

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

Paul Jaakson

**POLÜESTERPAELTE
VEEIMAVUSMEHHAANISMIDE UURIMINE**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: PhDTarmo Tamm

Kaitmisele lubatud :.....

Juhendaja :.....

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

SISUKORD

| | |
|--|----|
| Kasutatud lühendid..... | 3 |
| SISSEJUHATUS..... | 4 |
| Tänuõnad | 5 |
| 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE..... | 6 |
| 1.1 Polüetüleentereftalaat | 6 |
| 1.2 Märjumine | 7 |
| 1.3 Kapillaarnähtused..... | 8 |
| 1.4 Polüesterpaelte veekindlustamine | 10 |
| 1.5 Kulutamistehnika..... | 10 |
| 1.6 SEM..... | 12 |
| 1.7 Polüesterkiudude värvimine | 13 |
| 1.8 Ekstraheerimine..... | 15 |
| 1.9 ATR-FTIR | 15 |
| 1.10 UV-Vis spektroskoopia | 16 |
| 2. EKSPERIMENTAALNE OSA | 18 |
| 2.1 Materjalid ja meetodid..... | 18 |
| 2.2 Veeimavust põhjustavad tegurid | 19 |
| 2.2.1 Erineva värviga P-121 polüesterpaelte veeimavus..... | 19 |
| 2.2.2 P-246 <i>spun</i> polüesterpael..... | 20 |
| 2.2.3 Analüüs värvikiududele..... | 22 |
| 2.3 Kulutamismeetodi väljatöötamine..... | 25 |
| 2.3.1 Kulutusmasina väljatöötamine | 25 |
| 2.3.2 Kulutamismetoodika..... | 27 |
| 2.4 Paelte veeimavuse uurimine..... | 28 |
| 2.4.1 P-95 polüesterpael | 30 |
| 2.4.2 P-64 polüesterpael | 32 |
| 2.4.3 Kulutamisel tekkinud muutused | 33 |
| 3. KOKKUVÕTE..... | 35 |
| Determination of wicking mechanisms in polyester shoelaces | 36 |
| Kasutatud kirjandus | 38 |

Kasutatud lühendid

SEM – skaneeriv elektronmikroskoopia

ESEM – varieeruva kambri rõhuga skaneeriv elektronmikroskoop

UV-Vis – spektroskoopia liik, kus uuritakse proove kas nähtava või ultravioletse valgusega

ATR-FTIR – nõrgestatud sisepeegeldusega Fourier` teisendusega infrapunaspektroskoopia

FTIR – Fourier` teisendusega infrapunaspektroskoopia

PET – polüetüleenitervetalaat

SISSEJUHATUS

Tekstiilitööstuses tuleb pidevalt ette olukordi, mis on seotudvedelike erinevatesse kangastesse imbumisega. Ühelt poolt on veeimavus tekstiilide puhul erinevate töötlusvahendite ligipääsuks vajalik. Teiselt poolt aga on vedeliku imbumine kangastesse probleem, mida soovitakse vältida. Lisaks veekindlusele peab olema tekstiil ka „hingav“ ehk õhku läbilaskev. See nõue lisab olemasolevale probleemile keerukust juurde. Sünteetilised materjalid on sageli väga veekindlad, kuid ei hinga. Seega osutub tähtsaks aspektiks olemasolevate tekstiilitoodete järeltöötlus veepidavuse tõstmiseks. Tekstiilitööstuse toodete alla liigituvad ka erinevad saapa- ja kingapaelad, kusjuures sedalaadi toodete puhul ei ole kadunud ka veekindluse nõue. Nimelt erinevate veekindlate jalatsite juurde kuuluvad ka veekindlad paelad, hoidmaks ära vee sissepääsu paelte kaudu. Lisaks vee sissepääsule saapasse on veekindlal paela ülesandeks ka takistada enda läbivettimist. Läbivettinud pael võib külmagajäätuda ja siis osutub paela edasine sidumine raskendatuks. Paela sidumine ekstreemses keskkonnas võib sageli aga olla suure tähtsusega. Veekindlate paelte rakendusealasse kuuluvad erinevad valdkonnad nagu sport, mägironimine ja ka militaarvaldkond. Toote kvaliteedi kontrollimiseks on loodud erinevaid teste, mis veepidavust numbriliselt iseloomustavad, et tarbija toote kvaliteedis veenduks. Veepidavuse testidega käib sageli kaasas ka eelnev materjali kulutamine, mis iseloomustab tekstiilitoote vastupidavust mehaanilisele kulutamisele veepidavuse kontekstis. OÜ Haine Paelavabrik üritab koostöös Tartu Ülikooligavälja töötada uusi veekindlustamise tehnoloogiaid, saavutamaks järeltöödeldud polüesterpaelte kõrgemat kvaliteeti.

Käesoleva bakalaureuse töö eesmärgid on alljärgnevad:

- 1) Uurida paelte veeimavuse toimemehhanisme.
- 2) Töötada välja paelte reprodutseeritav kulutamismetoodika.
- 3) Uurida paelte veeimavuse sõltuvust mehhaanilisest kulutamisest.
- 4) Uurida ja analüüsida paeltega kulutamise käigus toimuvate muutuste olemust.

Tänuõnad

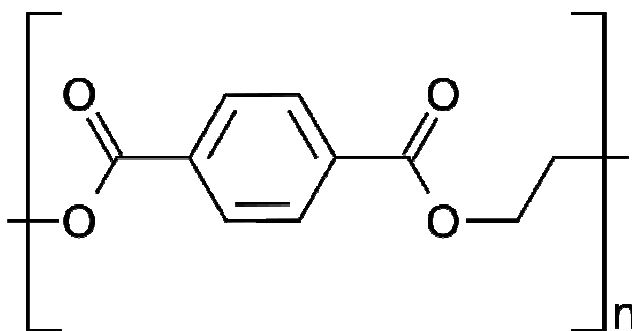
Siinkohal sooviksin tänada isikuid, kes olid abiks käesoleva bakalaureusetöö valmimisel. Esiteks tänan juhendajat Tarmo Tamme. Metoodika väljatöötamisel oli abiks Urmas Johanson.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Polüestripaelte veeimavus on tingitud paljudest füüsikalistest ja füsikoemilistest nähtustest. Samuti on mõjuavaldavad ka paelakiu keemiline koostis ja pinna omadused, mis koos väliste tingimustega (vedeliku keskkond) on aluseks vedeliku kapillaarsele tõusule paelas ning lõpuks kogu paela vettimisele. Vedeliku kapillaarne tõus ehk küünlatahiefekt (ing.k. *wicking*) ongi paela märgumise tunnuseks. Lisaks peavad veeimavuse vastu töödeldud paelad olema vastupidavad ka mehaanilisele kulutamisele see tähendab, et töötlusel lisatud omadused peavad kulutamisjärgselt säilima. Töötlemisel on üheks nõudeks veel paelte välimuse, elastsuse jt. omaduste säilimine.

1.1 Polüetüleentereftalaat

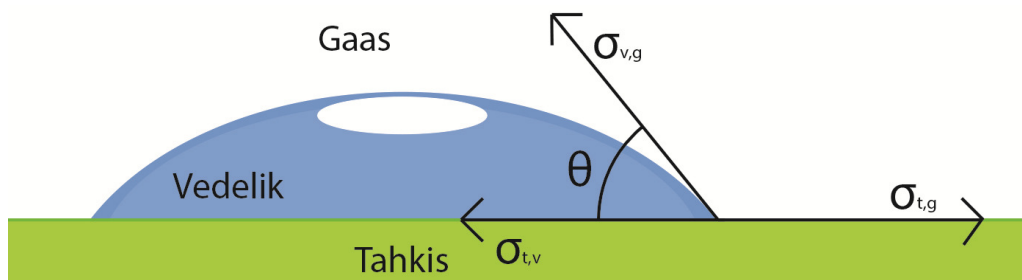
Sünteesilistes saapa- ja kingapaeltes põhiliselt kasutatav materjal on polüester, täpsemalt PET. PETi muudavad kiudude toomiseks sobilikuks materjaliks tema tugevus, suhtelinekeemiline stabiilsus ja asjaolu, et PET on oma olemuselt termoplast. Viimane omadus võimaldab PET-i kasutada ka kiudude tootmiseks ekstrudeerimismeetodil. PET on suhteliselt hüdrofoobne materjal, mis raskendab PET kiudude edasist töötlemist vesikeskkonnas. Joonis 1 on näidatud PET-i struktuurivalem. Lisaks kiudude tootmisele kasutatakse PET-i veel näiteks gaseeritud jookide ning teiste vedelike pakendite tootmiseks.¹



Joonis 1. PET-i keemiline struktuurivalem

1.2 Märgumine

Märgumine on oluline faktor nii paelte veeimavuse seisukohalt kui ka paelte töödeldavuse seisukohalt. Mõlema protsessi kulgemise määr on määratud ära märgumisega. Kolme mitteseguneva faasi üheaegsel kokkupuutel kulgevad piirpinnal protsessid, mille suund on vabaenergia vähenemise suunas. Neid protsesse nimetatakse summaarselt märgumiseks. Mittelahustuva vedeliku tilga sattumisel kahe erineva faasikokkupuutepinnale (tahkis-gaas, vedelik-gaas, vedelik-vedelik) muudab see sõltuvalt erinevate pindade pindpinevustele oma kuju. Vedeliku tilk kas valgub laiali või säilitab keraja kuju. Nurka, mis tekib kolme faasi kokkupuutepunktist vedeliku ja gaasi vahelisele piirpinnale tõmmatud puutuja ja tahke faasi vahele, loetuna vedeliku seest, nimetatakse äärenurgaks või märgumisnurgaks θ (Joonis 2).



Joonis 2. Kolme faasi kokkupuutepind ja vedelikutilga märgumine

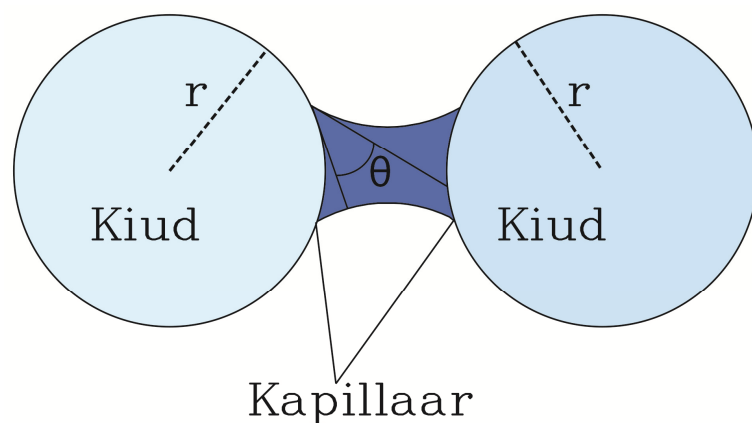
Nimelt kui märgumisnurk on 0, siis on märgumine täielik ning vastasel juhul, kui nurk on 180 kraadi, puudub märgumine ja vedeliku tilk omab sfääri kuju. Märgumine või mittemärgumine tuleneb molekulidevahelisest interaktsioonist ehk adhesioonist ja kohesioonist. Vedelikutilga kuju sõltub adhesiooni ja kohesiooni määrast, kui vedeliku, gaasi ja tahkise pinnad kokku saavad. Kohesioonipõhjustavad intermolekulaarsed jõud üritavad tõmmata vedelikutilka sfäärriks, et pind oleks minimaalne. Adhesioonist põhjustatud jõud tahkise pinna ja vedeliku osakeste vahel püüavad vedelikku ühtlaselt pinnale tõmmata. Kuna adhesiooni ja kohesiooni ulatus on väljendatav erinevate pindade puhul pindpinevustega, siis on märgumisnurk väljendatav pindpinevuste kaudu^{2,3}

$$\theta = \arccos \frac{\sigma_{t,g} - \sigma_{t,v}}{\sigma_{v,g}}, \quad (1)$$

kus $\sigma_{t,g}$, $\sigma_{t,v}$, $\sigma_{v,g}$ -vastavalt tahkis-gaas, tahkis-vedelik ja vedelik-gaas faaside vaheliste pindade pindpinevused. θ – märgumisnurk.

