



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

POLÜESTRIST TÕMBLUKULINDI PERFLUORITUD ÜHENDITE VABA VETTHÜLGAV VIIMISTLUS

PERFLUORINATED CHEMICAL-FREE WATER-REPELLENT FINISHING OF POLYESTER ZIPPER TAPE

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Anni Liis Hoop

Üliõpilaskood: 206308EANB

Juhendaja: Tiia Plamus, vanemlektor
Kaasjuhendaja: Illia Krasnou, vanemteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"05" juuni 2023

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." 2023

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2023

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Anni Liis Hoop (autori nimi)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
"Polüestrist tõmblukulindi perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus",

mille juhendaja on Tiia Plamus ja kaasjuhendaja on Illia Krasnou,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

5. juuni 2023

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anni Liis Hoop, 206308EANB
Õppekava, peeriala: Materjalitehnoloogia, EANB
Juhendaja: Vanemlektor, Tiia Plamus, tel 6202906
Kaasjuhendaja: Teadur, Illia Krasnou, tel 6202906
Konsultant: Natalja Savest, vanemlektor
Tallinna Tehnikaülikool, tel 5238393, natalja.savest@taltech.ee
Heiki Paarop, tegevjuht
Haine OÜ, tel 7366053, heiki@haine.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Polüestrist tõmbelukulindi perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus
(inglise keeles) Perfluorinated chemical-free water-repellent finishing of polyester zipper tape

Lõputöö põhieesmärk:

1. Leida polüestrist tõmbelukulindile vetthülgava viimistluse andmiseks perfluoritud ühendite vaba alternatiiv.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaate tegemine	27.03.2023
2.	Erinevate keskkonnasõbralike vetthülgavate viimistlusmeetodite katsetamine	21.04.2023
3.	Keskkonnasõbralike vetthülgavate meetoditega viimistletud polüestrist tõmbelukulintide hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramine ning kontaktnurga mõõtmine	27.04.2023
4.	Praktiline osa lõpetatud	28.04.2023
5.	Järelduste ja kokkuvõtte kirjutamine ning esitluse tegemine	05.05.2023
6.	Kaitsmistaotluse esitamine	08.05.2023
7.	Lõputöö esitamine	05.06.2023
8.	Lõputöö kaitsmine	09.06.2023

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: 5. juuni 2023a

Üliõpilane: Anni Liis Hoop 5. juuni 2023a
/allkiri/

Juhendaja: Tiia Plamus 5. juuni 2023a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Illia Krasnou 5. juuni 2023a
/allkiri/

Konsultant: Heiki Paarop 5. juuni 2023a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus 5. juuni 2023a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	8
1. SISSEJUHATUS.....	9
2. TEKSTIILMATERJALIDE VIIMISTLUSMEETODID	11
2.1 Mehaanilised viimistlusmeetodid	11
2.2 Keemilised viimistlusmeetodid	12
3. TEKSTIILMATERJALIDE VETTHÜLGAV VIIMISTLUS JA VETTHÜLGAVA TEKSTIILMATERJALI OMADUSTE MÄÄRAMINE	14
3.1 Vetthülgava tekstiilmaterjali omaduste määramise meetodid.....	15
3.1.1 Kontaktnurga mõõtmine ehk märguvus.....	15
3.1.2 Veehülgavuse määramine	16
3.1.3 Hõõrdekatsed ehk kulumiskindluse määramine	17
3.1.4 Pesukindluse määramine	18
4. PERFLUORITUD ÜHENDID JA NENDE VABA VETTHÜLGAV VIIMISTLUS TEKSTIILMATERJALIDELE	19
4.1 Perfluoritud ühenditega kaasnevad probleemid	20
4.2 Perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus tekstiilmaterjalidele.....	21
4.2.1 Parafiinvahal põhinev vetthülgav viimistlus.....	21
4.2.2 Alumiinium- ja tsirkooniumi ühenditega vetthülgav viimistlus	22
4.2.3 Polüuretaanipõhine vetthülgav viimistlus.....	22
4.2.4 Silikoonil põhinevad vetthülgavad viimistlused	23
5. VETTHÜLGAVA POLÜESTRIST TÕMBLUKULINDI VALMISTAMINE ETTEVÕTTES HAINE OÜ.....	24
5.1 Polüestrist tõmblukulindi kudumine	24
5.2 Polüestrist tõmblukulindi vetthülgav viimistlus.....	25
5.2.1 Haine OÜ-s kasutusel olev kemikaal Baygard BCS	26
6. KATSELISE OSA KIRJELDUS	27
7. KASUTATUD MATERJALID JA MEETODID	29
7.1 Kasutatud materjalid ja kemikaalid	29
7.2 Kasutatud meetodid ja seadmed	30
7.2.1 Tõmblukulindi kiulise koostise tuvastamine.....	30
7.2.2 Viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte kemikaaliga viimistletud tõmblukulintide SEM-analüüs	31
7.2.3 Viimistlussegude kokkusegamine	32
7.2.4 Viimistluse pealekandmise meetodika	33
7.2.5 Viimistletud tõmblukulindi hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramine ning kontaktnurga mõõtmine.....	33
8. KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS	36

8.1 Tõmbelukulindi kiulise koostise määramine.....	36
8.1.1 FTIR-analüüs.....	36
8.2 Viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte kemikaaliga viimistletud tõmbelukulindi SEM-analüüs.....	37
8.3 Viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk.....	38
8.4 Viimistletud tõmbelukulindi veehülgavuse määramine.....	39
8.5 Viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist.....	40
8.6 Tõmbelukulintide viimistlusparameetrite muutmine	42
8.6.1 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmbelukulindi veehülgavuse määramine	42
8.6.2 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ning pesukindluse määramist	43
9. JÄRELDUSED.....	46
9.1 Tõmbelukulintide omadused peale viimistlusparameetrite muutmist	47
KOKKUVÕTE	49
10. SUMMARY	51
11. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	53
LISAD	57
LISA 1 FTIR-analüüsi tulemused.....	57
LISA 2 Viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk	60
LISA 3 Viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist.....	67
LISA 4 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist.....	71

EESSÕNA

Bakalaureusetöös uuriti perfluoritud ühendite vabu vetthülgavaid viimistlusi ning katsetati nendega kaetud tõmblukulintide omadusi, et võrrelda neid ettevõttes Haine OÜ viimistletud vetthülgava tõmblukulindi omadustega. Samuti pakuti välja alternatiivne viimistlus ettevõttes kasutatavale perfluoritud ühendeid sisaldavale viimistlusele.

Käesolev bakalaureusetöö algatati ettevõtte Haine OÜ poolt, bakalaureusetöö pealkiri sõnastati juhendajate abiga. Bakalaureusetöö koostati Tallinna Tehnikaülikoolis, katseline osa viidi läbi TalTechi laborites – Biopolümeeride tehnoloogia laboris, Puidutehnoloogia laboris ning Tekstiilitehnoloogia laboris. Antud töö valmimisele aitas kaasa ettevõtte Haine OÜ ja selle tegevjuht Heiki Paarop. Bakalaureusetöö koostamisel oli suureks abiks konsultant Natalja Savest ja juhendajad: eriline tänuavaldus Tiia Plamusele ja Illia Krasnoule.

Võtmesõnad: perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus, polüestrist tõmblukulint, vetthülgav viimistlus, bakalaureusetöö.

1. SISSEJUHATUS

Oleme pidevalt kontaktis oma keskkonnas olevate tekstiilidega ning seetõttu on nende toodete ohutus inimkonnale ülioluline. Tekstiilmaterjalid moodustavad suure ning olulise osa meie igapäevaelust, neist on valmistatud riided, voodipesu, sisustus, käterätikud, autosalongid, vaipkatted jm. Vetthülgavatel materjalidel on erakordselt laialdane kasutusala igapäevavarõivaste, spordirõivaste ja tööstuslike või tehniliste rakenduste kaitseriiehituse jaoks. Veehülgavus saavutatakse perfluoritud ühendite (PFC) sisaldavate viimistlustega, sest need on kõige vastupidavamad ja tõhusamad, kuid need ühendid on keskkonnale kahjulikud. Perfluoritud ühendid ei lagune looduses ja inimese organismi sattudes tekitavad need mutageenseid ja kantserogeenseid haiguseid.

Perfluoritud ühendite järkjärguline kaotamine nõuab, et tekstiilitööstus leiaks nendele vastupidavatele vetthülgavatele kemikaalidele väga head alternatiivid. Üha enam kasutatakse alternatiivseid ühendeid, et anda materjalidele hüdrofoobseid omadusi, need hõlmavad parafiinvahasid, silikoone, dendrimeer kemikaale, alumiinium- ja tsirkooniumi ühendeid, polüuretaane ja nanoosakesi. Pikk alküülahel on fluorosüsivesinike võimalik alternatiiv. Pika ahelaga rasvhapped nagu steariinhape ja palmitiinhape on biopõhised, kuid nende toime on siiski palju väiksem kui fluorosüsivesinikel. Paraku uuring, mille viis läbi W.L. Gore ja kaaslased, näitab, et PFC-vaba viimistluse madalam vastupidavus nõuab rõiva vetthülgavate omaduste sagedasemat uuendamist. Seega on tõenäoline, et PFC-vabadel viimistlustel võib, toodete kogu elutsükli arvestades, olla sarnane keskkonnamõju.

Käesolevas bakalaureusetöös on tehtud ülevaade tekstiilmaterjalide viimistlusmeetoditest, vetthülgavast viimistlusest, vetthülgava viimistlusega materjalide pinnaomadustest ja perfluoritud ühenditest, mida vetthülgav viimistlus sisaldab. Seejärel uuriti probleeme, mis perfluoritud ühenditega kaasnevad. Lisaks kirjeldatakse milliste meetoditega uuritakse vetthülgava tekstiilmaterjali omadusi ja milliseid perfluoritud ühendite vabasid viimistlusi kasutatakse. Ettevõttes Haine OÜ tutvuti polüestrist tõmbelukulindi kudumise ja vetthülgava viimistluse teostamise protsessidega.

Tööd tehakse ettevõtte Haine OÜ soovil leida perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus. Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk on leida polüestrist tõmbelukulindile vetthülgava viimistluse andmiseks perfluoritud ühendite vaba alternatiiv. Eesmärgi saavutamiseks viidi läbi järgmised tegevused:

- Polüestrist tõmbelukulintidele vetthülgava viimistluse teostamine erinevate perfluoritud ühendite vabade viimistlussegudega.
- Erinevate perfluoritud ühendite vabade viimistlussegudega viimistletud polüestrist tõmbelukulintide omaduste määramine.

Katsetatakse kahteteist erinevat perfluoritud ühendite vaba viimistlussegu. Nende viimistlussegudega viimistletud tõmbelukulintide omadusi võrreldakse praegu ettevõttes kasutusel oleva viimistluse Baygard BCS omadustega. Omaduste määramise võrdluseks teostatakse hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramine ning kontaktnurga mõõtmine. Nii saadakse teada milline on parim perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus ja loodetavasti saab ettevõtte selle kasutusse võtta.

2. TEKSTIILMATERJALIDE VIIMISTLUSMEETODID

Tekstiilmaterjalide viimistlemine on tekstiilitööstuses väga oluline protsess, sest see tõstab kiudude, lõngade ja kangaste väärtust [1]. Viimistlus annab toodetele väärtuse, muutes selle kasutajale atraktiivsemaks, kasulikumaks ja funktsionaalsemaks [2]. Viimistlusega antakse enne ja/või peale tootmist kiule, lõngale või kangale:

- välimus, mida on silmaga näha;
- kombatavus, mida on tunda;
- funktsionaalsus, millele see vastama peab [3].

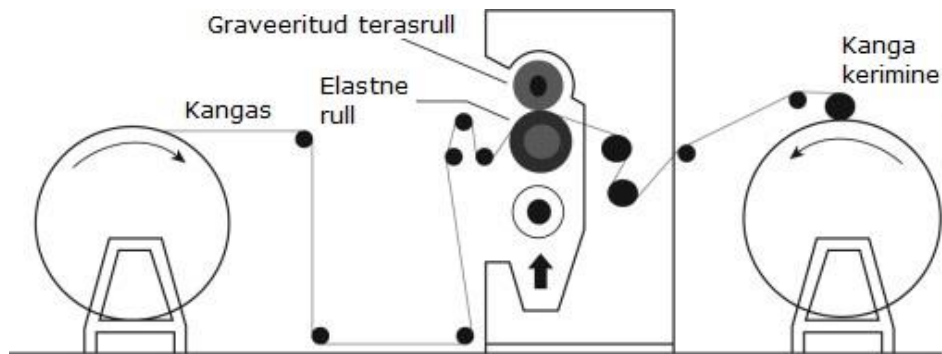
Tekstiilkangastele antakse erinevate viimistlustega erinevaid funktsioone, muutes need näiteks leeki aeglustavaks, vett- ja mustust hülgavaks, antistaatiliseks [4]. Viimistluste puhul nõutakse sobivust kõikidele kiududele igas vormis, viimistlusefekti soovitud vastupidavust ning kanga omaduste (välimus, tugevus, kulumiskindlus jt.) mitte kadumist. Nõutakse ka, et viimistlus oleks ohutu, seda oleks lihtne kangale kanda, see oleks jätkusuutlik ning kahjuliku mõjuta keskkonnale. [4] Viimistlusviisid kategoriseeritakse mehaanilisteks ja keemilisteks viimistlusteks [3]. Viimistlusviisi valik sõltub materjalist, selle omadustest ning lõpptoote kasutusotstarbest [5].

2.1 Mehaanilised viimistlusmeetodid

Mehaanilised viimistlusmeetodid on:

- kalandreerimine;
- stabiliseerimine;
- riide karvastamine;
- pehmendamine;
- sametkarvastus [6].

Mehaaniline viimistlus on teisisõnu kuiv-viimistlus, sest viimistluse käigus ei ole vaja kangast märjaks teha [3]. Mehaaniliste viimistlustega töödeldakse kangast füüsiliselt, muutes omadusi tekstiiltoote välimusel ja/või kombatavusel. Mehaanilise viimistlemisega rakendatakse füüsikalisi põhimõtteid, näiteks hõõrumine, temperatuuri, rõhu või pinge muutmine. [4] Mehaanilise viimistluse käigus juhitakse kangast mööda erinevaid rulle, mis seda erineval moel muudavad, et soovitavat tulemust saavutada, lõpus keritakse kangas uuesti kokku (joonis 2.1).



