lyocell-Fasern. *Chemiefasern/Textilindustrie*, 1993, vol. 43/95, no. 11, p. 878–883.
- [8] KAMPL, R. in SCHAUMANN, W. The finishing behaviour of cellulosic man-made fibers of the second and third generation. *Lenzinger Berichte*, 1996, no. 75, p. 91–96.
- [9] LENZ, J., SCHURZ, J. in WRENTSCHUR, E. Properties and structure of solvent-spun and viscose-type fibres in the swollen state. *Colloid and Polymer Science*, 1993, vol. 271, p. 460–468.
- [10] SCHURZ, J. Was ist neu an den neuen Fasern der Gattung Lyocell?. *Lenzinger Berichte* 1994, no. 74, p. 37–40.
- [11] ČUNKO, R. Što su liocel-vlakna. *Tekstil*, 1994, vol. 43, no. 12, p. 688–691.
- [12] BREIER, R. Veredlung von Lyocellfasern : Erfahrungsbericht. *Chemiefasern/Textilindustrie*, 1994, vol. 44, no. 11–12, p. 812–815. III.
- [13] NICOLAI, M., NECHWATAL, A. in MIECK, KP. Fibrillierungserscheinungen von NMMO Geweben bei Waschbehandlungen. *Textilveredlung*, 1996, vol. 31, no. 9–10, p. 191–194.
- [14] MIECK, KP, NICOLAI, M. in NECHWATAL, A. Die Nassscheurbeständigkeit Cellulosischer Gewebe als Ausdruck der Fibrillierneigung der Faser. *Lenzinger Berichte*, 1997, no. 76, p. 103–107.
- [15] *Scheuerprüfungen von textilen Flächengebilden*. DIN 53 863 T3/T4.
- [16] INOUE, S. Video microscopy. New York : Plenum Press, 1986.
- [17] RUSS, JC. *The image processing handbook. 2nd edition*. Boca Raton : CRC Press, 1995.
- [18] SMOLEJ, V. Image analysis and quantification. V *Procedures in electron microscopy*. Editors A.W. Robards in A.J. Wilson. Chichester : Wiley, 1995. Module 17 : 2.
- [19] BOYLSTON, EK., THIBODEAUX, DP. in EVANS, JP. Applying microscopy to the development of a reference method for cotton fibre maturity. *Textile Research Journal*, 1993, vol. 63, no. 2, p. 80–87.
- [20] BAXTER, BP, BRIMS, MA. in TAYLOR, TB. Description and performance of the optical fibre diameter analyser (OFDA). *Journal of Textile Institute*, 1992, vol. 83, no. 4, p. 507–526.
- [21] STANA-KLEINSCHKE, K., STRNAD, S. in RIBITSCH, V. Surface characterization and adsorption abilities of cellulose fibres. *Polymer Engineering and Science* 1999, vol. 39, no. 8, p. 1412–1423.
- [22] KOCBEK, L., SFILIGOJ SMOLE, M. et al. *Uporaba okolju prijaznih materialov in postopkov v proizvodnji tkanin : zaključno poročilo o rezultatih opravljenega dela RR faze projekta*, 1997.
- [23] STRNAD, S. in SFILIGOJ SMOLE, M. Študij fibriliranja liocel vlaknen. V *Mednarodni simpozij o novostih v tekstilni tehnologiji in oblikovanju : zbornik predavanj in posterjev*. Uredila D. Gregor Svetec. Ljubljana : NTF, Oddelek za tekstilstvo, 2000, str. 223–231.
- [24] GREGOR SVETEC, D. Regenerirana celulozna vlakna druge in tretje generacije : 2.del, Liocel vlakna. *Tekstilec*, 1998, let. 41, št. 5–6, str. 134–143.

Prispelo/Received: 06-2000; sprejeto/accepted: 09-2000