1.3 Kapillaarnähtused

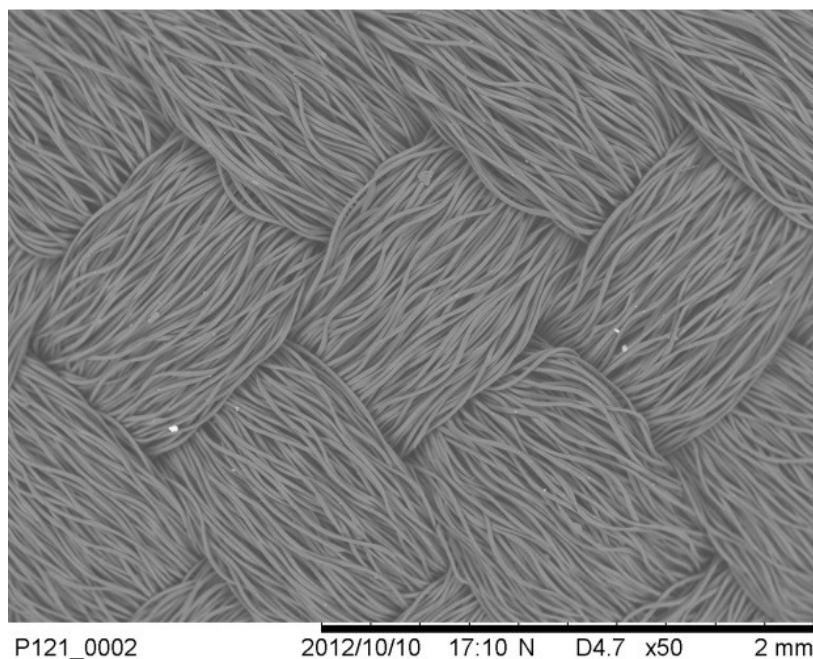
Olulised nähtused, mille tõttu paelad vett imavad, on kapillaarnähtused. Need on antud kontekstis fundamentaalsed, kuna vedeliku transport paelas on seletatav kapillaaris toimuva analoogiaga. Kapillaarnähtused on füüsikalise-keemilised nähtused, mis ilmnevad peenikeses torudes ehk kapillaarides või poorsete materjalide poorides. Kapillaarefekt annab vedelikele omaduse voolata kitsas ruumis ilmavälisjõudude, nagu näiteks raskusjõud, näilise mõjuta. Levinuim füüsikaline mudel kasutab kapillaarnähtuste seletamiseks adhesiooni ja kohesiooni jõudude vahekorraga määratud resultantjõu (vaadeldes jõudu vedeliku pinna suhtes saab rääkida rõhust) ja vedelikusamba hüdrostaatilise rõhu vahel tekkinud tasakaalustunud rõhku. Vedeliku tõusu põhjustavad adhesioonjõudude mõjumine (märgumine) vedeliku pinna ja tahkise pinna vahel, mis tõmbab vedeliku sammast vertikaalsihis üles. Polüesterpaeltes on kiudude vahel sarnaselt klaaskapillaariga peenikesed kanalid (Joonis 3), mis käituvad paelas iseseisvate kapillaaridena.



Joonis 3. Vedelik kapillaarsüsteemis⁴

Siit järeldub, et paela veekindlaks tehes tuleks kindlasti silmas pidada, et iga üksik kapillaar juhib vett teistest eraldiseisvalt.^{5,6}

Üldiselt on teada, et polüester kui materjal on oma olemuselt suhteliselt hüdrofoobne. Polüesterpaelte märguminegi toimub, nagu eelnevates uuringutes kindlaks tehtud, ainult tänu sobivate mõõtmetega kapillaaride moodustumisele paela polüesterkiudude vahel (Joonis 4).⁷



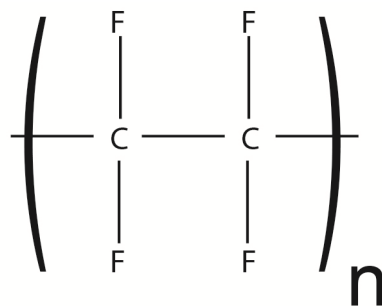
Joonis 4. SEM mikrograaf polüesterpaelast

Samas on töötluslahuse paela viimiseks oluline, et väiksema polaarsusega (orgaanilised) vedelikud paelasse tungiksid. Katsetulemuste põhjal, mis on saadud erineva polaarsusega vedeliku paela tungimise uurimisel, võib järeldada, et paela tungivad nii polaarsed kui vähepolaarsed vedelikud. Küsimus paela veekindlustumisel on pigem kiu otsesel märgumisel ehk kuidas paela kiud töötlemiseks kasutatava ainega kontakti saaksid. Haine paelavabriku tellitud eeluuringu läbiviimisel märgumise hindamiseks ilma kapillaarmehhanismi segava efektita sulatati eeluuringus teostatud töö raames polüesterpaela pind kergelt üles, sulgedes sel viisil kapillaarid. Nii moodustus ühtlane pind, mille peale erinevaid vedelikke tilgutades ja nende märgumisnurka hinnates tuvastati, et juba suhteliselt lühikese alküülalhelaga alkoholid (olles veel suhteliselt polaarsed lahustid) märgavad, erinevalt veest, edukalt

polüestermaterjali. Kõik veelgi vähem polaarsed vedelikud märgavad paela polüestrit veelgi paremini.^{8,9}

1.4 Polüesterpaelte veekindlustamine

Polüesterpaelte veekindlustamiseks kasutatakse tööstuslikul töötlemisel põhiliselt *gore-tex* (W. L. Gore & Associates, Inc.) kemikaale. Kemikaalidega töötlemise põhiline eesmärk on katta paelakiud ja kiududevahelised kapillaarid hüdrofoobse ainega. Vedeliku sattumisel hüdrofoobse kemikaaliga töödeldud kiule ei märga vedelik pinda ning seetõttu jääb polüesterpael kuivaks. Samuti tõkestavad kemikaalitõkked kiududevahelised kapillaarid läbi millede vedelik paelas edasi liigub. *Gore-tex* kemikaali hüdrofoobsus tuleneb fluoreeritud polümeerahelast, mis on oma olemuselt väga hüdrofoobne materjal. Konkreetse töötlusel kasutatava kemikaali täpne struktuur ei ole tootja poolt avalikustatud, kuid tüüpiline hüdrofoobne fluoreeritud polümeeriahel on toodujoonisel 5.^{10,11}



Joonis 5. Polütetrafluoroetüleen¹²

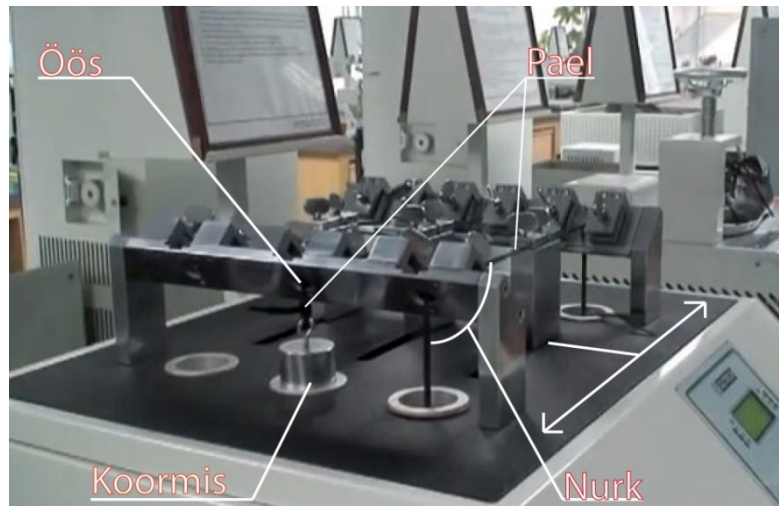
1.5 Kulutamistehnika

Veekindluse hindamiseks kasutatakse töödeldud polüesterpaelte puhul imavustesti. Samuti kasutatakse imavustesti ka töötuse paelal püsivuse hindamiseks. Selleks sooritatakse test kulutusjärgselt. Saapa ja kingapaelte kulutamiseks paelatootjate poolt ning erinevates laborites ja kasutatav tehnika ja meetodika ei ole universaalsed.

Euroopas on erinevused sageli ka riigiti ja seetõttu ei ole erinevate laborite testitulemused omavahel tihti võrreldavad. Viis põhilist muutujat (koos vahemikega)on:

- Koormise mass (200 g – 2000 g)
- Kulutamisnurk(80-90°)
- Kulutav objekt (öös, teine pael, muu metallist objekt)
- Kulutusliigutuse sagedus(0.1 – 1 Hz)
- Kulutamisliigutuse ulatus (2 – 10 cm)

Kulutava objektina kasutatakse sõltuvalt testi tüübist kas erinevat liiki ööse või teist paela. Kommertsiaalselt on saadaval paelte läbikulutamiseks mõeldud masinad (Joonis 6), mis on enamasti mõeldud mitme paralleelkatse korraga teostamiseks ning mille parameetrid on tehases fikseeritud, seetõttuei ole need antud uuringu jaoks sobivad.