Joonis 2.1 Mehaanilise viimistlemise põhimõtteline skeem [7]

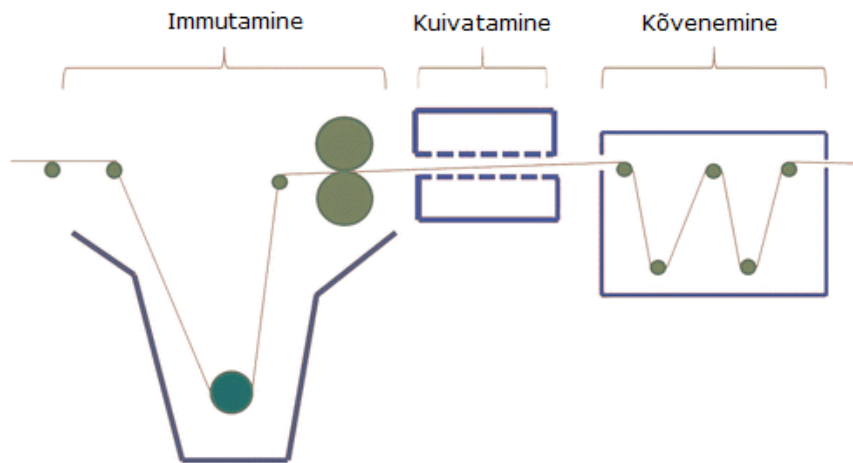
2.2 Keemilised viimistlusmeetodid

Mõned näited keemilistest viimistlusmeetoditest on järgmised:

- kergest hooldust tagav viimistlus;
- süttimis- ja põlemiskindluse suurendamine;
- putuka- ja mikroobitõrje viimistlus;
- kaitse keskkonna mõjutuste eest;
- pehmdamine;
- libisemisvastane viimistlus;
- pillinguvastane viimistlus;
- elastomeerne viimistlus;
- ensüümviiimistlus;
- lõhna kõrvaldav ja lõhna andev viimistlus [6].

Keemilise viimistlusega kantakse tekstiilkangale erinevaid kemikaale, mis annavad kangale vastupidavust, vee- või õlihülgavust, mulla- ja mustuse tõrjuvust, tulekindlust, libisemisvastasust, antistaatilisust jm omadusi [4]. Kemikaalid, mida tekstiiltööstuses enim kasutatakse on erinevad vaigud [3].

Keemilisi viimistlusi viiakse läbi erinevalt. Kemikaalidega katmine sooritatakse funktsionaalse kemikaali, ühendi või polümeeri õhukese kihi kandmisena kanga pinnale [8]. Immutamisel immutatakse kangast viimistluslahusega ning seejärel pigistatakse rullikutega kangast liigne vedelik välja. Kangas kuivatatakse ja viimistlus kinnitatakse pinnale termotöötusega, ehk kuiva kuumusega (joonis 2.2). [3]



Joonis 2.2 Keemilise viimistlemise põhimõtteline skeem [9]

3. TEKSTIILMATERJALIDE VETTHÜLGAV VIIMISTLUS JA VETTHÜLGAVA TEKSTIILMATERJALI OMADUSTE MÄÄRAMINE

Ülerõivastes kasutatavate multifunktsionaalsete tekstiilide üks olulisemaid omadusi on vetthülgavus. Nahaga kokkupuutuvad märjad riided võivad põhjustada kuni 25 korda kiirema soojuskadu, seega on ülerõivaste korralik kaitse sademevee mõjude eest kandjale soovitud füsioloogilise mugavuse tagamiseks hädavajalik. [10] Vetthülgavad kangad on hüdrofoobsed ja nende kiud peavad olema omavahel piisavalt tihedalt, et vältida vee tungimist kangasse [11]. Kanga veehülgavus sõltub mitmest erinevast tegurist:

- kiudude olemusest;
- lõnga struktuurist;
- kanga poorsusest;
- kasutatud viimistlusest [12].

Lisaks vee läbitungimise vastupidavusele (veekindlusele) on oluline ka saavutada veeauru läbilaskvus (hingavus), sest sellel on otsene mõju kandja mugavusele. Kui kangas ei ole hingav, siis on selle termilised omadused halvad, põhjustades rõiva kandjale soojusülekanne protsessi kiirenemist, sellest tulenevalt kuumastressi ning tugevat ebamugavustunnet. [10] Vetthülgava kanga poorid on avatud, materjal on veekindel vihmapiiskadele ning veeaurule, kuid mitte rõhu all olevale veele, see tungib kangast läbi [6].

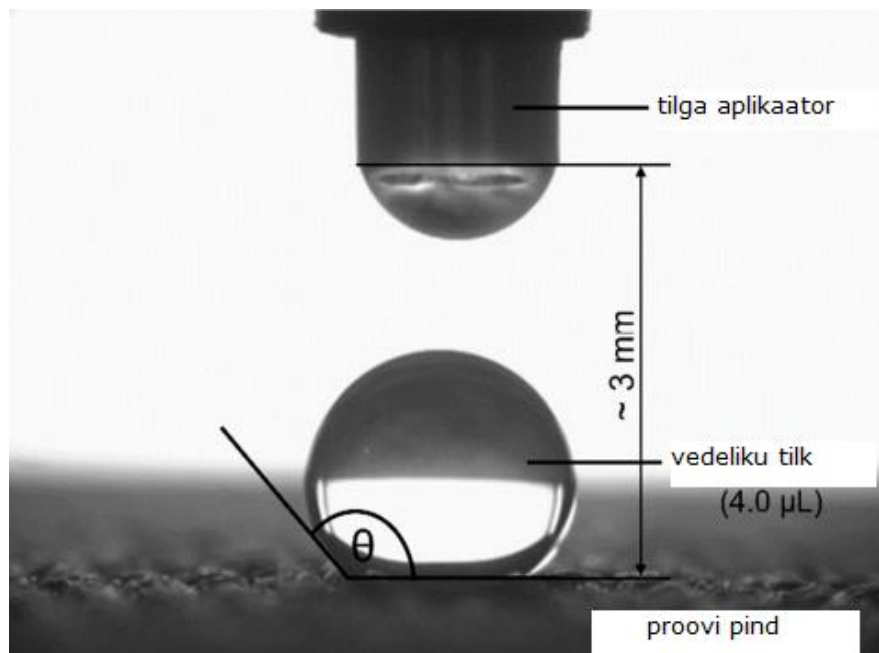
Tekstiilide veehülgavusomadusi saab saavutada kasutades hüdrofoobseid kiude, tihedat kangastruktuuri ning keemilisi ja/või füüsikalisi pinnamodifikatsioone. Enim on kasutatud vastupidavaid vetthülgavad viimistlusmaterjale, mis alandavad materjali pinnavaba energiat. Materjali madal pinnaenergia, mis on madalam kui vee pindpinevus, põhjustab tilkade "tõrjumise" pinnalt. [10] Tekstiilide veehülgavust saab saavutada kasutades parafiini, silikoonühendeid, fluorokemikaale, polüuretaane, dendrimeere ja hüdrofobiine, aga ka nanomaterjale, näiteks SiO₂ nanoosakesi ja süsinik-nanotorusid [13]. Viimistlusvahendid, mis tekstiilidele vetthülgavust annavad, sisaldavad vaha ja vaigu segusid, alumiiniumisoolasid, silikoone ning fluoritud ühendeid [14].

3.1 Vetthülgava tekstiilmaterjali omaduste määramise meetodid

Vetthülgavaid omadusi testitakse kontaktnurga mõõtmisega, pihustuskatsemeetodil veehülgavuse määramisega, kulumiskindluse määramisega ja pesukindluse määramisega. [10] [15]

3.1.1 Kontaktnurga mõõtmine ehk märguvus

Vetthülgava materjali pinnalt mõõdetakse kontaktnurka, ehk märguvust, et teada saada kui vetthülgav pind on. Kontaktnurk on vedeliku kokkupuutenurk materjali pinnal ehk märguvuse mõõt [16]. Kontaktnurka mõõdetakse veepiisa poolt tasapinna, millel veepiisk asub ja veepiisa vahelt (joonis 3.1) [17]. Kui kiu ja kiule asetatud vedelikutilga adhesiivsed vastasmõjud on väiksemad kui vedeliku sisemine sidus interaktsioon, siis tilk läbi kanga ei lähe [12].

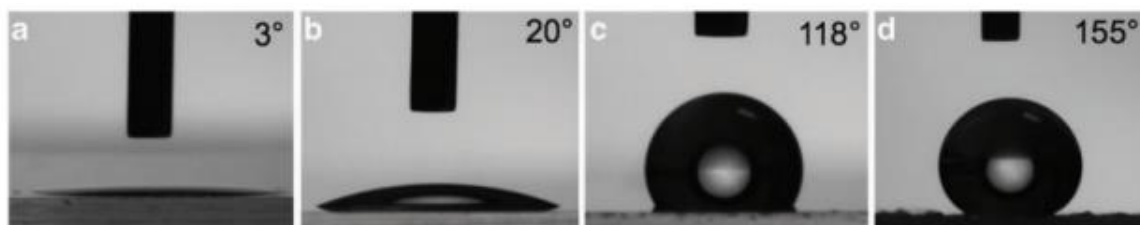


Joonis 3.1 Kontaktnurga mõõtmine [10]

Vetthülgava materjali pinnad jagatakse nende kontaktnurga järgi neljaks:

- superhüdrofiilne pind ($<3^\circ$);
- hüdrofiilne pind ($>20^\circ$, aga $<90^\circ$);
- hüdrofoobne pind ($>90^\circ$, aga $<155^\circ$);
- superhüdrofoobne pind ($>155^\circ$) [17].

Kõik need pinnad on erinevate omadustega. Kontaktnurk suurem kui 90 kraadi näitab, et substraat on hüdrofoobne, ja kontaktnurk suurem kui 90 kraadi näitab, et substraat on hüdrofiilne [18]. Superhüdrofiilne ja hüdrofiilne pind ei ole vetthülgavad ega -tõrjuvad pinnad. Hüdrofoobne ja superhüdrofoobne pind on vetthülgavad ja -tõrjuvad (joonis 3.2). [17]



Joonis 3.2 (a) superhüdrofiilne pind, (b) hüdrofiilne pind, (c) hüdrofoobne pind, (d) superhüdrofoobne pind [17]

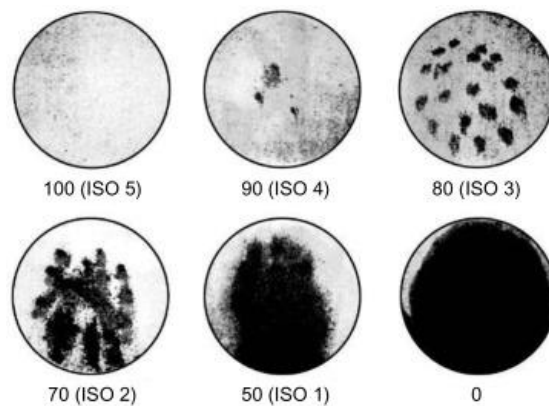
3.1.2 Veehülgavuse määramine

Veehülgavust hinnatakse pihustustestiga (joonis 3.3), selleks pihustatakse kangast destilleeritud veega. [19] Katseseade simuleerib tegelikke elutingimusi, milles lõpprõivast kasutama hakatakse, seega teeb seade pihustades kunstliku vihmajärgu. [20] Nii tehakse kindlaks kuidas kangas vihmaga kokkupuutel käitub. Kas imab vee endasse või vastupidi hülgab/tõrjub seda. [19]



Joonis 3.3 James Heal pihustusseade [21]

Katse põhjal määratakse märgumisindeks. Visuaalselt hinnatakse märgumisindeksit kirjeldava (ISO) või fotograafilise skaala (AATCC) järgi. ISO-indeksid on vahemikus 1 (kogu pinna niisutamine) kuni 5 (kuiv pind). Fotograafilist skaalat (AATCC) hinnatakse numbritega: 100, 90, 80, 70, 50, 0 (joonis 3.4). [19]



Joonis 3.4 Fotograafiline skaala (AATCC) [19]

3.1.3 Hõõrdekatse ehk kulumiskindluse määramine

Kanga hõõrdumise ja kulumise testimine on äärmiselt oluline, kuna see tagab tootjatele rõivaste kvaliteedi. [22] Mehaaniline stabiilsus on vetthülgavate tekstiilide funktsiooni teine oluline näitaja, kuna seda on praktilistes rakendustes väga lihtne kahjustada. Üldiselt on hüdrofoobse pinna hierarhilised mikro-/nanostruktuurid suhteliselt nõrgad ja neid saab kergesti hävitada. Mehaanilise stabiilsuse kinnitamiseks viiakse läbi kulumiskindluse katse. [15] Kulumiskindlus on kanga võime taluda pinna kulumist, mis on põhjustatud lamedast hõõrdumisest teise materjaliga. [23]

Martindale'i seadet (joonis 3.5) kasutatakse tekstiilide kulumiskindluse ja kangale pillingu tekkimise hindamiseks. Kulumiskindlus näitab, kui vastupidav on kangas pärast pidevat hõõrdumist muude materjalide suhtes. Pilling on aga kiudude pilline moodustumine tekstiilmaterjalidel. See tekib rõivapiirkondadele, mis saavad igapäevasel kandmisel kõige rohkem hõõrdumist. [22]



Joonis 3.5 Martindale'i katseseade [22]

Hõõrdekatseseadet (joonis 3.6) kasutatakse värvi ülekandumise testimiseks ühe materjali pinnalt teisele kas märja või kuivhõõrumisega. See katse määrab värvilise tekstiilmaterjali pinnalt hõõrumise teel teisele pinnale kanduva värvi. Seda seadet kasutatakse ka hõõrdumise sooritamiseks ja printeri või koopiamasinaga tehtud piltide määrdumiskindluse testide tegemiseks. Seade kasutab usaldusväärsete ja reprodutseeritavate tulemuste saamiseks standardset surve- ja hõõrumisliigutust. [24]



Joonis 3.6 Hõõrdekatseseade [25]

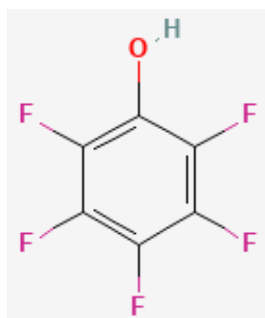
3.1.4 Pesukindluse määramine

Vetthülgavate omaduste juures on oluline viimistluse pesuvastupidavus. See saavutatakse isotsüanaadi plokk-kopolümeeride, asiridiiniühendite, formaldehüüdivabade ristsiduvate ainete ja karboksüülhapetega. [16] Pesuvastupidavuse määramisega hinnatakse kanga üldist ilmet, mõõtmete stabiilsust ja kokkutõmbumist. [26]

Tulemused on näidanud, et hüdrofoobse viimistlusega materjalide pesemine võib põhjustada olulisi muutusi nende omadustes, mis sõltuvad peamiselt materjali koostisest ja struktuurist, samuti hüdrofoobse viimistluse tüübist. PFC-vaba viimistlus on kõige vähem pesukindel. Pesemissageduse suurendamine vähendab järk-järgult veehülgavust. [10] Erinevate variantide võrdlus näitab, et kõrge pesemisstabiilsus saavutati ainult fluoriühendeid ja heksadetsüülsilaani lisandeid sisaldavate ränidioksiidi sooladega. Seetõttu võib mõnes praktilises rakenduses tekstiilide pinna modifitseerimiseks kasutada fluoritud ühendite asendajatena pika ahelaga alküültrialkoksüülsilaani ühendeid. [27]

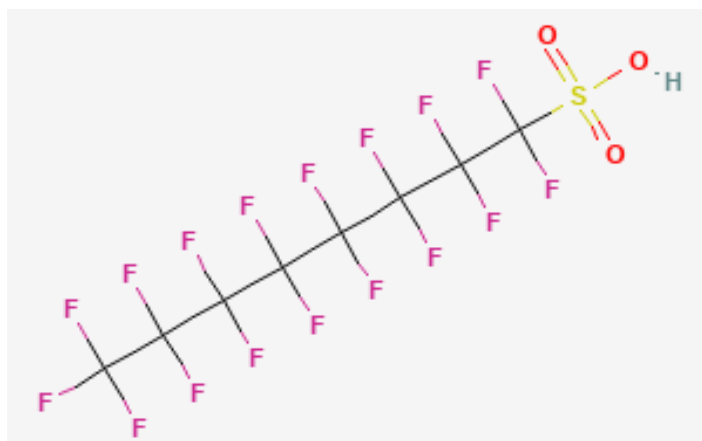
4. PERFLUORITUD ÜHENDID JA NENDE VABA VETTHÜLGAV VIIMISTLUS TEKSTIILMATERJALIDELE

Perfluoritud ühenditel (PFC) on süsivesiniku põhiosa ja fluorosüsivesinike otsad (joonis 4.1), nad joondavad end kiu välispinnaga ning kaitsevad nii tekstiile vee ja õli eest. Tüüpilised PFC-d vähendavad kiu pinnaenergiat ja aeglustavad vedelike läbitungimist. Need sisaldavad 3–20 süsinikuaatomiga perfluoroalküülradikaali. [28] PFC-d on näiteks perfluorooktaansulfoonhape (PFOS) ja perfluorooktaanhape (PFOA), mis tekitavad muret, kuna on keskkonnale väga kahjulikud [29].