Joonis 6. Kommertsiaalne kulutusmasinGotechGT-7012-E1¹³

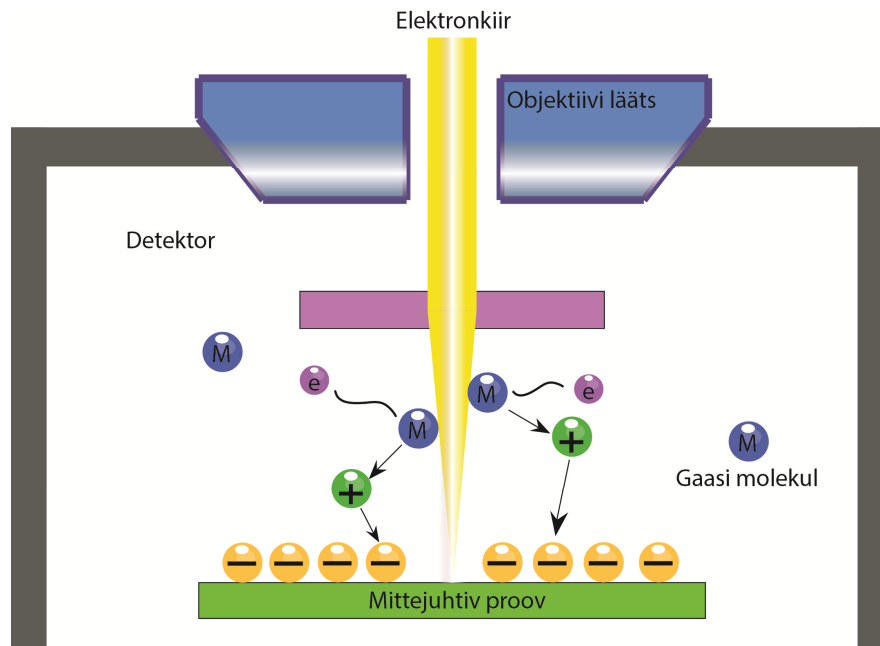
Joonis 6on näha kulutamise protsessi määravad peamised muutujad (konkreetses aparaadiga on korraga võimalik kulutada kuni 6 paela).Veenduda võib ka masina kohmakuses.Erinevad testid erinevad ka sisulise eesmärgi poolest ja erinevates laborites erineb ka testides kasutatav kulutuskordade arv.Ühed testid näevad ette paela läbikulutamist, teised aga paela kulutamist teatud kindel arv kordi ning seejärel paela veepidavuse uurimist.Šveitsis asuvas *Gore-tex* laboris on standardseks veekindluse kulutustesti kordade arvaks 50+50 korda kummaltkipaela küljelt. Kulutamise testile järgneb kapillaartõusu test, mille käigus määratakse vedeliku paela imavuse

ulatus. Tootjad määravad sageli veepidavust „jah/ei“ meetodil, ehk peale sukeldamist surutakse pael vastu kuivatuspaberit ja veendutakse visuaalselt veeimavuses.¹⁴

1.6 SEM

SEM-iks kutsutakse mikroskoopi, milles kasutatakse proovi uurimiseks elektronkiirt. Elektronkiirega skaneeritakse üle proovi pinna teatud sammuga ning registreeritakse signaal iga sammu (pikslit) kohta. Selge eelise teiste mikroskoopial liikide, nagu näiteks optiline mikroskoopia, ees annab SEM-i hea lahutusvõime ja sügavusteravus. Elektronkiire lainepikkus on nähtava valguse lainepikkusest suurusjärke väiksem ja seega ei pärssi see lahutusvõimet. Elektronkiire kasutamisel tekivad võrreldes valguse kasutamisega ka teatud komplikatsioonid. Põhilised takistused tekivad dielektrikutest proovide juures -proov peab olema elektrit juhtiv ennekoike sellepärast, et ei tekiks pinnal laadumise efekti. Antud töös kasutatav polüester on isolaator ja seega laaduks pind kiiresti. Lahendusi laadumise vastu on mitmeid, aga kaks levinumat on 1) katta proov juhtiva kilega või 2) kasutada ESEM-i, ehk varieeritava proovikambri rõhuga skaneerivat mikroskoopi (Joonis 7). Proovikambri rõhu varieerimine võimaldab skaneerida mittejuhtivaid proove põhjusel, et elektronkiir, läbides proovikambrit, interakteerub seal paiknevate gaasi osakestega neid samaaegselt ioniseerides. Gaasi katioonid muudavad kambris oleva gaasi juhtivaks ja selle tulemusel kantakse liigne laeng proovi pinnalt. Antud juhul kasutati ESEM-i ja suudeti laadumise efekti edukalt vabaneda.

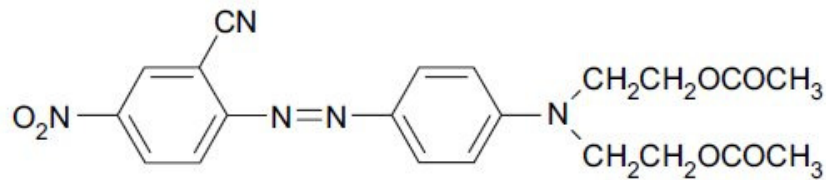
Signaali detekteerimiseks on mitmeid mooduseid: 1) tagasihajunud elektronide loendamine 2) sekundaarelektronide loendamine 3) Auger elektronide loendamine. Erinevat liiki signaalelektronid on kõik erinevate energiatega ja sellest tulenevalt on erinevad ka signaali detektorid. Antud uuringus kasutati signaali detekteerimiseks tagasihajunud elektrone.^{15,16,17}



Joonis 7. Madala vaakumiga SEM-i põhimõtteskeem¹⁸

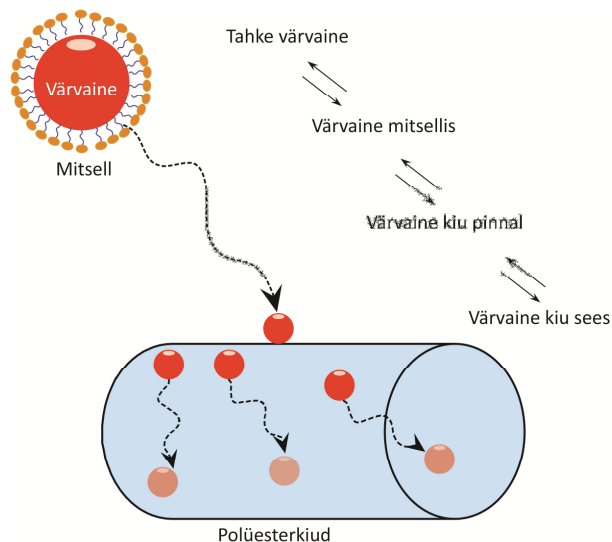
1.7 Polüesterkiudude värvimine

Kiudude värvimine ehk töötlemine erinevate värvainetega võib suuresti määrata kiudude töötlusjärgseid omadusi ja ka keemilist funktsionaalsust. Erinevalt looduslike kiudude (puuvill, siid ja lambavill) värvimisest, ei ole võimalik läbi viia polüesterkiudude värvimist vesilahustes klassikaliste anioonsete värvide toimetel. Erinev kiudude käitumine värvainete vesilahustes on tingitud kiu pindade hüdrofiilsuste erinevustest. Looduslikud kiud on suhteliselt hüdrofiilsed ja seetõttu on võimalik neid värvaine vesilahuses värvida. Polüesterkiud on oma olemuselt hüdrofoobsemad, mistõttu anioonset värvid pinnale ei jää. Tootmisprotsessis on oluline tagada töökeskkonna ohutus kasutades võimalikult ohutuid kemikaale ning kui vähegi võimalik, töötatakse vesilahustes. Seetõttu kasutatakse polüesterkiudude värvimiseks dispersseid värve. Joonis 8 on näidatud tüüpilise polüestri värvimiseks kasutatava punase dispersseid värvainemolekul.



Joonis 8. Punase dispersevärvaine (E)-((4-((2-tsüano-4-nitrofenüül)diasenüül)fenüül)asandiüül)bis(etaan-2,1-diüül) diatsetaatmolekul¹⁹

Selle värvimismetoodika põhimõte seisneb selles, et hüdrofoobne värvaine, millega hüdrofoobset polüesterkiudu värvitakse, viiakse vesilahusesse lisades teatud disperseerivat ainet. Kasutatav disperseeriv aine peab koosnema molekulidest, mille üks ots on hüdrofiilne ja teine hüdrofoobne. Vesilahuses moodustuvad mitsellid, millede tuumades on värvaine molekulid ja ümber tuumade disperseeriva aine osakesed. Kusjuures hüdrofiilsed molekuli otsad on suunatud vesilahuse suunas ja hüdrofoobsed otsad värvaine suunas. Mitsellidest kandub värvaine edasi polüesterkiu pinnale. Kiu pinnalesattuv värvaine osake difundeerub edasi kiu sisse, andes kiule soovitud värvi (Joonis 9).



Joonis 9. Disperssete värvainete kiule kandmise põhimõtteskeem

Värvi kiusse difundeerumise kiirus on võrdeline temperatuuriga. Polüester on oma olemuselt termoplast ning seetõttu muutub temperatuuri tõusuga voolavamaks, mille

tulemusel lihtsustub värvaine difundeerumine kiu sisse. Seetõttu kasutakse kiudude värvimiseks ka suhteliselt kõrgeid temperatuure (120-130 °C).^{20,21,22,23}

1.8 Ekstraheerimine

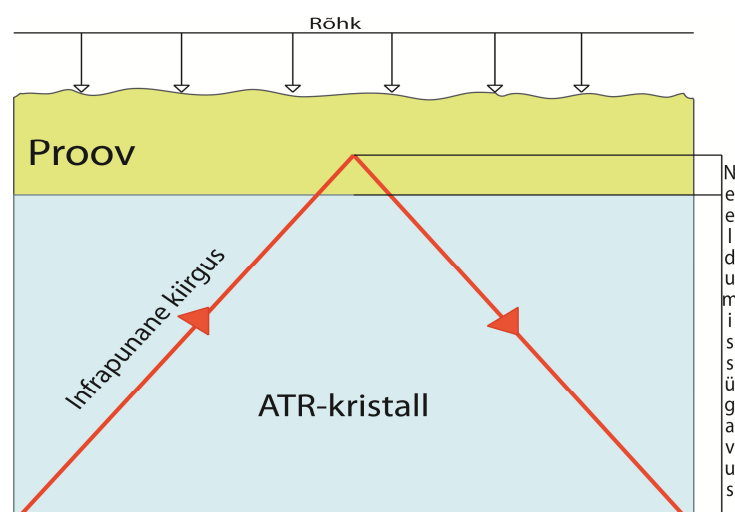
Ekstraheerimiseks nimetatakse protsessi, mille käigus lahustatakse tahkest faasist (maatriks) teatud soovitud aineid (ekstraktid) vedelfaasi. Seda meetodit kasutatakse juhul, kui on vaja ümbritsevast tahkest maatriksist või vedelikust kindlat ekstrakti välja eraldada, et seda hiljem muude meetoditega analüüsida. Meetodi põhimõte seisneb selles, et ekstrakti lahustuvus erineb maatriksi lahustuvusest ja seega tekib kahe faasi vahel tasakaal. Sobivat solventi valides lahustub solvendis ekstrakt paremini, jättes maatriksi suures osas tahkesse faasi. Lahustuvus sõltub sageli molekulide polaarsustest ja seega tuleks ekstraheerimisel kasutatava solvendi polaarsus valida sarnane vastava ekstrakti polaarsusele.²⁴

1.9 ATR-FTIR

Selle meetodi tööpõhimõte seisneb asjaolul, et kiirgus pinnalt peegeldades läbib poole lainepikkuse suurusjärgu sügavuselt ka peegeldavat pinda (Joonis 10). Selle käigus neeldub infrapunane kiirgus proovis erinevatel sidemevõnkumistel. Spekter registreeritakse ja esitatakse peamiselt neeldumise skaalas.²⁵

ATR-FTIR eeliseid FTIR-i ees on mitmeid. Põhilisteks eelisteks on mõõtmiste suhteliselt lihtne läbiviimine ning samuti ka spektrite mõõtmise kiirus ning kõrgem reprodutseeritavus, eriti tahkete objektide korral. Lisaks nimetatud eelistele on kasutatud meetodi juures veel suhteliselt väiksed kiirgus kaod. Erinevalt UV-Vis spektroskoopiast pole infrapunaspektroskoopias nii laia kiirgusallikate valikut ja kiirguse intensiivsused, mis IR (infrapuna) allikatelt saadakse, on nõrgemad. Seetõttu on oluline, et kiirgusallikalt saadav kiirgus hajuks mõõtmisprotsessikäigus võimalikult vähe. ATR-FTIR puhul liigub kiirgus suurel määral aparraadi kristalli sees ja võrreldes

proovi läbitud optilise teepikkusega, on kristalli läbitud teepikkus suurem. Seega on spektromeetri osadelt kiirguskaod suhteliselt väiksed. Kristalliks on enamasti valitud tootjate poolt teemant, ZnSe või Ge, mis on infrapunasele kiirgusele läbipaistvad, kuid mis omavad erinevaid murdumisnäitajaid. Samuti on erinevatel kristallidel erinevad kiirguse läbilaskvusvahemikud. Kristalli valik viiakse läbi vastavalt proovi poolt paika pandud nõudmistele. Antud uuringus sobis ATR-kristalliks hästi teemant, millel on eelpool nimetatuid suurim lainepikkuste vahemik, mille korra kristall on läbipaistev. ATR-FTIR mõõdetud spektrid polüestervaestest ning nende analüüs on esitatud eksperimentaalses osas.²⁶



Joonis 10. ATR põhimõtteskeem

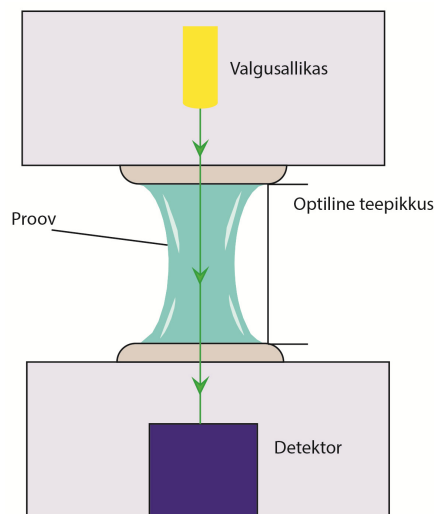
1.10 UV-Vis spektroskoopia

UV-Vis spektroskoopias uuritakse proovi nähtava või ultravioletse valgusega. UV-Vis- il kasutamiseks mitmeid eeliseid. Esiteks leidub sobivaid materjale, nt klaas ja kvarts, mis on antud lainepikkuste vahemikus läbipaistvad. Läbipaistvate materjalide valik on oluline erinevate detailide valmistamiseks. Teiseks eeliseks, nt infrapunaspektroskoopia ees, on suur hulk sobivaid lahusteid, milles proovi lahustada ja mis ei neela ise kiirgust. Lisaks on olemas mitmeid kiirgusallikaid, millest lihtsamad on näiteks volframlamp. Detektoriks sobib hästi diodriv, millega on võimalik praktiliselt hetkega registreerida kogu spekter, säästes nii aega. Joonis 11 on näidatud töökasutatud UV-

VisNanodrop™ põhimõtteskeem. Valgus kiirgub valgusallikast, läbib proovi ning jõuab siis detektorisse. Proov peab olema vedelal kujul ja ka läbipaistev. Proov tilgutatakse spetsiaalsele alusele ja lähendatakse siis ülevalt sond nii, et vedelikutilk sondi ja aluse vahel võtaks pindpinevusest tingitult joonisel 11 näidatud kuju. Antud meetod suudab tegeleda väga väikeste vedelike ruumaladega. Lambert-Beer'i iseadusest järeldeb, et proovis neeldunud valguse intensiivsus sõltub kolmest suurusest (Võrrand 2)²⁷

$$A = \epsilon lc \quad (2)$$

kus ϵ – uuritava aine neeldumistegur, l – lahuse optiline teepikkus, c – uuritava aine kontsentratsioon.



Joonis 11. UV-VisNanodrop™ põhimõtteskeem²⁸

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on Haine paelavabrikus toodetavate saapa- ja kingapaelte kvaliteedi parandamiseks teostatavate uuringute läbiviimine. Uuringutes keskenduti ennekõike polüesterkiududest paeltele ja nende veekindlus-ning veemavusmehhanismide uurimisele. Uuringud teostati neljas etapis:

- 1) Paelte veemavusmehhanismide uurimine.
- 2) Reprodutseeritava kulutamismeetodi väljatöötamine.
- 3) Veeimavuse ja kulutamise vahelise sõltuvuse uurimine.
- 4) Kulutuse käigus toimunud muutuste uurimine.

2.1 Materjalid ja meetodid

Polüesterpaela struktuuri visualiseerimiseks kasutati antud töös Hitachi TM3000 ESEM-i. Polüestri värvainete lahusesse viimiseks tahkefaas/vedelfaas ekstraheerimist. Solventidena kasutati mitmeid tuntud orgaanilisi solvente nagu kloroform, m-kresool, dimetüülsulfoksiid, dimetüülformamiid ja atsetoon. Parima tulemuse andis kloroform, milles lahustatud värvainetele sooritati edasised uuringud FT-IR ja UV-Visspektromeetritega. Erinevat värvi polüesterkiudude keemilise koostise uurimiseks infrapunaspektroskoopia meetodil kasutati antud töös nõrgendatud täieliku sisepeegeldusega Fourier` pöördega infrapunaspektromeetrit. Spektromeetriks kasutati BrukerAlpha FT-IR seadet. ATR kristalliks oli teemant, mille IR läbilaskvuse vahemik on 200-4000 cm^{-1} . UV-Visanalüüsi sooritamiseks kasutati ThermoScientificNanoDrop 2000 spektrofotomeetrit.

2.2 Veeimavust põhjustavad tegurid

Antud peatükis keskendutakse muudele, kulutamisest mittesõltuvatele, veeimavuse põhjuste väljaselgitamisele.

2.2.1 Erineva värviga P-121 polüesterpaelte veeimavus



Foto 1. P-121 GTX kollase kiuga polüesterpael



Foto 2. P-121 GTX halli kiuga polüesterpael

Varem kogutud katsetulemuste põhjal püstitati hüpotees, et paela kemikaalide töödeldavus ja veepidavus sõltuvad kiu värvist.

Katsetusteks võeti P-121 musta-kollasekiuline ja musta-hallikiuline pael. Tulemustest ilmnis huvitav asjaolu. Kiu värvist sõltus antud juhul olulisel määral paela käitumine veepidavus katsetes. Järgnevas tabelis on kujutatud P-121 GTX veepidavus sõltuvalt kulutamistsüklite arvust erinevate kiuvärvide korral.

| Kulutuskordade arv | P-121 GTX Hall | P-121 GTX Kollane |
|--------------------|----------------|-------------------|
| 0 | 1,09 % | 141 % |
| 50+50 | 1,99 % | 137 % |
| 100+100 | 0,30 % | 134 % |

Tabel 1. P-121 GTX Hall ja P-121 GTX Kollane polüesterpaelte veemavuse sõltuvus kulutuskordade arvust

Tabel 1on näha, et musta-kollasekiuline pael ei ole veekindel ka kulutamata juhul. Musta-hallikiulisel paelalaga veemavus kulutamisel väheneb ja veekindlus ei kadunud ka 200 kordsel kulutamisel. Katset sooritades täheldati, et halli paela korral tekib vette sukeldades paela ja veepinna vahel selge mittemärgumine ning lisaks veekindlale paelale iseloomulik õhumullidest kate. Hallikiulise paela hüdrofoobsusest tingituna jäi vette sukeldades mulje, nagu pael hõljuks vee kohal. Kollase paela korral täheldati vee mööda paela ülesminemist ehk *wicking*-efekti. Värviliste kiududega paelte erinev käitumine andis põhjust värvitud kiu edasiseks uurimiseks (peatükk2.2.3).

Lisaks erinevatele värvikiududele oli P-121 paeltes veel ka sisu, mis lisas antud probleemile keerukust juurde.

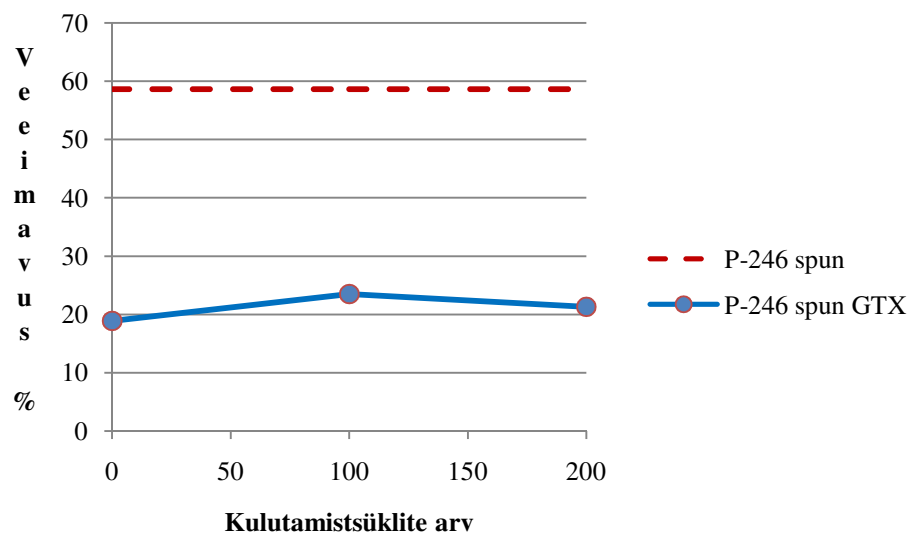
2.2.2 P-246 spun polüesterpael



Foto 3.P-246spun polüesterpael

Tööstuslikul tasemel on oluline, et kemikaalid, millega paela töödeldakse oleksid universaalsed ja kasutatavad võimalikult paljude erinevate saapa ja kingapaelte jaoks.

Erinevalt teistest käesolevas uuringus uuritud paelatüüpidest on P-246 *spun* paela kiud ainukesena valmistatud ketramise teel – saavutamaks puuvilla meenutavat välimust. Paela erinevust teiste suhtesoli näha ka lähemal vaatlusel, kuna paljud kiud olid kaootiliselt orienteeritud(pael oli suhteliselt karvane). Erinevused tulid esile ka veeimavusi uurides. Nimelt on ülejäänud paelte puhul selgunud, et tüüpiliselt pael kas imab vett või ei ima üldse. P-246 *spun* paela töötlemisel on Haine Paelavabrikul, *spun* paela kiudude olemusest tingitult, äärmiselt raske püsivat ja kõrgekvaliteedilist veeimavuskaitset saavutada.



Graafik 1.P-246 *spun* GTX veeimavuse sõltuvus kulutustsüklite arvust

P-246 *spun* polüesterpaela puhul on graafikul 1täheldatav asjaolu, et veeimavus on vahemikus20-30% vahel ning kulutades ei kulu pael nii nagu on märgatud näiteks P-95 korral (2.4.1).Paela kiudude paigutus on juba kulutuseelselt kaootiline ja seega ei toimu kulutamisel olulist kiudude korrastuse kadumist. Töötlemata paela puhul on veeimavusprotsent suhteliselt madal võrreldes teiste vett imavate paeltega. Põhjuseks võib tuua paelte erineva ehituse sõltuvalt valmistusviisist. Sellest tulenevalt on kiudude asetus paelastihedam seega vaba ruumi (poore, kapillaare) on *spun*-meetodil toodetud paelas samuti vähem. Sellest asjaolust tulenevalt väheneb *spun* paela korral ka võime vett imada. See ei tähenda aga seda, et pael oleks veekindel. Kiudude paigutus *spun* paeltes on sageli ebakorrapärane ning sageli puuduvad ka pikad kiududevahelised

kanalid, mille sulgemiseks piisaks ühest kemikaalitõkkest. Sellest tulenevalt on töötlusvahendite ligipääs erinevate kapillaaride juurde piiratum.