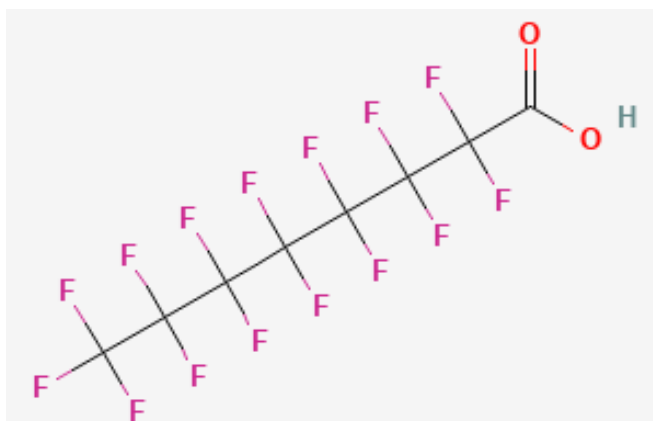
Joonis 4.1 Perfluoritud kemikaal (PFC) [30]

PFOS on keemiline ühend, millel on 8 fluorosüsinikahelat ja sulfoonhappe funktsionaalrühm (joonis 4.2). PFOS-i peetakse ülemaailmseks saasteaineks. [31] Seda kemikaalide rühma leidub paljudes tarbekaupades. Mõnedes uuringutes seostati kõrgemat PFOS-i taset inimese kehas kolesterooli tõusu, maksafunktsiooni muutuste, kilpnäärmehormooni taseme muutuste ja immuunvastuse vähenemisega. [32]



Joonis 4.2 Perfluorooktaansulfoonhape (PFOS) [33]

PFOA on perfluoritud karboksüülhape, millel on struktuuris 8 süsinikuaahelat (joonis 4.3) [34]. Inimesed puutuvad PFOA-ga kokku tõenäoliselt saastunud veeallikate joomisel ja võib-olla ka PFOA-d sisaldavate toodete kasutamisel. [35] PFOA on kantserogeenne, mutageenne, bioakumuleeruv ja toksiline, mistõttu on see klassifitseeritud väga ohtlikuks aineks [36]. Laboriloomadel, kellele manustatakse suuri koguseid, võib PFOA mõjutada kasvu ja arengut, paljunemist ning kahjustada maksa. [35]



Joonis 4.3 Perfluorooktaanhape (PFOA) [37]

4.1 Perfluoritud ühenditega kaasnevad probleemid

Rõivatööstuse tootmisprotsessis kasutatakse alates materjali hankimisest kuni valmistooteni umbes 8000 erinevat sünteetilist kemikaali [38]. PFC-d ei lagune looduses, need satuvad inimese organismi vee, toidu, õhu, rinnapiima ja tolmu kaudu [29], [39]. PFC-d võivad tekitada mutageenseid ja kantserogeenideid haiguseid [18]. Mutageenid on ained, mis võivad organismi sattumisel tekitada geenimuutuseid või suurendada nende esinemissagedust. Kantserogeenid on ained, mis võivad organismi sattumisel põhjustada halvaloomuliste kasvajate teket või suurendada nende esinemissagedust. [40]

Tekstiil moodustab olulise osa meie maailmast, me puutume nendega kokku iga päev, terve päeva jooksul, seega on nende toodete ohutus meile ülioluline [38]. Enne 2016. aastat kasutati veehülgavuse andmiseks struktuuris 8 süsinikuaatomiga fluorosüvesinikel (C8-põhised PFC-d) põhinevaid viimistlusi [36] [41]. Fluorosüvesinikud, millel on 8 või enam süsinikuaatomit, on maailmas nüüdseks välistatud [42].

4.2 Perfluoritud ühendite vaba vetthülgav viimistlus tekstiilmaterjalidele

Pika ahelaga C8-põhiste PFC-de järkjärguline kaotamine nõuab, et tekstiilitööstus leiaks nendele vastupidavatele vetthülgavatele kemikaalidele väga head alternatiivid. [18] Üha enam kasutatakse alternatiivseid ühendeid, et anda materjalidele hüdrofoobseid omadusi, sealhulgas lühikese ahelaga PFC-d või PFC-vabad viimistlusmaterjalid, mis hõlmavad parafiine, silikoone, dendrimeer kemikaale ja nanoosakesi. [10] Mõned fluorimata vetthülgavad ained on:

- parafiinvahad;
- alumiinium- ja tsirkooniumi üendid;
- polüuretaanipõhised tõrjevahendid;
- silikoonil põhinevad tõrjevahendid.

Metalloksiide, nagu SiO₂ ja TiO₂ nanoosakesi, kantakse tekstiilisubstraatide pindadele, et anda neile multifunktsionaalseid omadusi, sealhulgas hüdrofoobseid omadusi [43] [44]. Siiski on need mürgised, mittekestvad ja ka vähem tõhusad kui fluoritud vetthülgavad ained. Pikk alküülahel on fluorosüsivesinike võimalik alternatiiv. Pika ahelaga rasvhapped nagu steariinhape ja palmitiinhape on biopõhised, kuid nende toime on siiski palju väiksem kui fluorosüsivesinikel. [18] Polüuretaan on üks levinumaid polümeerkatteid. Seda kasutatakse teiste kattekihtide ees tekstiilide hüdrofoobsete omaduste parandamiseks, selle eeliste tõttu: hea nakkuvus tekstiili pinnal, kõrge läige, vee- ja lahustikindlus, kõrge niiskuse läbilaskvus, hea kulumiskindlus, kõrge paindumus, keemiline puhastatavus, pehmus, odavus. [45]

Paraku uuring, mille viis läbi W.L. Gore ja kaaslased, näitab, et PFC-vaba viimistluse madalam vastupidavus nõuab rõiva vetthülgavate omaduste sagedasemat uuendamist. Seega on tõenäoline, et PFC-vabadel viimistlustel võib, toodete kogu elutsükli arvestades, olla sarnane keskkonnamõju. [10]

4.2.1 Parafiinvahal põhinev vetthülgav viimistlus

Parafiinvaha emulsioon valmistatakse parafiinvaha emulgeerimisel vees, kasutades steariinhappe ja trietanoolamiini emulgeerimissüsteemi. [46] Parafiinvaha emulsioonid on tavalised emulsioonid, mis sisaldavad rasvhapete alumiiniumi või tsingi sooli [47]. Emulsioon on kahe erineva keemilise vedeliku segu, kus ühe vedeliku väiksed tükid ei lahustu ja jaotuvad segus ühtlaselt [48].

Parafiin vaha. Parafiin vaha on jääkprodukt, mis saadakse toornafta rafineerimisel ja ümbertöötlemisel, seega parafiini saamiseks ei raisata loodusressursse, vaid kasutatakse hoopis mõistlikult ära loodusliku tooraine ümbertöötlemisel üle jäänud materjali [49].

Alumiiniumkloriid. Maapõues on alumiinium (AlCl₃ - alumiiniumkloriid) kõige enam leiduv metall. Looduslikult leidub seda väikestes kogustes toidus ja vees ning mineraalsetes koostisosades, nagu kaoliin, savi, perliit, talk või kobediatomiit, mida kasutatakse paljudes kosmeetikatoodetes. [50]

Tsinkstearaat. Tsingi sool, näiteks tsinkstearaat (Zn stearaat) on rasvhappe metallisool, mis tõrjub vett, ehk on hüdrofoobne [51]. Steariinhape on fluorivaba, keskkonnasõbralik ja mittetoksiline ühend võrreldes fluoritud ühenditega. [52] Tsinkstearaat ärritab nahka, silmi ja hingamisteid. [53]

Trietanoolamiin. Trietanoolamiin saadakse etüleenoksiidi ja ammoniaagi vesilahuse reageerimisel. Seda kasutatakse pindaktiivsete ainete valmistamiseks, näiteks emulgaatoriteks, sest see neutraliseerib rasvhappeid, reguleerib ja puhastab pH-d ning lahustab õlid ja muud koostisosad, mis ei ole vees täielikult lahustuvad. [54]

4.2.2 Alumiinium- ja tsirkooniumi ühenditega vetthülgav viimistlus

Ühes eksperimentaalses töös näidati, et tsirkooniumi soolad muudavad tekstiili mõnevõrra vetthülgavaks, kui neid kasutatakse koos seepidega, tekib vahaemulsioon, mis annab väga kõrge kvaliteediga veehülgavuse. Kahjuks kaob nii saadud vetthülgavus kanga pesemisel või keemilisel puhastamisel, sest vahajas materjal pestakse kergesti välja. Seda saab teatud määral stabiliseerida, töödeldes metallisoola tugevalt happelise hüdrolüüsi lisalahusega. [55]

4.2.3 Polüuretaanipõhine vetthülgav viimistlus

Ühes artiklis töötati välja uus kaubanduslik ja tööstuslik lisandväärtusega looduslikul kiul põhinev lausriie. See lausriie on esmalt toodetud nõelamistehnika abil, kombineerides palmi- ja polüesterkiude massisuhtes vastavalt 75:25. Seejärel kaeti need erinevate ränidioksiidipõhiste lahustega, et parandada nende vetthülgavaid omadusi. Nii saavutati sool-geelprotsessi kaudu mittekootud kangastele

kloropropüültrietoksüsilaan (CPTS), tetraetüülortosilikaat (TEOS) ja polüuretaan. Töötlemata ja töödeldud lausriete vetthülgavate omaduste hindamiseks mõõdeti kontaktnurka. Leiti, et kõigil kaetud lausriietel on head vetthülgavad omadused. [56]

4.2.4 Silikoonil põhinevad vetthülgavad viimistlused

Sünteesitud on silikoonil põhinevaid vetthülgavaid viimistlusi, mida saab emulgeerida steariinhappe/trietanolamiini süsteemi abil, et saada vetthülgavaid tekstiilviimistlusi. Sellised viimistlused annavad tekstiilile multifunktsionaalsed omadused: kortsumisvastatus, vetthülgavus ja pehmus. [13] Silikoonidel on palju unikaalseid võimalusi igapäevaelus kasutatavate erinevate materjalide täiustamiseks. Üldiselt viitab silikoon materjalidele, milles räni on hapnikuga seotud. [57]

Polüdimetüülsiloksaanide molekulid moodustavad räni- ja hapnikuaatomite elektronegatiivsuse erinevuse tõttu kiu pinnaga vesiniksidemeid, mistõttu hüdrofoobsed metüülrühmad orienteeruvad kiu pinnast eemale. Silikoonid võivad parandada ka kanga pehmust, rebenemistugevust, hõõrdumist ja kortsumiskindlust. [13]

5. VETTHÜLGAVA POLÜESTRIST TÕMBLUKULINDI VALMISTAMINE ETTEVÕTTES HAINE OÜ

Ettevõtte Haine OÜ on tegutsenud tekstiilivaldkonnas üle 50 aasta. Nad toodavad ja töötlevad kõrge kvaliteediga paelu, mis on mõeldud tööstuslikuks kasutamiseks. Lisaks paelade tootmisele pakuvad nad ka erinevaid teenuseid:

- õmblus – eritellimuste õmblemine;
- kandi voltimine – lõigatud kandipaela voltimine vastavalt kliendi soovidele;
- kuum- ja külmtükeldus – sünteetilisest materjalist paelte kuumtükeldus, naturaalsest materjalist paelte külmtükeldus;
- trükkimine – paeltele logode, piltide, nimede trükkimine. [58]

Haine OÜ valmistab oma ettevõttes vetthülgava polüestrist tõmblukulindi ise, mille jaoks on neil kõik vajalikud seadmed olemas: kudumismasin, vetthülgava viimistlussegu pealekandmise seade, infrapunaahi, konvektsioonahi ja muud vajalikud abiseadmed. Esmalt kootakse kudumismasinal valmis tõmblukulindid, mis seejärel viiakse korrus kõrgemale, kus teostatakse viimistlusseguga Baygard BCS vetthülgav viimistlus. Ettevõtte Haine OÜ müüb vetthülgava polüestrist tõmblukulindi edasi ettevõttele Coats Eesti AS, kes teeb sellest tõmbluku. Tõmblukulintidele pannakse lukuhammastik külge ja neid kasutatakse peamiselt telkide lukkudena.

5.1 Polüestrist tõmblukulindi kudumine

Ettevõtte Haine OÜ toodab oma paelavabrikus polüestrist tõmblukulindi kasutades paelakudumismasinat DKY-KYF (joonis 5.1), mille poolidel on kaks erinevat polüesterlõnga. Lõimelõnga joontihedus on 37.2 tex-i ja koelõnga joontihedus on 18.5 tex-i. Lõimelõngad asetsevad tõmblukulindis pikikangast ja koelõngad on linti sissekootud põiki-, ehk ristipidi [59].