P-246 *spun* paela testides selgus, et veeimavus on tingitud lisaks värvusele ja sisule ka paela kiudude valmistamisviisist. Kedratud kiududega paela puhul on *Gore-text* töötlusega raskendatud paela veekindlaks muutmine.

2.2.3 Analüüs värvikiududele

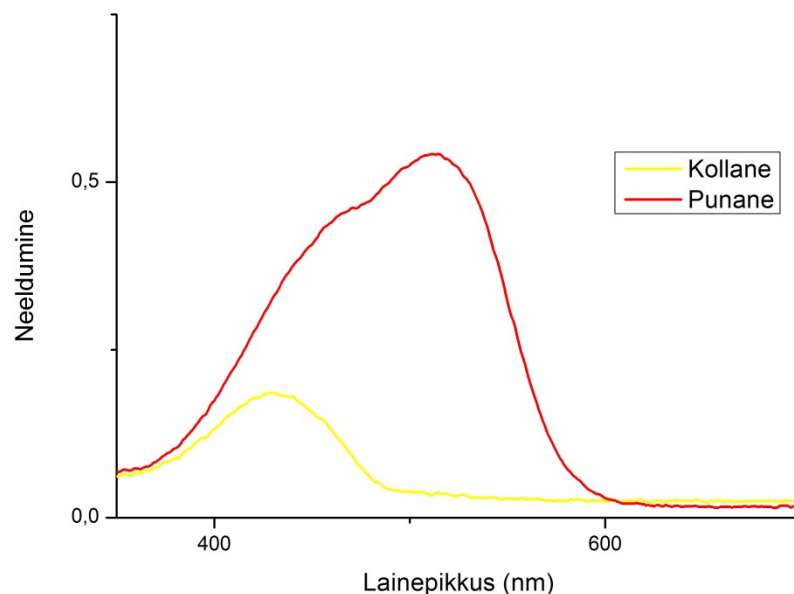
Kulutamisuuringute (peatükk 2.4) käigus tekkis huvi uurida põhjalikumalt erinevate töötlemisviiside mõju polüesterkiu omadustele. Erinevat värvi töödeldud polüesterkiudude erinev veeimavus andis alust püstitada hüpotees, et niidi värv mõjutab ka tema veekindlust. Eelnevalt oli teada asjaolu, et lisaks värvustele, on erinevad ka kiudude värvimise viisid. Nimelt on Haine Paelavabriku toorme puhule teada, et mustad kiud on üldiselt värvitud graanulvärvimise meetodil, mis on kõikide mustade polüesterkiudude puhul universaalne. Graanulvärvimisel on segatud värv enne kiudude tootmist lähtematerjaliga. Tootmisprotsessi käigus pressitakse viskoosne segu läbi kindla kujuga ava ehk kiud ekstrudeeritakse. Värviliste kiudude värvimistehnika on erinev, sest neid kiude värvitakse üldiselt dispersse värviga, mis lisatakse kiule ekstrudeerimisprotsessi järgselt. Seega võib toomisjärgne värvimine mõjutada oluliselt kiudude pinna hüdrofiilsust.

Antud uuringus keskenduti põhiliselt P-121 GTX erinevat värvi kiudude uurimisele. Püstitati hüpotees, miks eri värvi kiud annavad veeimavuse seisukohalt erinevaid tulemusi. Erinev käitumine annab alust eeldada, et kiudude värvi keemiline koostis määrab ära selle, kuidas töötlusel kemikaalitõkked kiududevahele asetuvad. Samuti võib eeldada, et kollase ja halli värvaine molekulidel on erinevad polaarsused ja polariseeritavused, mistõttu avaldub faasidevaheline vastasmõju erineval määral ning selletõttu erineb ka Gore-kemikaali erivärviliste pindadega seondumine. Teadaolevatel andmetel on Gore-kemikaalis kasutatav materjal teatud liiki fluoreeritud kemikaal, mis on väga hüdrofoobne ja mittepolaarne, seega võib värviliste pindade polaarsusest eeldada seda, et kollase värvaine molekul(id) on oluliselt polaarsem, kui halli värvaine molekul(id). Polaarsusi silmas pidades saab väita, et kuna kollase värvaine osakesed on

polaarsed, seondub Gore-kemikaal nendega nõrgemalt. Teisalt oma polaarsuse tõttu muudab see vastava pinna hüdrofiilsemaks ja seetõttu toimub ka vedeliku transport soodustatult, mis põhjustab edasiselt paela märgumise.

Infrapuna spektrid said mõõdetud kõikidest põhilistest Haine Paelavabriku poolt toodetavatest värvikiududest ja ka mustadest kiududest. ATR-FTIR analüüs võimaldas välja selgitada polüesterkiu täpsema koostise, kuid ei andnud infot värvainete sisalduse kohta. Põhjuseks võib tuua värvainete väga väikese kontsentratsiooni ja seega ei ole võimalik sidemevõnkumiste põhjal molekuli identifitseerida, kuna nõrgad värvaine piigid võivad kattuda polüestri piikidega. ATR-FTIR analüüsiga õnnestus kindlaks teha, et Haine Paelavabriku poolt toodetavate polüestermaterjalist saapa ja kingapaelade põhiliseks keemiliseks komponendiks on aromaatses tuumaga polüester, millele järgneb alküül-ahel, mille pikkus varieerub 2-4 lülini (Joonis 1).

Uuringus viidi läbi ka värvikiududest värvaine välja ekstraheerimine. Ekstraheerimiseks kasutati tuntuimaid orgaanilisi solvente, millest parima tulemuse andis kloroform. Kloroformiga väljaekstraheeritud värvaine ekstraktile sooritati edasine UV-Vis analüüs, mille käigus suudeti tuvastada osade värvainete keemiline koostis.

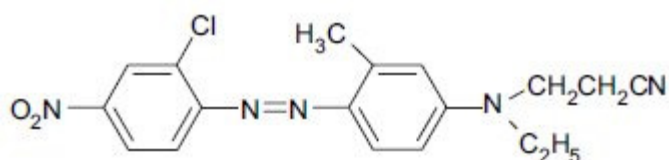


Graafik 2. Punase ja kollase disperse värvaine UV-Vis spektrid

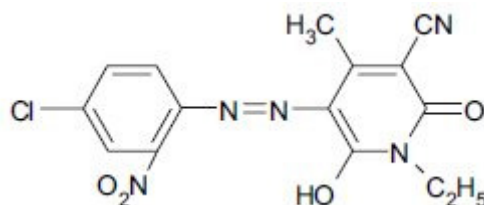
Graafikul 2 on kahe tuvastatud disperse värvaine neeldumisjooned. Punase värvaine neeldumine oli eriti intensiivne ka visuaalsel hindamisel. Joonistel 12 ja 13 on näidatud

punase ja kollase dispersse värvaine molekulid. Kahjuks ei õnnestunud tuvastada halli värvuse tekitanud värvaine või värvainete segu komponente, kuna neeldumine oli väga nõrk. Antud spektrid identifitseeriti artiklis [19] esitatud spektrite alusel. Molekulidel on mitmeid funktsionaalseid rühmi nagu aso-, nitro-, kloro- ja hüdroksüasendajad. Seega võib kiudude töötlemisel disperssete värvidega muutuda ka kiudude pindade aktiivsus ja keemiline reaktsioonivõime.

Siiski tuleb tõdeda, et värvaineteväikese kontsentratsiooni tõttu ei õnnestunud kasutatud meetoditega üheselt värvainete rolli tuvastada ega ümberlükata, samuti ei ole tööstusliku lähtematerjali korral kunagi tagatud täielik reprodutseeritavus ega näidiste ühesugune ajalugu.



Joonis 12. Punase disperssevärvaine (E)-3-((4-((2-kloro-4-nitrofenüül)diasenüül)-3-metüülfenüül)(etüül)amino)propaanitriilmolekul



Joonis 13. Kollase disperssevärvaine (E)-5-((4-kloro-2-nitrofenüül)diasenüül)-1-etüül-6-hüdroksü-4-metüül-2-okso-1,2-dihüdropüridiin-3-karbonitriilmolekul

2.3 Kulutamismeetodi väljatöötamine

2.3.1 Kulutusmasina väljatöötamine

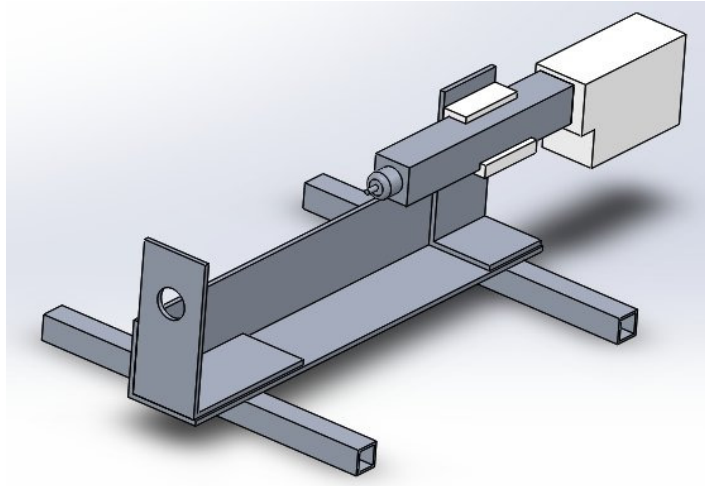
Paelte kulutamise protsess veekindlustöötuse püsivuse kontrolliks, mida on siiani Haine paelavabrikus läbiviidud, ei ole eriti hästi reprodutseeritav. Paela kulutatakse käsitsi vastu terava servaga metallist objekti teatud kindel arv kordi. Selle meetodi puhul muutuvad kulutamise käigus paljud kulutamist iseloomustavad suurused, (kulutamise nurk, kiirus, ulatus, tugevus jne).

Kulutamise protsessi ühtlasemaks ja kontrollitavamaks muutmiseks oli esimeseks eesmärgiks kulutamise protsessi kaasata masin, mis tagaks iga kulutamistsükli identsuse. Lisaks oli oluline masina väikesed mõõtmed ja võimalus reguleerida ülalnimetatud kulutamisel olulisuuruseid. Selleks oli esmatähtis sobiva aktuaatori leidmine. Parimaks variandiks sobis kulutaja liigutuste läbiviimiseks lineaarne aktuaator (GM16-030PA-11165) suhteliselt aeglase kiiruse ning ühtlaselt kulgeva sammuga.

Aktuaatori rakendamiseks konstrueeriti selle ümber alumiiniumist karkass. Aktuaatori paigaldamiseks vajamineva klambri materjaliks eelistati lihtsasti töödeldavate omaduste tõttu plastikut. Kulutusprotsessi vastavusse viimiseks reaalse kulutustingimustega kasutati kulutavaks objektiks saapa õõsi ($d = 6 \text{ mm}$).

Kulutaja esimene prototüüpi osutunud liiga terava ja kulutamisel muutuva kulutamisenurga tõttu sobivaks. Lisaks ei olnud sidumise tõttu mugav ning reprodutseeritav paela kulutajasse kinnitamine (sama probleem on paljudel kommerts-masinatele). Teravast nurgast tingitult oli kulutamise protsess liiga intensiivne. Lisaks nurgaprobleemile olid esialgsel kulutaja prototüübil ka probleemid lineaarses aktuaatori elektrimootoriga, mis paela kulutamiseks kasutatavat raskust tõstes liialt koormatud sai ning seetõttu pidevalt kinni kiilus.

Tekkinud probleemid lahendati prototüübi edasiarendamisel (Joonis 14).



Joonis 14. Kulutusmasina edasiarendatud prototüübi virtuaalne mudel

Uude kulutajasse viidi sisse mitu sisulist uuendust, mis aparadi tööülesandeid silmaspidades lisasid kulutajale olulisel määral lisandväärtust. Esiteks muudeti aktuaatori paiknemine horisontaalseks. Selleks valmistati uus kandev karkass. Tänu horisontaalsele aktuaatori asendile on iga kulutustsükli ajal kulutusnurk konstantne ($\alpha=90^\circ$). Teiseks muudatuseks oli aktuaatori elektrimootori asendamine võimsamaga. Antud lahendus kiirendas üldist kulutusprotsessi ning vältis prototüübis tihti ettetulnud mootori takerdumisi. Kolmandaks, paela kinnitusprotsessi lihtsustamiseks kasutati uuendatud kulutajas näpits-kinnitust, mis tagasid kiire ja reprodutseeritava paela kulutajasse kinnitamise. Näpits-kinnitusmeetodit kasutades kinnitati paela ühte otsa koormis. Kulutamise protsessi jooksul kasutati koormiseks 300g metallvihti. Sama põhimõttega ehk näpits-kinnitust kasutades kinnitati paela teine ots aktuaatori külge.

Kogu kulutusprotsessi juhtiti arvutiprogrammi „*TestUnit.exe*“ kaudu, mille lõi Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi programmeerijad. Kulutusmasina juhtimine on tänu programmile muudetud lihtsaks ja loogiliseks. Käsuaknas saab sisestada soovitud kulutusliigutuste arvu. Programmi uuemas versioonis saab vastavalt soovile sisestada ka aktuaatori käigu pikkuse, kas protsentides maksimaalsest pikkusest või anda ette kindel väärtus millimeetrites. Lisaks käimasolevale kulutustsükli numbrile kuvab programm ka näiteks kulutustsükli intervalli pikkust ja kogu kulutusprotsessi ajalist kestvust. Programm ei eelda pidevat järelvaataja kohalolu, sest vea tekke korral on käsuaknast hiljem võimalik veenduda mitmenda tsükli juures viga tekkis ning mis oli probleemiks.

Kulutamismasina vooluallikana kasutasin reguleeritava pingega alaldit. Kulutaja mootori tööpinge on 5.0 V. Foto 4 on kujutatud kulutusmasinat koos koormise, paela ning vooluallikaga.

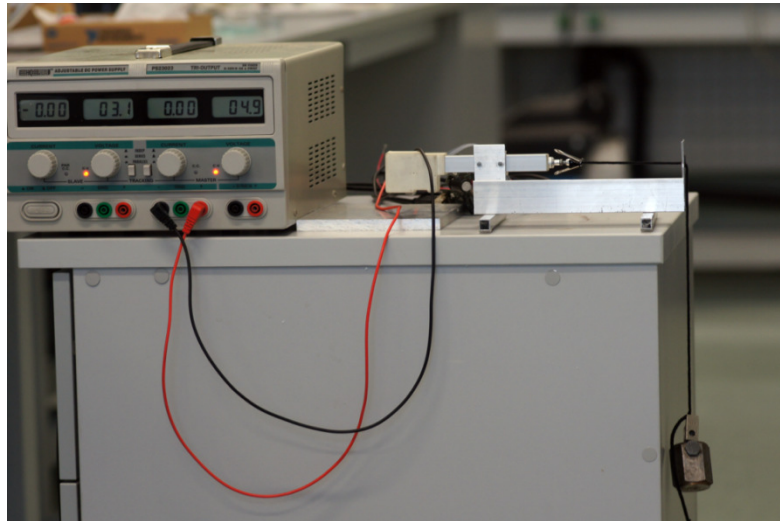


Foto 4. Kulutusmasin koos paela ja 300g koormisega

2.3.2 Kulutamismetoodika

Kulutamise metoodika valiti vastavalt eelnevalt väljatöötatud ja käibelolevatele testidele. Testid näevad ette paelte kulutamist 50 korda ühelt ja 50 teiselt poolt. Kulutusliigutuse ulatuseks on 10 cm ning aeg, millega üks tsüklil sooritatakse keskmiselt 8.2 s. Üks tsüklil kujutab endast edasi-tagasi liigutust. Kokku 100 korda kulutatud paelale tehakse veeimavustest ja sellest määratakse paela veepidavus.

Veeimavuse testimiseks kasutati uuringutes kaalumise metoodikat. Kaalumismeetodit kasutati eelkõige suure täpsuse ja väikese määramatuse tõttu. Lisaks annab kaalumismeetod rohkem infot võrreldes „jah/ei“ meetodiga. Kulutuskatsete läbiviimisel sooritati ka 25+25 ja 100+100 katseid, et täpsemalt uurida kulutamisprotsessi ning iseloomustada paelte töötlemisel kasutatud kemikaalide ümberpaigutumist paela kiudude vahel ja seaduspärasuste leidmiseks kulutuskordade ja veeimavuse

vahel. Sooritati ka korduskatseid ja kõikides tabelites ning graafikutel on veeimavusprotsendid toodud vähemalt kolme korduskatse keskmistena.

Paelte ettevalmistamiseks lõigati esiteks paelast 50 mm pikkusega lõige ning seejärel kaaluti. Kaaludeks kasutati Mettler-Toledo AB204-S/PH, standardveagas_d = 1 mg. Seejärel lisati paelale keeduklaasi riputamiseks vajaminevad kinnitused ja kaalutikoos kinnitustega uuesti. Järgmiseks etapiks sukeldati paela otskaheks minutiks 2-3 mm sügavusele vette. Seejärel kaaluti pael uuesti ja arvutati suhtelise veeimavuse % (Võrrand 3).

$$\text{veeimavus } \% = \frac{m_{\text{pael}}}{(m_{\text{pael+kinnitus+vesi}} - m_{\text{pael+kinnitus}})} * 100\% \quad (3)$$

kus m_{pael} – paela algne mass, $m_{\text{pael+kinnitus+vesi}}$ – paela mass koos imatud vee ja kinnitusega, $m_{\text{pael+kinnitus}}$ – paela mass koos kinnitusega.

Antud katsetega uuriti paelas toimuvat künnlatahi efekti (ingl. *kwicking*), kus pael ise on suuteline imama vett vette sukeldatud alast kõrgemale.

2.4 Paelte veeimavuse uurimine.

Veeimavust uuriti nelja erineva Haine paelavabriku tooteartikli näitel. Lühendiga GTX tähistatakse *Gore-tex* kemikaaliga töödeldud paela. Tabelis 2 on toodud ära käesolevas töös uuritud Haine Paelavabriku poolt toodetavate harilike ja *spun* (P-246) polüesterpaelte tehase tähistused ja eripärad.

| | P-64 | P-64 GTX | P-95 | P-95 GTX | P-121 kollane GTX | P-121 hall GTX | P-246 | P-246 GTX |
|----------|------|----------|------|----------|-------------------|----------------|-------|-----------|
| Sisu | Ei | Ei | Jah | Jah | Jah | Jah | Jah | Jah |
| Gore-tex | Ei | jah | Ei | Jah | Jah | Jah | Ei | Jah |

Tabel 2. Erinevate paelte võrdlus

P-246 *spun*pael erineb eelnevatest paelatüüpidest kiudude struktuuri poolest. Kedratud kiudude kasutamine annab polüesterkiust paelale sarnasema välimuse looduslikust kiust (nt puuvill) paelaga.

| Kulutussüklid | P-64 GTX | P-121 GTX kollane | P-121 GTX hall | P-95 GTX | P-246 GTX |
|---------------|--------------|-------------------|----------------|----------|-----------|
| | Veeimavuse % | | | | |
| 0 | 0,498 | 141 | 1,09 | 14,8 | 18,4 |
| 50 | 0,380 | 138 | 1,99 | 113 | 23,3 |
| 100 | 0,385 | 134 | 0,301 | 124 | 21,1 |

Tabel 3. Erinevate paelte veeimavuse muutus kulutamisel

Tabelis 3 on toodud kokkuvõtvalt erinevate paelte veeimavuse protsendid sõltuvalt kulutuskordade arvust.

2.4.1 P-95 polüesterpael

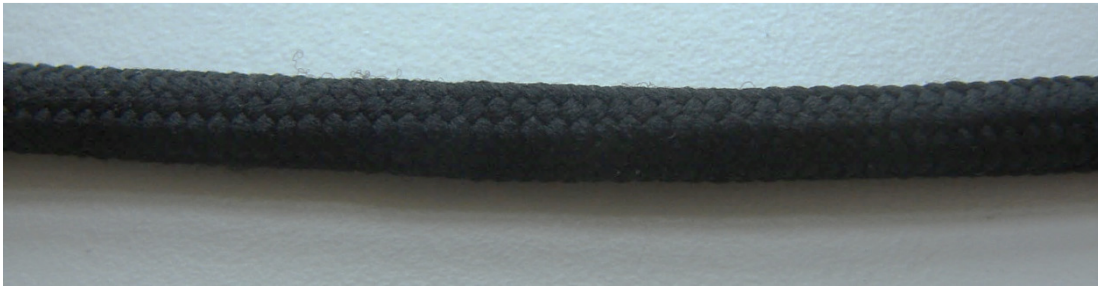
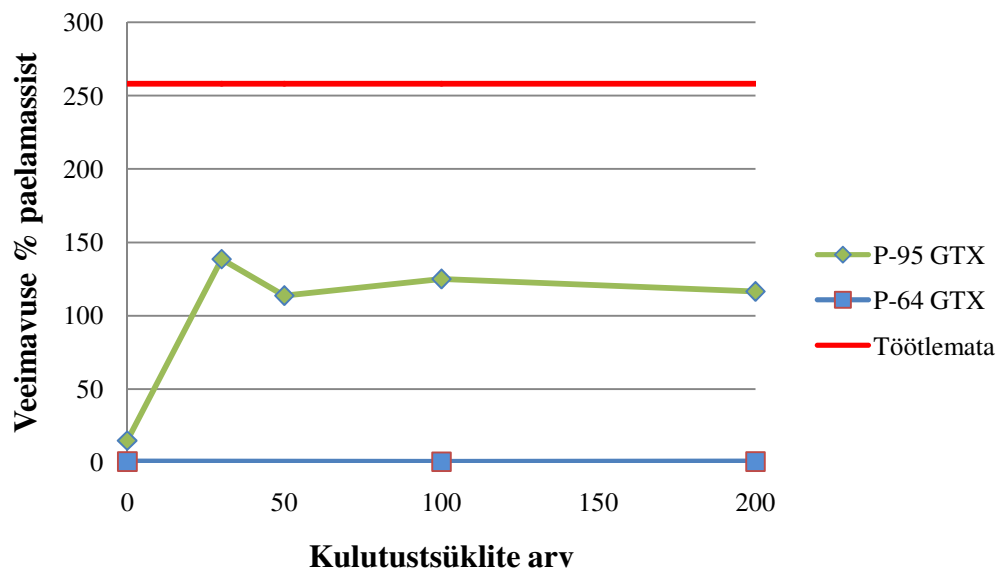


Foto 5. P-95 polüesterpael

P-95 polüesterpaelaga sooritati enim katseid ja seega on P-95 tootartikkel läbinud kõige põhjalikumad uuringud. Graafik on kujutatud P-95 GTX ja P-64 GTX võrdlus. P-95 GTX on kulutatud vastavalt 0, 25, 100 ja 200 korda. P-64 on kulutatud 0, 50 ja 100 korda. Orientiiriks on toodud töötlemata ja kulutamata pael.