Lõngad seadistab kudumismasinalle töötaja ning edasise töö teeb kudumismasin. Masin koob tõmblukulindi valmis ja suunab selle mööda võlle automaatselt pappkastidesse. Kui polüestrist tõmblukulint on kootud, siis tehakse ettevõttes Haine OÜ ka sellele vetthülgav viimistlus.



Joonis 5.1 Paelakudumismasin DKY-KYF, Haine OÜ-s

5.2 Polüestrist tõmblukulindi vetthülgav viimistlus

Protsess algab 0,7 l kemikaali Baygard BCS ja 10 l vee lahjenduse kokkusegamisega, milles tõmblukulinti immutatakse. Seejärel juhitakse lint rullikute vahelt läbi, mis kemikaali tõmblukulindi sisse pressivad, siis liigub tõmblukulint uuesti kemikaalid läbi ning järgmised rullikud suruvad liigse kemikaali tõmblukulindist välja (joonis 5.2). Edasi liigub tõmblukulint infrapunaahju (joonis 5.3), kus õhutemperatuur on 110 °C. Infrapuna on tõestatud soojusallikas tekstiilitöötlemisel. See aitab vähendada energiatarbimist, suurendada tootmiskiirust ja vähendada tootmiskulusid. [60]



Joonis 5.2 Anum, kuhu viimistlusvahend pannakse



Joonis 5.3 Infrapunaahi

Peale infrapunaahjus tõmblukulindi kuumutamist juhitakse see konvektsioonahju (joonis 5.4). Konvektsioonahjus liigub soojus liikuva õhu kaudu [61]. Haine OÜ-s kuumutatakse konvektsioonahjus polüestrist tõmblukulinti 7-8 minutit 185 °C juures. Lõpetuseks liigub äsja vetthülgava viimistluse saanud tõmblukulint pinge alla sirguma (joonis 5.5), et vältida kortsu ja laineliseks jäämist. Täielikult kuivanud ja sirgunud polüestrist tõmblukulint pannakse pappkasti ja see on valmis müümiseks.



Joonis 5.4 Konvektsioonahi



Joonis 5.5 Pael pinge all sirgumas

5.2.1 Haine OÜ-s kasutusel olev kemikaal Baygard BCS

Kemikaaliga Baygard BCS tehakse viimistlust välisrõivastele, välisvarustusele, kodutekstiilile, tööriivastele, ehitustekstiilile, agrokultuursetele tekstiilidele ja tööstuslikele tekstiilidele, et muuta materjale vett- ning õlihülgavaks [62]. Kõige ohtlikumateks komponentideks selles kemikaalis on parafiin- ja süsivesinikvahad, tsirkooniumatsetaat ja amiinid, C16-18 alküüldimetüül [63].

Ettevõtte soovib üle minna perfluoritud ühendite vabale vetthülgavale viimistlusele, et olla keskkonnasäästlikumad. Lisaks võib Euroopas tekstiilides ja muudes tarbekaupades fluorosüsinikupõhiste kuue fluorosüsinikuga veehülgajate kasutamine lõppeda pärast seda, kui Saksamaa esitab kavandatud uued eeskirjad perfluoroheksaanhappe turule tuleku piiramiseks. Arvatakse, et tulevikus keelustatakse kõik fluorosüsinikupõhised veetõrjevahendid. [64]

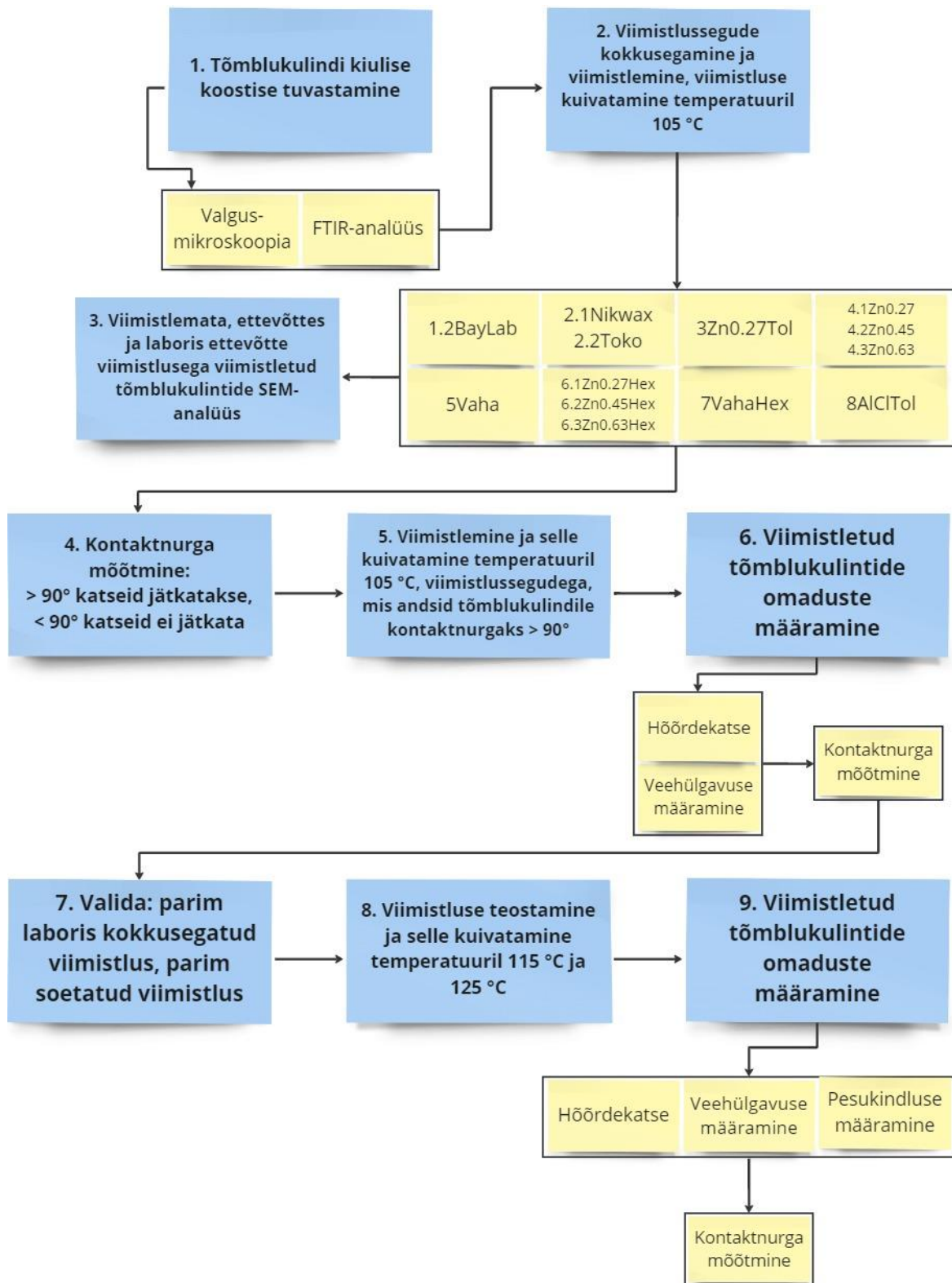
6. KATSELISE OSA KIRJELDUS

Joonisel 6.1 on toodud katselise osa skeem. Esmalt kontrolliti, kas ettevõttest Haine OÜ saadud tõmblukulint koosneb polüesterkiududest (joonis 6.1 number 1). Selleks uuriti tõmblukulindi kudumisel kasutatud lõime- ja koelõngu. Kiudude esmane tuvastamine teostati valgusmikroskoobiga. Kiulise koostise täpsemaks tuvastamiseks kasutati FTIR-analüüsi (laialdaselt kasutatav vahend vedelate ja polümeersete materjalide jaoks, mis annab põhilise kvalitatiivse materjali tüübi tundmatute ainete tuvastamiseks, kui materjali omadustest on vähe teada).

Laboris segati kokku erinevad vettühlgavad viimistlused, seejärel teostati nendega ja ettevõttest ning kaubandusest soetatud viimistlussegudega tõmblukulintidele viimistlused, mida kuivatati 105 °C-ses ahjus (joonis 6.1 number 2). Viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte viimistlusega viimistletud tõmblukulintidele teostati SEM-analüüs (Skaneeriv elektronmikroskoopia, mis suurendab konkreetset proovipiirkonda, kasutades suure energiaga fokuseeritud elektroniikiirt), et näha, kas viimistlemine muudab nende pinnastruktuuri (joonis 6.1 number 3). Vettühlgava viimistlusega kaetud tõmblukulintidel mõõdeti kontaktnurka (joonis 6.1 number 4). Viimistlussegudega, millega viimistledes saadi kontaktnurga väärtus, mis oli suurem kui 90 kraadi jätkati edasisi katseid. Viimistlussegud, millega viimistledes saadi kontaktnurga väärtus, mis oli väiksem kui 90 kraadi, nendega edasisi katseid ei jätkatud.

Edasiste katsete jaoks viimistleti, kuivatades temperatuuril 105 °C, tõmblukulindid uuesti nende viimistlussegudega, mis andsid tõmblukulindile kontaktnurgaks suurem kui 90 kraadi (joonis 6.1 number 5). Seejärel teostati viimistlustele veeühlgavuse määramise katse ning hõõrdekate (joonis 6.1 number 6). Mõlema katse järgselt mõõdeti uuesti kontaktnurka, et tuvastada, kuidas lühiajaline materjali veega märgamine ning kuiva materjali hõõrumine kontaktnurga väärtust mõjutavad. Mõõtmiste tulemusena valiti välja parim laboris kokkusegatud ja parim kaubandusest soetatud viimistlussegu, millega jätkati edasisi katseid (joonis 6.1 number 7).

Kahe parima viimistlusseguga teostati uued viimistlused, kuid et parendada viimistluste veeühlgavust tõsteti kuivatustemperatuurid 105 °C pealt 115 °C ja 125 °C peale (joonis 6.1 number 8). Viimistletud tõmblukulintidele teostati hõõrdekate, määrati veeühlgavust ning lisaks ka pesukindlust (joonis 6.1 number 9). Seejärel mõõdeti uuesti tõmblukulintide kontaktnurka enne ja pärast erinevate katsete teostamist, et näha kui vastupidav on viimistlus hõõrdumisele, pihustatavale veele ja pesemisele.



Joonis 6.1 Katselise osa skeem

7. KASUTATUD MATERJALID JA MEETODID

Bakalaureusetöö katseline osa viidi läbi Tallinna Tehnikaülikoolis. FTIR-analüüs, SEM-analüüs, viimistluste kokkusegamine ja polüestrist tõmblukulintide viimistlemine viidi läbi biopolümeeride tehnoloogia laboris. Tekstiilitehnoloogia laboris vaadeldi polüestrist lõngasid valgusmikroskoobiga, määrati tõmblukulintide veehulgavust ja pesukindlust ning sooritati hõõrdekatsed. Kontaktnurka mõõdeti puidutehnoloogia laboris.

7.1 Kasutatud materjalid ja kemikaalid

Viimistlemata ja ettevõtte Haine OÜ poolt viimistletud polüestrist tõmblukulindi materjal ning kemikaal Baygard BCS saadi ettevõttest Haine OÜ. Tõmblukulindi koelõng, joontihedusega 18,5 tex, ja lõimelõng, joontihedusega 37,2 tex, saadi ka ettevõttest Haine OÜ.

Katselises osas kasutati vetthulgav

a viimistlusena Nikwax TX. Direct-i, mis soetati Matkasport OÜ-st ja viimistlust TOKO – Textile Proof – DWR treatment, mis soetati Veloplus OÜ-st. Lisaks kasutati tabelis 7.1 välja toodud viimistlussegsid.

Tabel 7.1 Viimistlussegud

Jrk nr	Nimetus / lühend	Viimistlussegu koostis	Päritolu / tarnija
1.	1.1 Baygard BCS (ettevõtte poolt viimistlused) / 1.1BayHaine	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin- ja süsivesinikvahad 5-10% • Tsirkooniumatsetaat 1-3% • Amiinid, • C16-18-alküüldimetüül 0,1-1% 	Holland, Tanatex
	1.2 Baygard BCS (ülikoolis viimistletud) / 1.2BayLab	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin- ja süsivesinikvahad 5-10% • Tsirkooniumatsetaat 1-3% • Amiinid, • C16-18-alküüldimetüül 0,1-1% • Destilleeritud vesi 300 g 	Holland, Tanatex
2.	2.1 Nikwax TX. Direct / 2.1Nikwax	Teadmata	Suurbritannia, Nikwax
	2.2 TOKO – Textile Proof – DWR treatment / 2.2Toko	Teadmata	Šveits, Toko-Swix Sport AG
3.	Zn stearaat + vaha + trietanoolamiin + toluen / 3Zn0.27Tol	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,27 g • Trietanoolamiin – 0,144 g • Tolueneen – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
4.	4.1 0.27 g Zn stearaat + trietanoolamiin + vaha / 4.1Zn0.27	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0.63 g • Zn stearaat – 0,27 g • Trietanoolamiin – 0,144 g 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
	4.2 0.45 g Zn stearaat + trietanoolamiin + vaha / 4.2Zn0.45	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,45 g • Trietanoolamiin – 0,144 g 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu

Jrk nr	Nimetus / lühend	Viimistlussegu koostis	Päritolu / tarnija
	4.3 0.63 g Zn stearaat + trietanoolamiin + vaha / 4.3Zn0.63	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,63 g • Trietanoolamiin – 0,144 g 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
5.	Vaha / 5Vaha	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
6.	6.1 0.27 g Zn stearaat + trietanoolamiin + hekseen + vaha / 6.1Zn0.27Hex	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,27 g • Trietanoolamiin – 0,144 g • Heksaan – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
	6.2 0.45 g Zn stearaat + trietanoolamiin + hekseen + vaha / 6.2Zn0.45Hex	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,45 g • Trietanoolamiin – 0,144 g • Heksaan – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
	6.3 0.63 g Zn stearaat + trietanoolamiin + hekseen + vaha / 6.3Zn0.63Hex	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Zn stearaat – 0,63 g • Trietanoolamiin – 0,144 g • Heksaan – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
7.	Vaha + hekseen / 7VahaHex	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • Heksaan – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu
8.	AlCl + vaha + trietanoolamiin + toluen / 8AlClTol	<ul style="list-style-type: none"> • Parafiin vaha – 0,63 g • AlCl – 0,27 g • Trietanoolamiin – 0,144 g • Toluen – 10 ml 	Ülikooli laboris kokku segatud viimistlussegu

AlCl pulber, Zn stearaat pulber ja parafiin vaha soetati Labochema Eesti OÜ-st. Trietanoolamiin (puhtusaste 99,00%) soetati Lach-ner-ist ning hekseen (puhtusaste 97,00%) ja toluen (puhtusaste 99,70%) soetati Honeywell-ist.