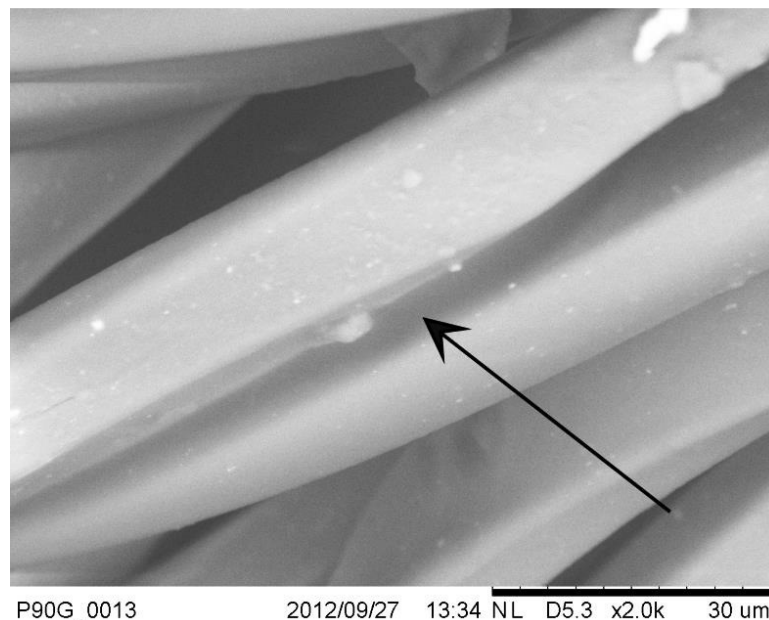


Graafik 3. P-64 GTX ja P-95 GTX veemavus sõltuvalt kulutustsüklite arvust

P-95 ja P-95 GTX paela ehitust lähemalt analüüsid selgub, et P-95 polüesterpael on ehituselt keerulisem kui näiteks P-64(2.4.2). Ehituse keerukus on ka üheks põhjuseks, miks pael, erinevalt P-64 GTX-st, kulutades vett imama hakkab. Nimelton P-95 paelal lisaks ümbritsevale sukale ka täidis. Kui igale tootartiklile vastab mingi kindla

struktuuriga punutis, määratud on kasutatud polüesterkiu omadused ja päritolu, siis paela täidise koostis on varieeruv, kus peamiseks kaalutluseks lisaks mõõtmetele on madal omahind. Sellest tulenevalt on varieeruv ka sisu struktuur, mis muudab veejuhtimist põhjustavate kapillaaride olemasolu ja paiknemise äärmiselt kaootiliseks.

Paela sisu ei koosne alati konkreetset pikkadest kiududest, vaid sisaldab sageli ka lühemaid kiudusid, mis saavad seetõttu ka kergemini liikuda. Suka ja sisu vahel on ka tühimik, mille mõõtmed on kiudude vaheliste kapillaaridega võrreldes suurusjärg suuremad. Kergesti liiguvad kiu osad põhjustavad *Gore*-aine kiududevaheliste ühenduste katkemist ja seetõttu vedeliku edasiliikumist ning paela märgumist. Suka ja sisu vahel olev suurem tühimik käitub ja selle tühimiku tõkestamisel on kemikaali tilkadest vähem kasu, kuna tõkestamist vajav ruumala on palju suurem tilkade ruumalast. Kulutamisel toimub ka palju suurem ja vabam liikumine suka ja sisu suhtes, mis raskendab veelgi paela vettpidavaks muutmist. Suka ja sisu vahel oleva tühimiku täitmine on samuti raskendatud, kuna kapillaarid, mis seal esinevad, on oma mõõtmetelt võrreldes kiudude vaheliste kapillaaridega sageli suuremad ning oluliselt dünaamilisemad. Nende kapillaaride kemikaaliga tõkestamine on keerukam, kuna tõke peab olema tunduvalt ulatuslikum. Joonis 15 on näidatud kahe kiu vaheline *gore*-kemikaalitõke.



Joonis 15. Kahe kiu vaheline *Gore-tex* kemikaali tõke

Töödeldud ja töötlemata paela võrreldes selgub, et kuigi P-95 GTX imabkulutamisel palju vett sisse, on töötlemata paela veeimavus veel üle 100% suurem. Sellest järeldub, et osaliselt on vee liikumine paelas *Gore*-tõkete poolt tõkestatud ja töödeldud paelal ei ilmne sellist küünlatahi efekti nagu töötlemata paelal. Eeldades, et tõkestatud kapillaarid käituvad nii nagu P-64 GTX paela korral, võib järeldada, et sisu ja suka vahel asetsevast tühimikust ning sisu materjali varieeruvusest põhjustatud veeimavusseab kahtluse alla antud töötlemistehnika pädevuse konkreetselt P-95 paela töötlemiseks.

2.4.2 P-64 polüesterpael



Foto 6. P-64 polüesterpael

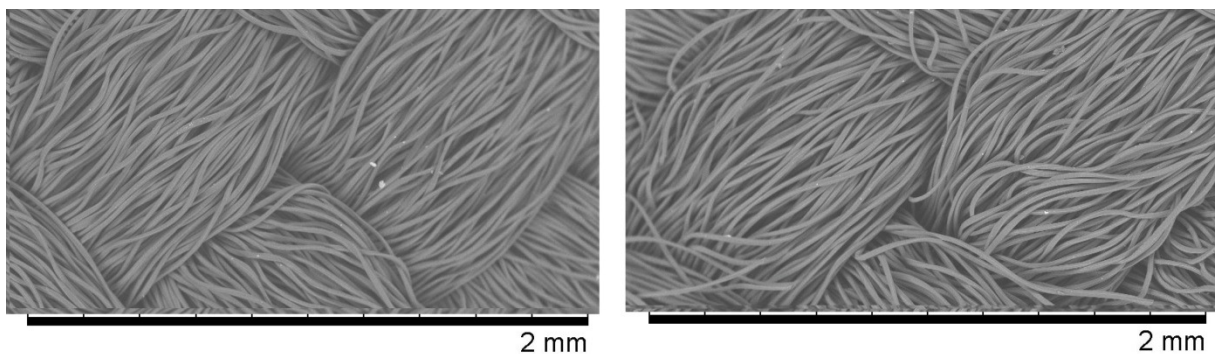
P-64 ja P-64 GTX olid paelad, mis erinesid P-95 poolest sellega, et konkreetne partii oli valmistatud näidisenäide lähedastes tingimustes, mitte tüüpilise tootmisprotsessi tulemusel. Tehases töödeldakse sama lahusega mitmeid tsükleid ja seetõttu on töötluslahuse värskus oluline. Selle paela vastupidavus kulutamisele oli märkimisväärne, sest paela veeimavus kulutamisel sisuliselt ei muutunud. Paela uuriti ka SEM-iga ning ei esinenud paiku, kus kulutamine oleks märkimisväärseid muudatusi paelas esilekutsunud. Testiti ka P-64 paela, mis ei olnud töödeldud ega kulutatud ja tulemuseks oli, et pael imas sisse keskmiselt 208 % vett. Antud juhul erinesid üksteisest selgelt töödeldud ja töötlemata pael. Katsete eesmärk oli tuvastada veeimavuse tõkestamiseks kasutatavate kemikaalide ümberpaigutamist paelas, seega ei peetud vajalikuks kulutada töötlemata paela.

P-64 GTX katsetest saab järeldada (Graafik 3), et kui kasutatakse paela töötlemiseks ideaalilähedaseid tingimusi, võib saada väga vettpidava paela. Samuti skaneeriti elektronmikroskoobiga paela pinda ning leiti pinnalt palju kiududevahelisi vedeliku transpordi tõkkeid. Tõkked (Joonis 15) pärinevad töötlemisprotsessi käigus paela kantud kemikaalidest ning kujutavad endast väga viskoosseid kemikaali tilkasid, mis liimivad paela kiud omavahel kokku. Tilkade viskoossus on oluline parameeter, kuna kulutamise ajal muutub pidevalt kiudude asukoht üksteise suhtes. Seega selleks, et ei tekiks uusi vettjuhtivaid kapillaare, peavad kemikaalitõkked olema võimelised liimuma peale kulutamist uute kiudude külge, et tagada veekindlus ka kulutamise järgsel ajal. P-64 GTX paelapuhul saab väita, et veekindlaks töötlemine on õnnestunud ning vedeliku tõkked kiudude vahel on kulutamisjärgselt kiud uuesti kinni liiminud.

2.4.3 Kulutamisel tekkinud muutused

Kulutamisprotsessi käigus paelas asetleidnud muutuste visualiseerimiseks sooritati uuringuid P-121 GTX musta-kollasekiulise paelaga. Eesmärgiks oli otsida ja vahetult näha mehaanilisi kahjustusi, mis kulutatud paela pinnal asetseda võiksid. Põhiliseks küsimuseks oli:

- Kas on märgata erinevust paelte kiudude korrastuses (Joonis 16)?

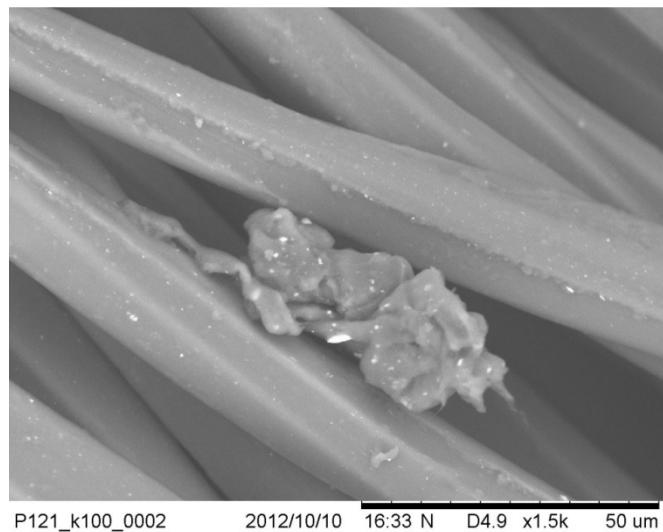


Joonis 16. Kulutamata (vasakul) P-121 GTX ja 200x kulutatud (paremal) P-121 GTX SEM mikrograafid

Polüesterpaela pindmised kiud puutuvad vettesukeldamisel vahetult kokku vedelikuga ja seepärast on oluline, et isegi nende üksteise suhtes paiknemise muutumisel oleks kapillaarid endiselt kemikaali tõketega blokeeritud.

Kiudude korrastatus muutus kulutamisel nähtavalt. Skaneeriti SEM-iga kolme erineva kulutusastmega paela, millest kulutamata ja 200x kulutatud paela pind on toodud joonisel 16. Erinevus kiudude korrastuses oli märgatav. See näitab, et kulutamistsüklite arvu kasvades muutus kiudude paiknemine paela pindmistes kihtides järjest rohkem ebakorrapärasemaks. Sellest lähtuvalt võib väita, et kollasekiulise P-121 GTX paela puhul on veeimavuse põhjuseks ka pinnakihtides kulutamise käigus tekkinud tõkestamata kapillaarid.

Lisaks kiudude korrastusele deformeerusid kulutamise käigus ka *Gore-tex*-kemikaali tõkked (Joonis 17). Deformeerunud tõkked ei sulge enam kapillaari ja seega toimub nendes kapillaarides kapillaartõus ja pael märgub. Lisaks tõkete deformeerumisele koorub *Gore-tex*-kemikaal kulutamisel kiudude pinnalt maha kaotades veeimavuse vastu kaitsva hüdrofoobse kihi.



Joonis 17. Deformeerunud *Gore-tex* kemikaali tõke, SEM mikrograaf

3. KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureuse töö raames said püstitatud järgmised etapid:

- 1) Uurida paelte veeimavuse toimemehhanisme.
- 2) Töötada välja paelte reprodutseeritav kulutamismetoodika.
- 3) Uurida paelte veeimavuse sõltuvust mehhaanilisest kulutamisest.
- 4) Uurida ja analüüsida paeltega kulutamise käigus toimuvate muutuste olemust.

Kõikides etappides püstitatud eesmärgid said täidetud. Paelte veeimavusmehhanismide täpsemaks uurimiseks konstrueeriti uudne kulutusmasin. Paelte veeimavuse määramiseks loodi reprodutseeritav kaalumismeetod. Paelakiudude täpsemaks visuaalseks uuringuks kasutati ESEM-i. Värvikiudude analüüsimiseks kasutati FT-ATR ning UV-Visspektromeetreid.

Õnnestus luua töötav ja reprodutseeritav kulutamise meetod; õnnestus vabaneda kommertsiaalsete masinate miinuskülgedest ning ühendada soovitud parameetrite muutmise võimalus uues ja kompaktses kulutusmasina prototüübis. Kulutamise järgse veeimavuse määramise meetoodika kaalumise näol oli asjakohane ning kajastas hästi paelte veeimavust ning ka veepidavust. Selgelt eristusid erinevate veeimavustega paelad kaalumisel vedeliku massi järgi. Selgus, et erinevate paelte veeimavused on küll erinevad, aga kapillaarnähtustel põhinev vedeliku voolamise mehhanism on kõikide paelte korral sisuliselt sama. FT-ATR ning UV-Vis spektroskoopilisi analüüse läbi viies selgus kiu värvi olulisus töötlemisel ning töötlemiskemikaali kiule kandmisel. Paelte struktuuride lähemal uurimisel selgusid täiendavad struktuurist tulenevad aspektid, nagu näiteks paela sisu ja suka erinev käitumine kulutamisel, mis uurimuse algfaasis osutusid ootamatuteks. Katselist kinnitust on leidnud ka kulutamisel toimuv *Gore*-aine ümberpaigutumine kiududes ning samast ainest kiudude vaheliste tõkete deformeerumine või katkumine. Selgus kulutamisel paela pinnakiudude nihkumine ja/või üksteise suhtes paiknemise kaootilisemaks muutumine, mis katkestab pikad läbivad kapillaarid, muutes osa kapillaare vett mittejuhtivaks. Kulutamise ja vedeliku kaalumise meetodid leiavad rutiinset rakendust uute tehnoloogiate väljatöötamisel ning annavad võimalusi teooriat praktikaga paremini ühitada.

DETERMINATION OF WICKING MECHANISMS IN POLYESTER SHOELACES

In this research, the following goals were set:

- 1) Study of the wicking mechanisms in shoelaces
- 2) Development of a reproducible attrition method
- 3) Study of the relation between wicking and attrition
- 4) Study of the changes caused by attrition

All the goals that were set have been accomplished. A new attrition-machine for studying wicking mechanisms in shoelaces was constructed.

For the determining of the rate of wicking, a reproducible weighing method was developed. Environmental scanning electron microscopy was used for visualising the polyester fibers in shoelaces. FTIR-ATR and UV-Vis spectrometers were used for studying dispersed colours used in colouring PET-fibers.

In conclusion, we can say that we managed to create a workable and reproducible method of shoelace abrasion. We also managed to get rid of the negative aspects of commercial machines, and join the possibility of adjustable parameters in a new compact shoelace abrasion testing machine prototype. The proposed method of liquid weighting for determining water absorption and shoelace water uptake was found appropriate.

Different shoelaces clearly differed in their water absorption based on weighing fluid mass. The effect of relocation of the *Gore-tex* chemical and the deformation or disruption of *Gore-tex* barriers between fibers due to attrition was also confirmed. It was also shown that drift of the surface fibers of the shoelace occurs due to attrition. Furthermore, before the treatment of shoelaces it should be considered, whether this type of treatment is appropriate because the study of the shoelaces revealed the fact that different fibers behaved differently in respect to the processing chemical. It should be noted that fibers with different colours behaved differently in wicking tests. Attrition and

fluid weighting methods consistently find application in developing new technologies and provide opportunities to merge theory with practice.

KASUTATUD KIRJANDUS

- ¹K. Fukushima, O. Coulembier, J.M. Lecuyer, H. A. Almegren, A. M. Alabdulrahman, F.D. Alsewailem, M.A. McNeil, P. Dubois. "Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate)". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2011)1273
- ²T. Tenno, A. Koorits. „Pindnähtused ja adsorptsioon“. Tartu Riiklik Ülikool, Tartu (1989)
- ³C. Binetruy, B. Hilaire, J. Pabiot "The Influence of Fiber Wetting Resin Transfer Molding: Scale Effects" *Polymer Composites* (2000) 548-557
- ⁴ S. K. Mhetre "Effect in Fabric Structure on Liquid Transport, Ink Jet Drop Spreading and Printing Quality" *Georgia Institute of Technology* (2009) 76-78
- ⁵<http://science.jrank.org/pages/1182/Capillary-Action.html>; vaadatud 24.04.2013
- ⁶G. Batchelor, "An Introduction To Fluid Dynamics", *Cambridge University Press*, Cambridge (1967) ISBN 0-521-66396-2
- ⁷ IMS Labor " Toodeavate kinga ja saapapaelte kvaliteedi parendamisele suunatud järeltöötlemistehnoloogiate väljatöötamine, I etapi aruanne " *Tartu Ülikooli Tehnoloogia Instituut*Tartu (2012),
- ⁸ IMS Labor "Tehnoloogiauring paelte vahatamise kvaliteedi parandamiseks" *Tartu Ülikooli Tehnoloogia Instituut*Tartu (2011)
- ⁹ P. Atkins J. de Paula" Atkins` Physical Chemistry, Seventh Edition" *Oxford University Press*, Oxford (2002), ISBN 0-19-879285-9, 150-155
- ¹⁰ N. E. Clough, Ph.D, W.L. Gore and Associates, Inc. "Innovations in ePTFE Fiber Technology : New Capabilities, New Applications, New Opportunities"
- ¹¹<http://www.goaao.com/Marmot-files2/F08%20Fabrics%20and%20Technologies.doc> vaadatud 28.05.2013

- ¹² <http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=53251> vaadatud 28.05.2013
- ¹³ http://www.gotech.biz/ad_images/d_Prod_Cat/d_Prod_F/a_5_1352359065.pdf
vaadatud 24.04.2013
- ¹⁴ Isiklik suhtlus OÜ Haine Paelavabrik esindajatega 15.03.2012
- ¹⁵ S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, A. Hadjadi, J. M. Patat, Z. Fakhfakh "Analysis of electrical charging and discharging kineticsof different glasses munder elektron irradiation in a scanning elektron microscope" *Journal of Applied Physics*, (2010)108
- ¹⁶ M. Dunlap, J.E. Adaskaveg, "Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, Practice and Procedures" Facility for Advanced Intrumentation, U.C. Davis (1997) <https://imf.ucmerced.edu/downloads/semmanual.pdf> vaadatud 24.04.2013
- ¹⁷ L. Muscariello, F. Rosso, G. Marino, A. Giordano, M. Barbarisi, G. Cafiero, A. Barbarisi "A Critical Overview of ESEM Aplications in the Biological Field " *Journal of Cellural Physiology* (2005) 328-334
- ¹⁸ Hitachi tabletop Microscope TM3000 brochure,
http://www.hiscope.com/dl/TM3000_brochure_Ver2.pdf vaadatud 25.04.2013
- ¹⁹ S. Sahin, C. Demir, S. Gücer "Simultaneous UV-vis spectrophotopetric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and Principel komponent regression" *Dyes and Pigments* (2009) 368-376
- ²⁰ J.Koh „TextileDyeing, Chapter 10: DyeingwithDispersiveDyes“ *InTech*ISBN 978-953-307-565-5 Rijeka(2011)
- ²¹ K. DeClerck, P. Van Oostveldt, H. Rahier, B. Van Mele, P. Westbroek, P. Kiekens "Dyediffusionstudiesin PET fibresbyconfocal laser scanningmicroscopy and theinterrelationwithglasstransition“ *Polymer*(2004), 4105–4112

- ²² M. Khatibzadeh, M. Mohseni, S. Mosadian "Dye Uptake and Thermal Behavior of Fibre Grade PET Containing Boltorn H40 as a Nanomaterial" *Journal of Fibre Bioengineering and Informatics* (2012) 455-464
- ²³ C. S. Chen, C. W. Brown, M. J. Bide "Non-destructive near-infrared analysis for the identification of dyes on textiles" *JSDC* (1997), 51-56
- ²⁴ M. C. Hennion "Solid-phase extraction: method development, sorbents and coupling with liquid chromatography" *Journal of Chromatography*, (1999), 3-54
- ²⁵ P. Garside, P. Wyeth "Identification on Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance" *Studies in Conservation* (2003) 269-275
- ²⁶ J. D. Kubicki, L. M. Scroeter, M. J. Itoh, B. N. Nguyen, S.E. Aptiz "Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces" *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (1999) 2709-2725
- ²⁷ F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho "Headspace single-drop microextraction coupled to microvolume UV-vis spectrophotometry for iodine determination" *Analytica Chimica Acta* (2009) 223-228
- ²⁸ <http://www.nanodrop.com/HowItWorks.aspx> vaadatud 18.05.2013

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputööüldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina

Paul Jaakson

(autori nimi)

(sünnikuupäev: 06.12.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Polüesterepaelte veemavusmehhanismide uurimine

(lõputöö pealkiri)

mille juhendaja on PhD Tarmo Tamm,

(juhendaja nimi)

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2013**