7.2 Kasutatud meetodid ja seadmed

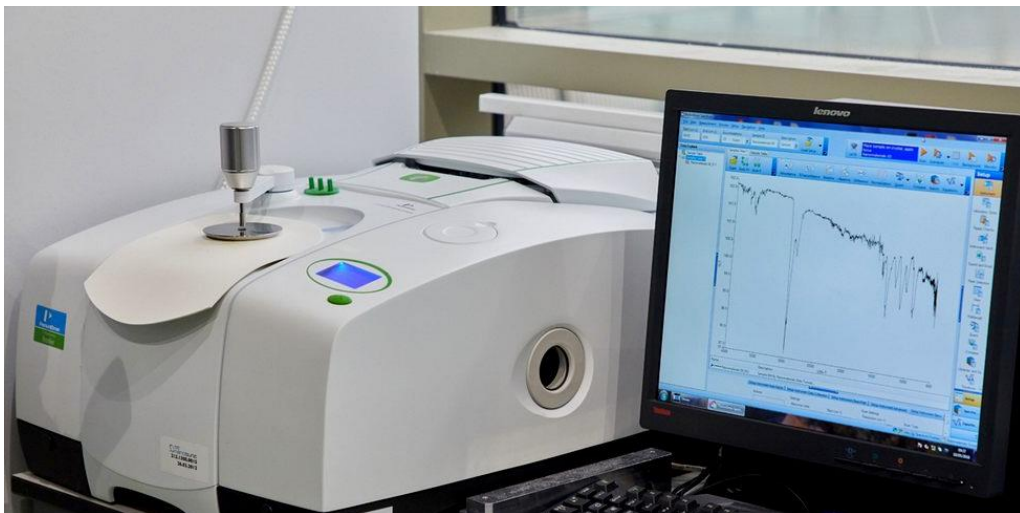
7.2.1 Tõmblukulindi kiulise koostise tuvastamine

Tõmblukulindi kiudude tuvastamiseks saadi ettevõttest Haine OÜ kaks erinevat lõnga, millest tõmblukulint kootud on. Kiudude tuvastamiseks kasutati valgusmikroskoopi BioBlue (joonis 7.1). Mikroskoop ühendati kaamera abil arvutiga ning kiudude vaatlemiseks kasutati tarkvara ImageFocus4. Kiudude tuvastamiseks asetati lõimelõngast ja koelõngast eemaldatud väike kimp kiude alus- ja pealisklaasi vahele koos destilleeritud veega ning asetati mikroskoobi alla. Kiudude määramiseks kasutati suurendusi 100 korda ja 400 korda. Valgusmikroskoobi all vaadeldes, ei saa täiesti kindel olla, et tegu on polüestrist kiududega, seetõttu sooritati ka FTIR-analüüs.



Joonis 7.1 Valgusmikroskoop BioBlue [65]

Tõmblukulindi lõngade kiulise koostise määramiseks kasutati FTIR-analüüsi (joonis 7.2), et olla kindlad, et ettevõttest Haine OÜ saadud lõngad koosnevad polüestrist. Kiulise koostise määramiseks keerati lõngadest väiksed kerad ja asetati need FTIR spektromeetrisse. Salvestati tulemuste graafik ning tabel.



Joonis 7.2 FTIR spektromeeter [66]

7.2.2 Viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte kemikaaliga viimistletud tõmblukulintide SEM-analüüs

SEM-analüüs viidi läbi seadmega Hitachi TM-1000 (joonis 7.3). Uuriti viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte viimistlusega viimistletud polüestrist tõmblukulinte. Tõmblukulintidest lõigati väiksed tükid, mis asetati alusele ja koos selle alusega SEM-analüüsi seadmesse. Kui seade oli analüüsi lõpetanud, siis tulemused salvestati.



Joonis 7.3 Hitachi TM-1000 SEM-analüüs

7.2.3 Viimistlussegude kokkusegamine

PFC vabade vetthülgavate viimistlustena katsetati parafiintõrjevahendeid, mis valmistati AlCl₃-ist, Zn stearaadist, trietanoolamiinist ja parafiinvahast. Segule tuli lisada midagi, milles AlCl₃ ja Zn stearaat lahustuksid. Katsetati tolueni, isopropüülalkoholi, butanooli ja atsetooni. Tolueenis lahustused mõlemad, isopropüülalkoholis mitte kumbki ning butanoolis ja atsetoonis lahustus vaid Zn stearaat, seega võeti kasutusele ka toluen. Lisaks prooviti kas ka parafiinvaha toluenis lahustub, kahjuks ei lahustunud ja prooviti veel etüülalkoholi ja heksaani, millest parafiinvaha lahustus vaid heksaanis, seega võeti kasutusele ka heksaan.

Emulsioon valmistati erinevas kontsentratsioonis parafiinvaha ja Zn stearaadi või AlCl₃-iga, mis neutraliseeriti trietanoolamiiniga. Emulsiooni optimaalsed koostisosad olid parafiinvaha 10,5%, Zn stearaadi või AlCl₃-i 4,5% ja trietanoolamiini 2,4%, et saavutada Zn stearaadi täielik neutraliseerimine. [67] Vajalikud ained segati omavahel kokku. Viimistlussegud, millele lisati heksaan, pandi magnetsegajaga segunema. Heksaani mitte sisalduvad segud asetati pliidile 100 °C juurde, et tahke parafiinvaha sulaks ja aineid omavahel segada saaks.

Ettevõtte kemikaaliga Baygard BCS, ehk fluorosüsiniku polümeeremulsiooni ja polüuretaani seguga, viimistlemiseks arvutati kõigepealt vajalikud kogused. Kui ettevõttes segatakse 0.7 l kemikaali 10 l veega, siis segati 0,0232 g kemikaalid ja 300 g destilleeritud vett omavahel.

7.2.4 Viimistluse pealekandmise meetodika

Viimistlust prooviti peale kanda võimalikult sarnaselt ettevõtte Haine OÜ peale kandmise viisile. Ettevõttes juhitakse tõmblukulint peale kemikaaliga immutamist kahe pooli vahelt läbi, seetõttu uuesti kemikaali sisse ja uuesti poolide vahelt läbi. Laboris sellist seadet ei ole, seega kasutati selle teostamiseks rulli (joonis 7.4). Lisaks puuduvad laboris infrapuna- ja konvektsioonahi, seega pandi tõmblukulindid peale viimistlusseguga immutamist laboriahju Snol (joonis 7.5).



Joonis 7.4 Rullimine kemikaalis



Joonis 7.5 Laboriahi Snol [68]

Laboris teostati viimistlust plekk- või plastikanumas, kuhu valati viimistlussegu, millesse asetati tõmblukulint, mida rulliti rulliga, et viimistlussegu polüestrist tõmblukulindi kiudude vahele pressida. Seejärel asetati tõmblukulindid kuiva plekk- või plastikanumasse, kus rulliti tõmblukulinte sama rulliga uuesti, et üleliigne vedelik välja pressida. Sama tegevust korrati ja peale seda asetati viimistletud tõmblukulindid laboriahju Snol kuivama, neid hoiti ahjus 105 °C/115 °C/125 °C juures 30 minutit, mis kinnistas viimistluse ja kuivatas tõmblukulindid täielikult.

Ahjus aurustus viimistletud tõmblukulintidest heksaan täielikult välja, sest heksaani keemistemperatuur on 69 °C [69]. Tolueeni keemistemperatuur on 110 °C, seega ahjus, mis oli 105 °C tolueen välja ei aurustunud, kuid kui ahjus oli 115 °C või 125 °C, siis aurustus ka tolueen välja [70].

7.2.5 Viimistletud tõmblukulindi hõõrdekatses, veehülgavuse ja pesukindluse määramine ning kontaktnurga mõõtmine

Hõõrdekatses. Hõõrdekatsesega sooviti teada saada, kuidas peab vetthülgava viimistlusseguga kaetud tõmblukulint vastu hõõrdumisele. Tõmblukulint oli liiga kitsas,

et Martindale'i seadet kasutada, seega kasutati katse läbiviimiseks hõõrdekatseseadet SDL Atlas Crockmeter (joonis 3.3). Seadmel on ristkülikukujuline hõõrumispind ja hõõrumissõrm, mille esiserv on ümardatud mõõtudega 19 mm x 25,4 mm. Hõõrumissõrm avaldas allapoole suunatud jõudu ($9\pm 0,2$) N, liikus sirgjooneliselt edasi-tagasi mööda (104 ± 3) mm rada. Katsekehasid konditsioneeriti vähemalt 4 tundi vastavalt ISO-139-le, suhteline õhuniiskus ruumis oli (65 ± 4)% ja õhutemperatuur (20 ± 2) °C.

Kui katsekehad olid konditsioneeritud, kinnitati katsekeha alusplaadile ja seda hõõruti kiirusega üks tsükkel sekundis, sirgjooneliselt, edasi-tagasi 100 korda, ehk 50 korda edasi ja 50 korda tagasi. Peale igat hõõrumist vahetati kangatükki, millega tõmblukulinti hõõruti.

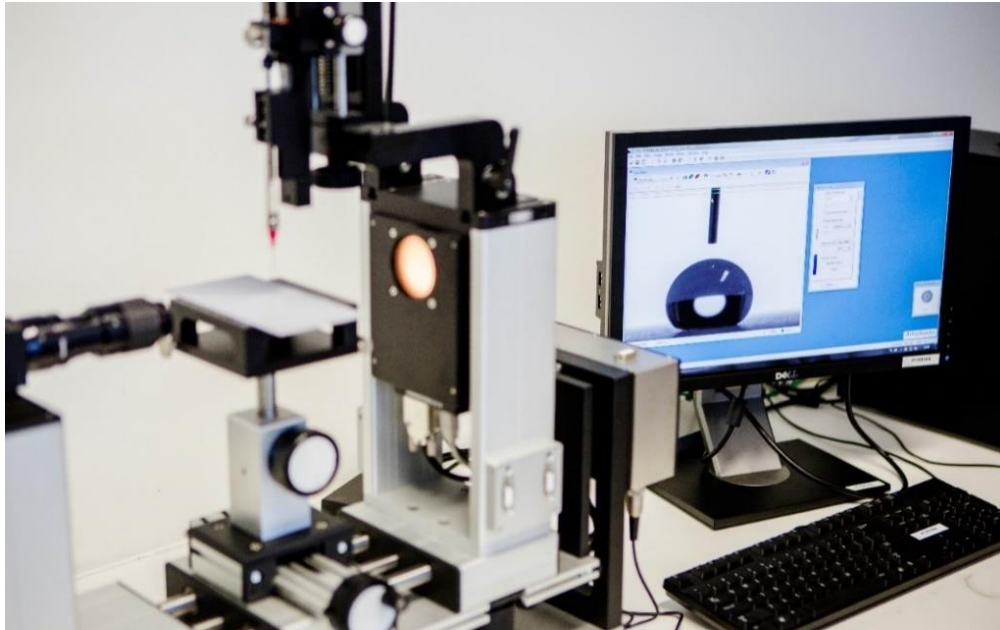
Veehülgavuse määramine. Veehülgavus määrati vastavalt standardile ISO 4920:2012. Seadmena kasutati James Heal pihustusseadet (joonis 3.6), millel on metallist pihustusotsik ja proovihoidik. Pihustatava vedelikuna kasutati 250 ml destilleeritud vett. Katsekehasid konditsioneeriti vähemalt 4 tundi vastavalt ISO-139-le, suhteline õhuniiskus ruumis oli (65 ± 4)% ja õhutemperatuur (20 ± 2) °C.

Alustuseks kinnitati uuritav proov proovihoidikusse nii, et kanga esikülge oli rõnga toe kohal. Hoidik asetati toele nii, et proov oli orienteeritud lõimesuund paralleelselt vee vooluga proovist alla. Lehtrisse valati kiiresti ja pidevalt (250 ± 2) ml destilleeritud vett, voolu kestus oli umbes 25–30 sekundit. Peale pihustamist eemaldati hoidik ja koputati seda nii, et kangas jäi koputatava eseme poole. Proovihoidijat pöörati 180 kraadi ja koputati veelkord. Kohe peale koputamist hinnati pinna niisutamise taset. [71]

Pesukindluse määramine. Pesukindlusega sooviti teada saada, kui vastupidav viimistlussegu pesemisele on. Katsekehasid konditsioneeriti vähemalt 4 tundi vastavalt ISO-139-le, suhteline õhuniiskus ruumis oli (65 ± 4)% ja õhutemperatuur (20 ± 2) °C. Viimistletud tõmblukulindid kinnitati traageldusõmblustega ühe kanga külge ning pandi pesumasinasse Samsung, kuhu lisati ballasti (puuvillased käterätikud ning padjapüürid) juurde selliselt, et lõpliku pesu kogus oli 1842,4 g. Masinasse lisati ka 19,3 g spordipesugeeli TOKO Eco Textile Wash. Pesuaeg oli 39 minutit, temperatuur 40 °C ja tsentrifuugimine 800 pööret minutis. Peale pesukindluse katset jäeti tõmblukulint kontaktnurga mõõtmiseks kuivama.

Kontaktnurga mõõtmine. Polüestrist tõmblukulintide kontaktnurk on mõõdetud kasutades "Sessile Drop" meetodit (joonis 7.6). Süstlas oleva vedelikuna kasutatakse

destilleeritud vett. Katse ajal peab ruumis olema õhuniiskus 34-39%, see saavutati õhuniisutajaga Stadler Form. Katse käik algas proovi kinnitamisega klaasplaadile. Seejärel märgiti arvutitarkvaras klaasalusele kinnitatud tõmblukulindi proovi põhi ja hakati vaikselt keeratavast nupust süstalt allapoole suruma, kuniks üks tilk vaadeldavale tõmblukulindile kukkus. Koheselt kui tilk proovile maandus, pidi arvutiprogrammis nuppu vajutama, et programm kontaktnurka mõõtma hakkaks. Tulemused salvestati Excel failina.

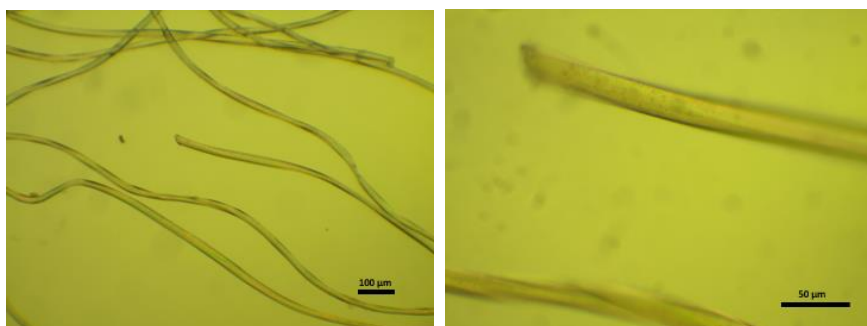


Joonis 7.6 Kontaktnurga mõõtmine "Sessile Drop" meetodil [72]

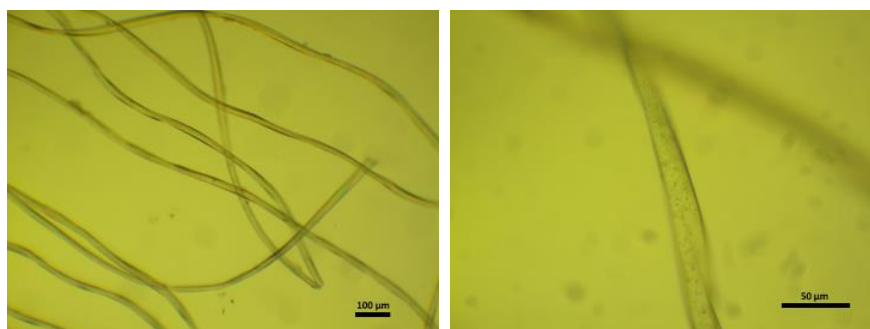
8. KATSETULEMUSED JA ANALÜÜS

8.1 Tõmblukulindi kiulise koostise määramine

Ettevõtte info kohaselt oli tõmblukulint valmistatud polüestrist. Erinevate meetoditega kontrolliti tõmblukulindi valmistamisel kasutatud niitide kiulist koostist. Esmane vaatlus teostati valgusmikroskoobiga. Polüesterkiule on iseloomulik, et kiud on sirged, jäigad ja vardakujulised, mida on näha ka valgusmikroskoobi piltidel (vt joonis 8.1 ja 8.2). Kuna ainult valgusmikroskoopi kasutades ei ole võimalik öelda, milliste sünteetiliste kiududega on tegemist, siis kasutati täiendavalt ka FTIR-analüüs.



Joonis 8.1 Tõmblukulindi lõimelõnga kiudude mikrokoopia: vasakul suurendusega 100x, paremal suurendusega 400x



Joonis 8.2 Tõmblukulindi koelõngade kiudude mikrokoopia: vasakul suurendusega 100x, paremal suurendusega 400x

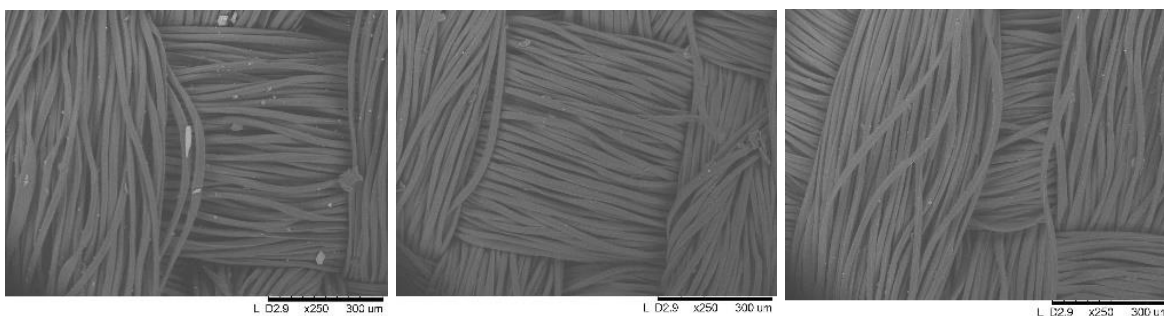
8.1.1 FTIR-analüüs

Kiude tuvastati FTIR-analüüsi abil. Analüüsi käigus saadud spektreid võrreldi FTIR tarkvara andmebaasis olevate spektritega. Saadud spektreid võrreldakse puhaste materjalide spektritega. Seega mõjutavad tulemust tekstiilmaterjalides olevad lisaained, näiteks pigmendid. Polüesterkiududest materjal tuvastati lihtsasti. Analüüsi

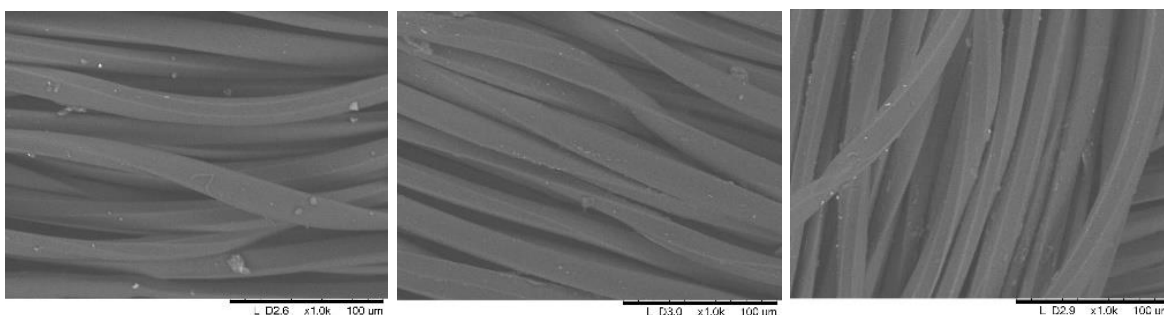
tulemus väitis, et lõng joontihedusega 18,5 tex-i on 92,6%-lise tõenäosusega polüestrist ja lõng, joontihedusega 37,2 tex-i, on 92,8%-lise tõenäosusega polüestrist. Antud juhul oli analüüsi lihtne teostada, kasutati polümeeride andmebaasi, leitav Lisas 1, mis tuvastas polüestri lihtsasti.

8.2 Viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte kemikaaliga viimistletud tõmblukulindi SEM-analüüs

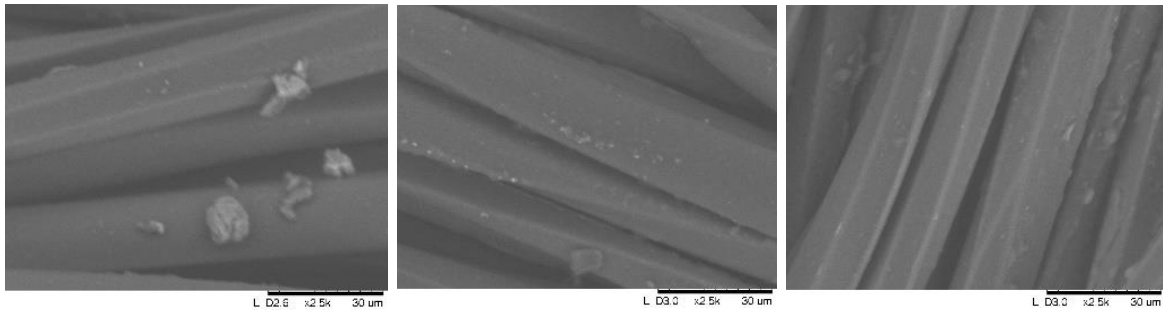
SEM-analüüs teostati, et näha kas viimistlus muudab midagi tõmblukulindi pinnastruktuuris. Paraku SEM-analüüsiga erinevust viimistlemata, ettevõttes Haine OÜ viimistletud ja laboris ettevõtte Haine OÜ kemikaaliga viimistletud tõmblukulintide struktuuride vahel ei leitud (joonised 8.3 - 8.5). Avastati heledamad alad, mida on enim viimistlemata tõmblukulindil. Järeldati, et see on tolm, mida on viimistlemata materjalil kõige rohkem. Peale viimistlemist pandi tõmblukulint koheselt gripp-kotti, seega viimistletud tõmblukulintidele pääses tolm raskemini ligi kui viimistlemata tõmblukulindile.



Joonis 8.3 Vasakul viimistlemata, keskel ettevõtte viimistletud, paremal ettevõtte viimistlusega laboris viimistletud tõmblukulindid suurendusega 250x



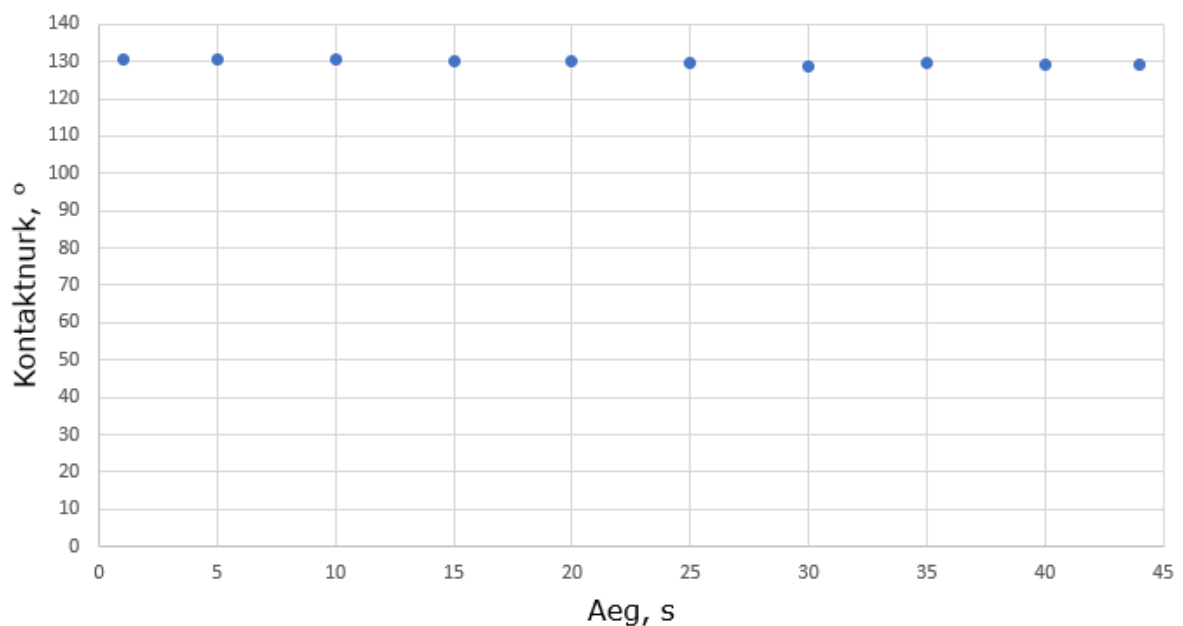
Joonis 8.4 Vasakul viimistlemata, keskel ettevõtte viimistletud, paremal ettevõtte viimistlusega laboris viimistletud tõmblukulindid suurendusega 1000x



Joonis 8.5 Vasakul viimistlemata, keskel ettevõtte viimistletud, paremal ettevõtte viimistlusega laboris viimistletud tõmblukulindid suurendusega 2500x

8.3 Viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk

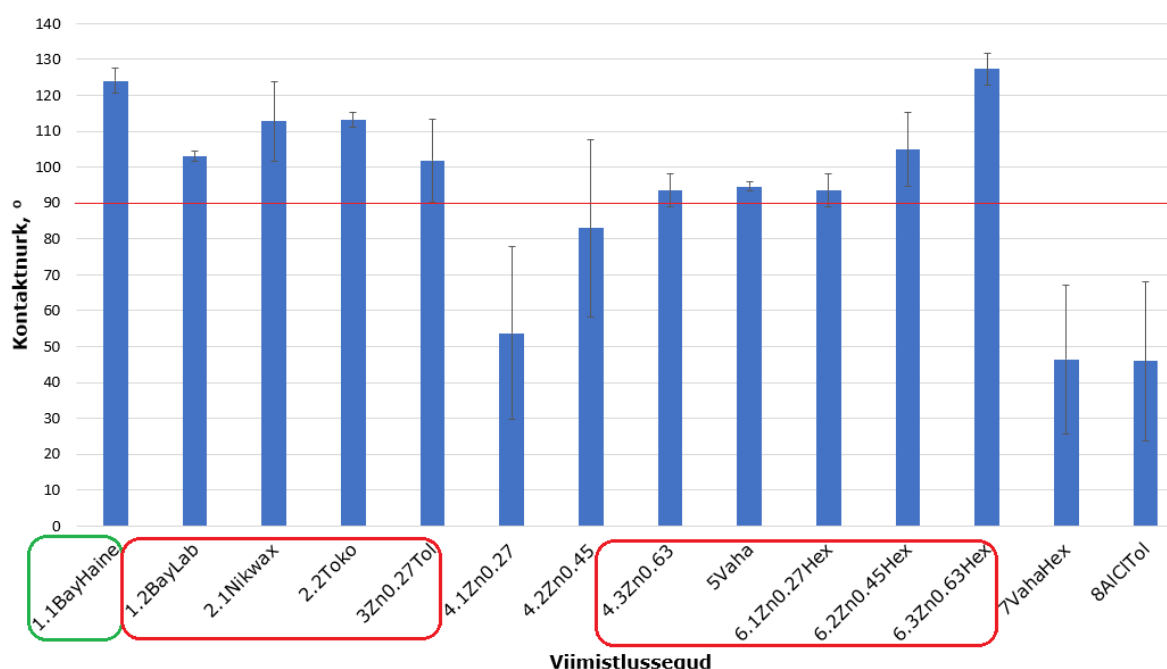
Viimistletud tõmblukulintidel mõõdeti vedeliku kontaktnurka, et seda võrrelda tõmblukulintidega kontaktnurkadega, millele on teostatud hõõrdekatsed, määratud veehülgavust ning lisaks ka pesukindlus. Joonisel 8.6 on 6.3Zn0.63Hex viimistlusseguga viimistletud tõmblukulindi kontaktnurga mõõtmise graafik. Joonisel on näha, et kontaktnurk püsis stabiilselt väga kõrge, järelkult muutis see viimistlussegu tõmblukulindi vetthülgavaks. Kontaktnurka mõõtes oli tõmblukulindil väga hästi näha destilleeritud veetilka, mis ei imunud tõmblukulinti sisse. Teiste viimistlussegudega viimistletud tõmblukulintide kontaktnurga mõõtmise tulemuste graafikud on toodud Lisas 2.



Joonis 8.6 Viimistlusseguga 6.3Zn0.63Hex viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk

Erinevate viimistlussegudega viimistletud tõmbelukulintide keskmised kontaktnurgad on leitavad joonisel 8.7. Võrdluseks on määratud ettevõtte Haine OÜ viimistletud tõmbelukulindi 1.1BayHaine (roheline kast ümber) omadusi, peale mida mõõdeti ka kontaktnurka. Punasest joonest üleval pool on tulemused, mille kontaktnurk on suurem kui 90 kraadi (punane kast ümber): 1.2BayLab, 2.1Nikwax, 2.2Toko, 3Zn0.27Tol, 4.3Zn0.63, 5Vaha, 6.1Zn0.27Hex, 6.2Zn0.45Hex, 6.3Zn0.63Hex, 8AICITol. Nende viimistlussegudega jätkatakse edasisi katseid, sest need muutsid polüestrist tõmbelukulindi vetthülgavaks.

Ebaõnnestusid viimistlussegud, mis andsid polüestrist tõmbelukulindile kontaktnurgaks väiksem kui 90 kraadi (punasest joonest allpool): 4.1Zn0.27, 4.2Zn0.45, 7VahaHex, 8AICITol, sest need viimistlussegud polüestrist tõmbelukulinti vetthülgavaks ei teinud.



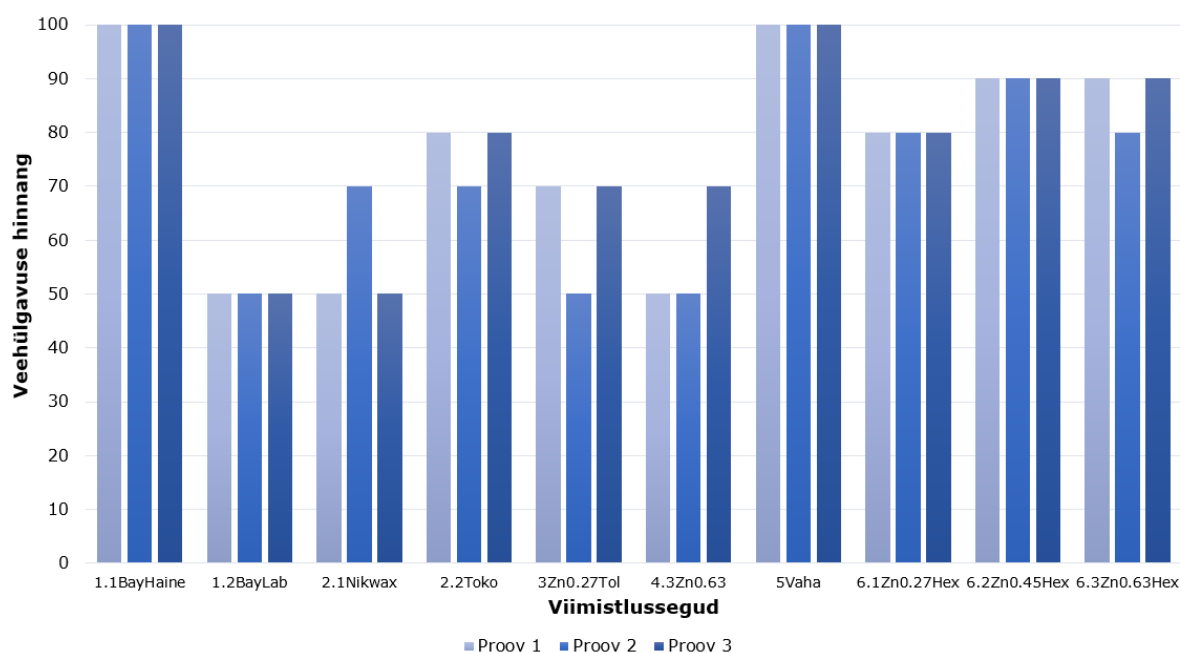
Joonis 8.7 Kontaktnurkade mõõtmised peale viimistlemist

8.4 Viimistletud tõmbelukulindi veehülgavuse määramine

Veehülgavuse hinnangud asuvad joonisel 8.8. Kõige vähem märgusid polüestrist tõmbelukulindid, mis olid viimistletud 1.1BayHaine ja 5Vaha viimistlussegudega, sest nende veehülgavuse hinnang oli 100. Hea tulemuse andsid tõmbelukulindid, mis olid

viimistletud viimistlussegudega 6.2Zn0.45Hex ja 6.3Zn0.63Hex, sest nende veehülgavuse hinnang oli 90, mis on väga lähedal 100-le.

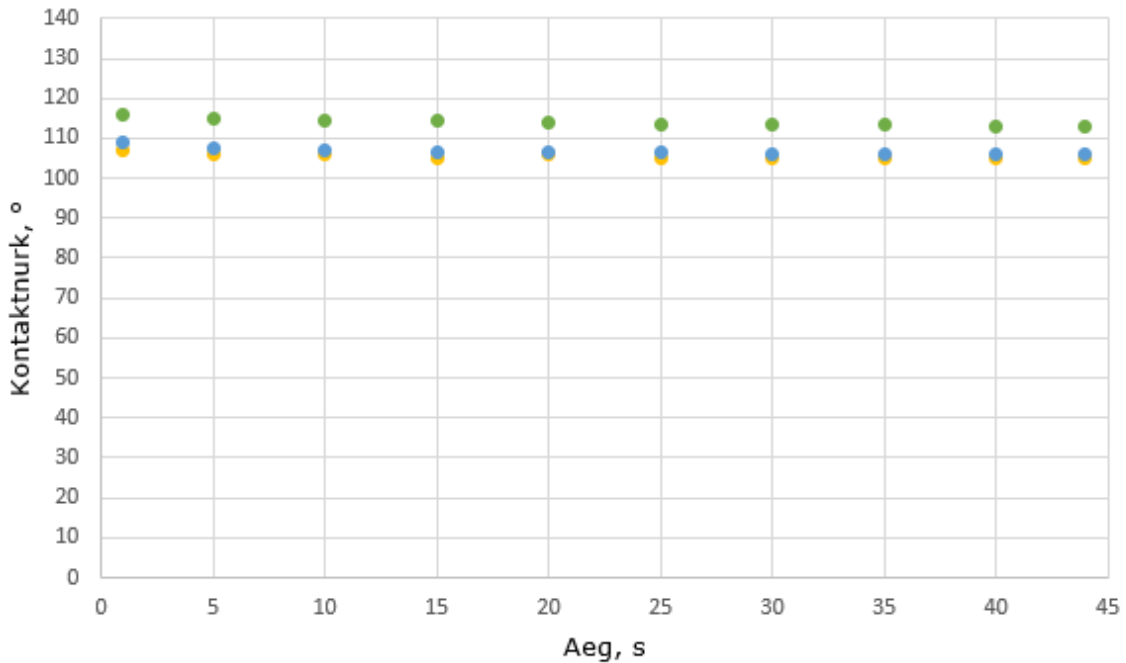
Kõige enim märgus polüestrist tõmblukulint, mis oli viimistletud 1.2BayLab viimistlusseguga. Eeldustest osutusid kehvemaks tõmblukulindid, mis olid kaetud Maktasport OÜ-st ja Veloplus OÜ-st soetatud viimistlustega, 2.1Nikwax ja 2.2Toko. Neid müüakse vetthülgava viimistlusena, seega oodati veehülgavuse hinnanguks 100, kuid 2.1Nikwaxi tulemus oli vaid 50 ja 2.2Toko tulemus 80.



Joonis 8.8 Veehülgavuse määramise hinnangud

8.5 Viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist

Kõige kõrgema ja stabiilsema kontaktnurga peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist andis viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulint (joonis 8.9). Joonisel on näha, et kontaktnurk püsis stabiilselt väga kõrge (110 kraadi lähedal), ehk oli suurem kui 90 kraadi, seega püsis tõmblukulint vetthülgav ka pärast hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist. Kontaktnurka mõõtes oli tõmblukulindil väga hästi näha destilleeritud vee tilka, mis ei imunud tõmblukulindi sisse. Teiste viimistlussegudega viimistletud tõmblukulintide kontaktnurga graafikud on toodud Lisas 3.



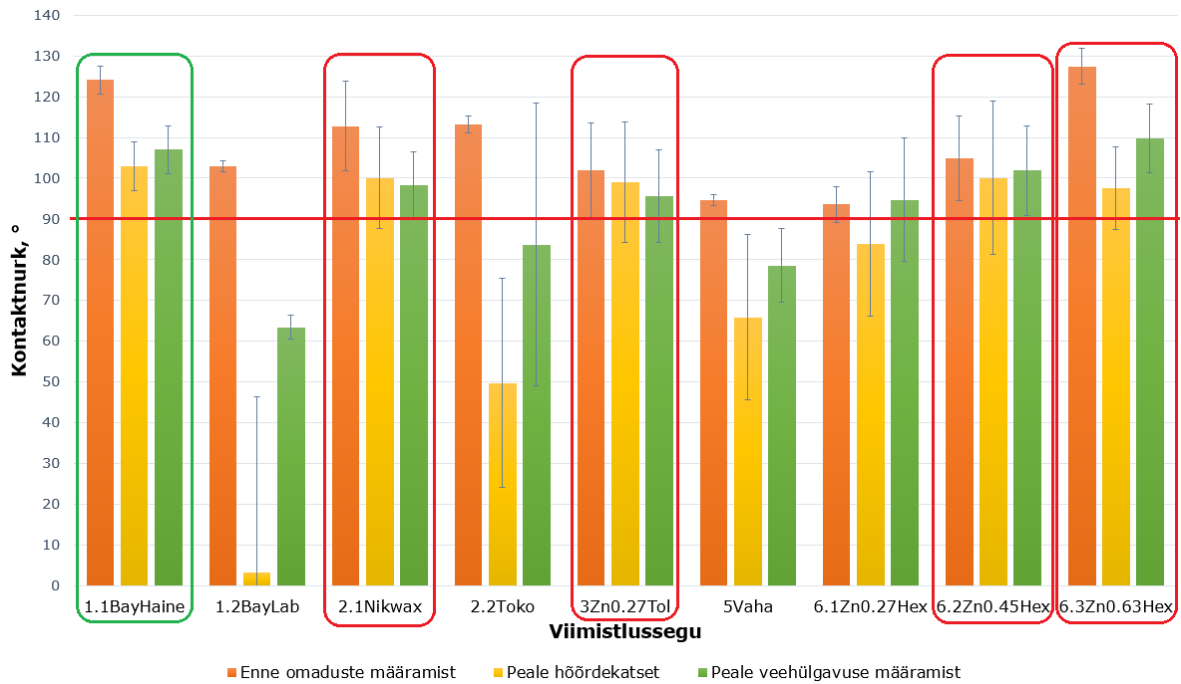
● Enne omaduste määramist ● Peale hõõrdekatsset ● Peale veehülgavuse määramist

Joonis 8.9 Viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist

Erinevate viimistlussegudega viimistletud tõmblukulintide keskmised kontaktnurgad enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist asuvad joonisel 8.10. Kõikide tõmblukulintide kontaktnurk langes peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist, mõnel rohkem, mõnel vähem. Võrdluseks on toodud ettevõtte Haine OÜ viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist, 1.1BayHaine (roheline kast ümber).

Tõmblukulandid, mis andsid kontaktnurgaks rohkem kui 90 kraadi (punasest joonest kõrgemal) kontaktnurgad, on vetthülgavad: 1.1BayHaine, 2.1Nikwax, 3Zn0.27Tol, 6.2Zn0.45Hex, 6.3Zn0.63Hex. Teiste viimistlussegudega kaetud tõmblukulintide kontaktnurk oli peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist alla 90 kraadi. Kõige halvema tulemuse andis 1.2BayLab viimistlusseguga viimistletud tõmblukulint, mille kontaktnurk peale hõõrdekatsset oli vaid 3 kraadi ja peale veehülgavuse määramist oli 63 kraadi.

Katsetulemuste põhjal valiti välja parim kaubandusest soetatud viimistlusvahend, 2.1Nikwax, ja parim laboris valmistatud viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex, millega jätkati edasisi katseid. Viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex valiti, kuna oli stabiilsem ja väiksema langusega peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist kui kõik teised laboris kokkusegatud viimistlussegud.



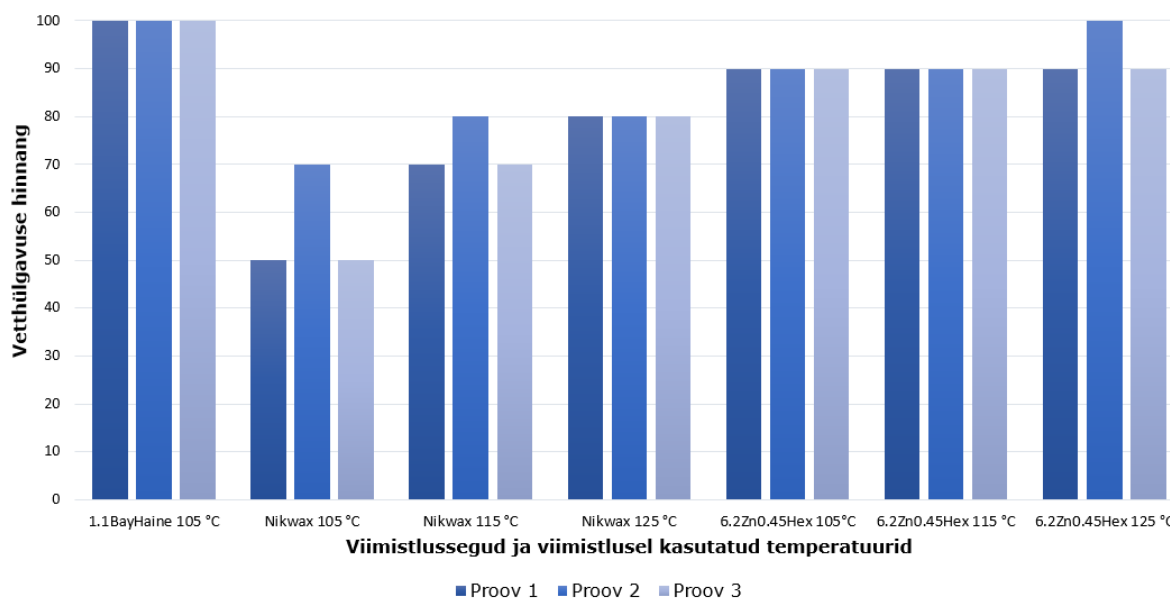
Joonis 8.10 Kontaktnurk peale hõõrdekatses ja veehülgavuse määramist

8.6 Tõmbelukulintide viimistlusparameetrite muutmine

Viimistlemise teostamisel muudeti laboriahju kuivatustemperatuure, milles tõmbelukulintidele viimistlust kuivatati 105 °C pealt 115 °C ja 125 °C peale.

8.6.1 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmbelukulindi veehülgavuse määramine

Veehülgavuse määramise hinnangud on toodud joonisel 8.11, millelt on näha, et suurendades ahjus olevat temperatuuri viimistluse kuivatamiseks, muutub ka 2.1Nikwax viimistluse puhul veehülgavuse hinnangu protsent suuremaks. Viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex puhul mõju kuivatustemperatuuri tõstmisel näha ei olnud, sest veehülgavuse hinnang püsis samal tasemel nii tõmbelukulindi puhul, millele teostati viimistlussegu kuivatamine 105 °C-ses ahjus, 115 °C-ses ahjus ja ka 125 °C-ses ahjus. Viimistlusseguga 1.1BayHaine ei andnud võrdset hinnangut mitte kumbki viimistlussegu.

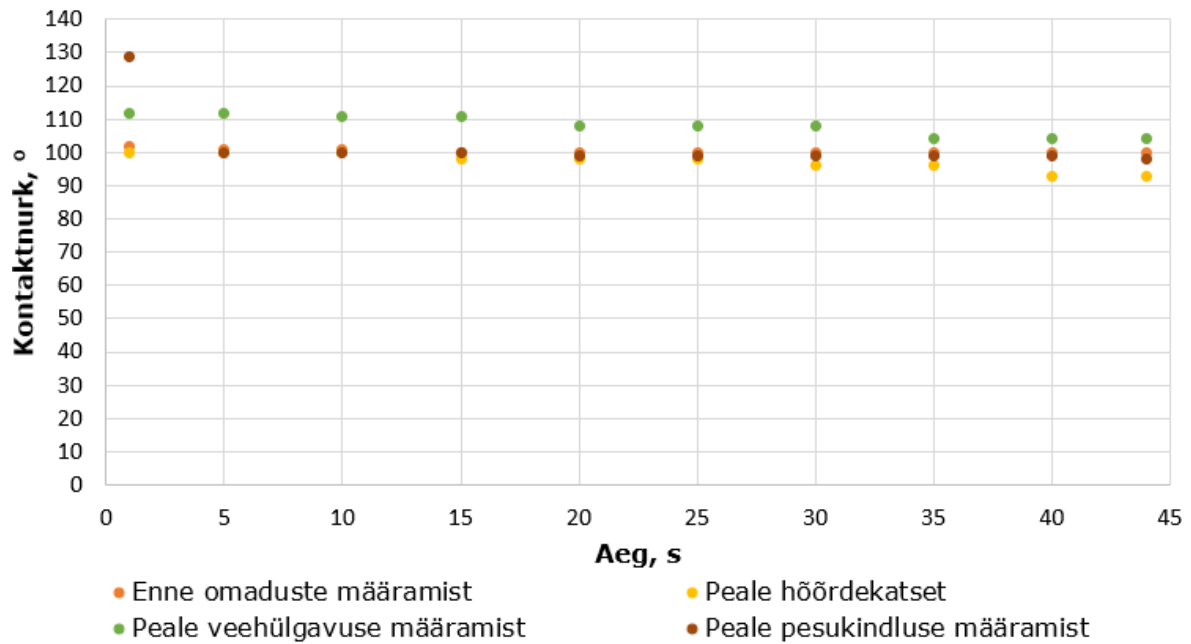


Joonis 8.11 Veehülgavuse määramise hinnangud tõmblukulintidel, mida viimistlemise ajal kuivatati 105 °C / 115 °C / 125 °C-ses ahjus

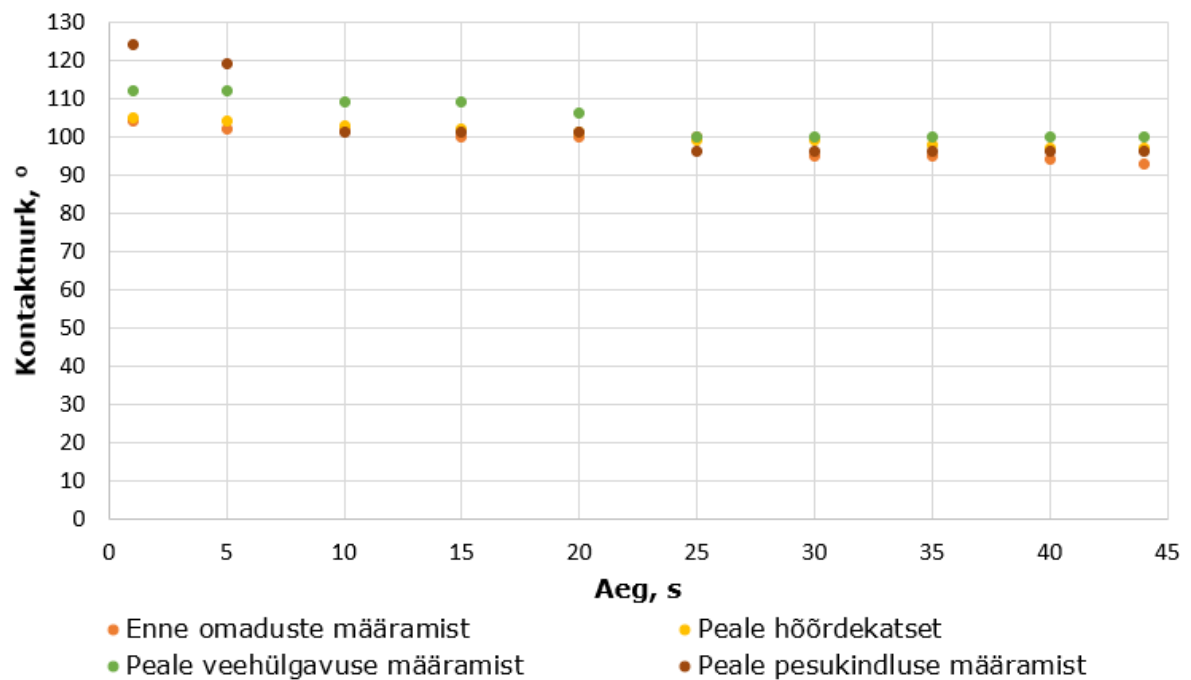
8.6.2 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ning pesukindluse määramist

Kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ning pesukindluse määramist oli parim viimistlussegul 6.2Zn0.45Hex, millega kaetud tõmblukulinti kuivatati 115 °C-ses ja 125 °C-ses ahjus (joonis 8.12 ja 8.13). Joonistel on toodud kõige paremate proovide tulemused, kui neist arvutada keskmised, siis on kontaktnurk enne hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist kõrgem kui peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist.

Peale pesukindluse määramist oli 1. sekundil joonisel 8.14 kontaktnurk 128 kraadi lähedal, kuid 5. sekundil langes 100 kraadi peale ja püsis seal stabiilselt lõpuni. Joonisel 8.15 on näha, et kontaktnurk peale pesukindluse määramist tegi suurema languse 10. sekundil, kuid edasi püsis jälle stabiilne. Peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist kontaktnurk hüppelist langust ei teinud, vaid püsis stabiilselt 90-110 kraadi juures. Viimistlusseguga 2.1Nikwax viimistletud tõmblukulintide, mida kuivatati 115 °C-ses ja 125 °C-ses ahjus, graafikud asuvad Lisas 4.



Joonis 8.12 Tõmblukulindi, mida peale 6.2Zn0.45Hex-iga viimistlemist kuivatati 115 °C-ses ahjus, kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, vetthülgavuse ning pesukindluse määramist



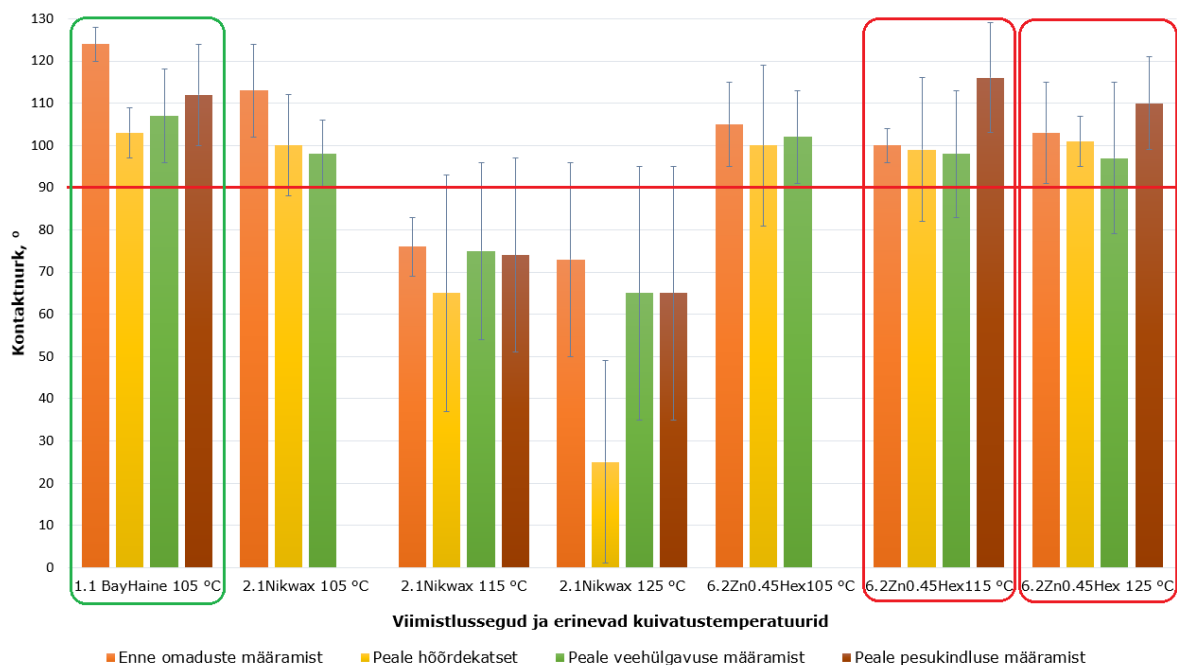
Joonis 8.13 Tõmblukulindi, mida peale 6.2Zn0.45Hex-iga viimistlemist kuivatati 125 °C-ses ahjus, kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist

Kuivatustemperatuuridega 105 °C, 115 °C ja 125 °C viimistletud tõmblukulintide keskmised kontaktnurgad enne ja peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ning pesukindluse määramist asuvad joonisel 8.14. Kõikide tõmblukulintide kontaktnurk langes peale

hõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist, mõnel rohkem, mõnel vähem. Võrdluseks on toodud ettevõtte Haine OÜ viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist, 1.1BayHaine (roheline kast ümber).

Tõmblukulintide kontaktnurgad, mis on punasest joonest üleval pool, $>90^\circ$, on vetthülgavad. Teiste viimistlussegudega kaetud tõmblukulindid peale hõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist enam vetthülgavad ei olnud. Laboris kokku segatud 6.2Zn0.45Hex viimistlussegu, millega kaetud tõmblukulinti kuivatati 115°C -es ja 125°C -es ahjus, andsid mõlemad väga hea tulemuse (punane ring ümber). Peale kõikide omaduste määramist on selle viimistlusseguga kaetud tõmblukulint endiselt vetthülgav. Pesukindluse määramise järgselt on kontaktnurk tõusnud, sest pesu käigus kasutati pesugeeli, mis on mõeldud vetthülgavatele kangastele, seega tõstab see veehülgavuse efekti.

Viimistluse 2.1Nikwax kontaktnurk muutus kuivatustemperatuuri tõstmisega paraku järjest väiksemaks, väiksem kui 90 kraadi. Peale hõrdekatsse teostamist langes kontaktnurk kõige rohkem. Selle viimistluse puhul ei tõstnud kontaktnurka tagasi kõrgemale ka pesukindluse määramise käigus kasutatav pesugeel.



Joonis 8.14 Kontaktnurk enne ja peale hõrdekatsset, vetthülgavuse ning pesukindluse määramist

9. JÄRELDUSED

Tõmbelukulindi kiulise koostise määramisel selgus, et lõimelõng on 92,6% tõenäosusega polüestrist ja koelõng on 92,8% tõenäosusega valmistatud polüestrist.

SEM-analüüsi käigus viimistlemata, ettevõttes ja laboris ettevõtte viimistlusega viimistletud tõmbelukulintide pinnastruktuurides ühtegi erinevust ei leitud, nähti küll heledamaid osasid, eriti viimistlemata tõmbelukulindil, kuid uuriti, et tegu on tolmu- ja mida elektronid heledamana valgustavad.

Viimistletud tõmbelukulintide kontaktnurga mõõtmistel selgus, et laboris suudeti viimistleda viimistlusseguga 6.3Zn0.63Hex tõmbelukulint, mille kontaktnurk oli ettevõtte viimistletud tõmbelukulindist 1.1BayHaine (124 kraadi) isegi kõrgem (127 kraadi), kuid veehülgavuse hinnangu järgi, oli parem siiski ettevõtte poolt viimistletud tõmbelukulint (mille tulemuseks oli 100). Viimistlusseguga 6.3Zn0.63Hex viimistletud tõmbelukulindi veehülgavuse hinnang oli 90, nagu ka 6.2Zn0.45Hex viimistlusseguga viimistletud tõmbelukulindil, mille kontaktnurk oli 104 kraadi. Ka viimistlussegud 3Zn0.27Tol, 4.3Zn0.63 ja 6.1Zn0.27Hex-i andsid tõmbelukulindile kontaktnurgaks natuke üle 90 kraadi, aga jällegi veehülgavuse hinnangu järgi olid nad kõik madalamad (50-80). Viimistlusseguga 5Vaha kaetud tõmbelukulindi kontaktnurk oli 95 kraadi, kuid selle veehülgavuse hinnang oli 100. Kaubandusest soetatud 2.1Nikwax-iga ja 2.2Toko-ga viimistletud tõmbelukulindid andsid mõlemad kontaktnurgaks 113 kraadi, tulemus on vetthülgav, kuid veehülgavuse hinnanguks saadi vaid 50 ja 80, kuigi neilt oodati veehülgavuse hinnanguks 100, sest antud viimistlusvahendeid müüakse vetthülgava viimistlusena. Neljateistkümnest viimistlusest andsid tõmbelukulindi kontaktnurgaks rohkem kui 90 kraadi lausa 10 viimistlussegu, millega jätkati edasisi katseid.

Ettevõttes Haine OÜ viimistletud tõmbelukulint 1.1BayHaine pidas nii hõõrdekatsesele kui ka veehülgavuse määramisele väga hästi vastu, kontaktnurk küll langes, aga oli ka peale hõõrdekatsese ja veehülgavuse määramist suurem kui 100 kraadi. Peale hõõrdekatsese ja veehülgavuse määramist mõõdetud kontaktnurgad näitasid, et laboris teostatud viimistlemise meetodid ei olnud samad nagu ettevõttes Haine OÜ, sest laboris sama kemikaaliga viimistledes oli polüestrist tõmbelukulindi 1.2BayLab kontaktnurk 103 kraadi, 1.1BayHainel oli 124 kraadi, veehülgavuse efekt oli 1.2BayLab tõmbelukulindil poole nõrgem (50) kui ettevõttes Haine OÜ viimistletud tõmbelukulindil 1.1BayHaine (100). Kontaktnurk 1.1BayHaine tõmbelukulindil peale veehülgamist oli 107 kraadi, aga 1.2BayLab tõmbelukulindil vaid 63 kraadi. Peale hõõrdekatsese oli 1.1BayHaine tõmbelukulindi kontaktnurk 103 kraadi, kuid 1.2BayLab tõmbelukulindil vaid 3 kraadi.

Kaubandusest soetatud viimistlusega 2.1Nikwax viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk püsis üle 90 kraadi ka peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist, kuid 2.2Toko viimistlusseguga viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk langes alla 90 kraadi. Järelikult viimistlust 2.2Toko kasutades peab seda väga tihti kangale uuesti peale kandma, et veehülgavusefekti taas tõsta.

Laboris kokkusegatud viimistlusseguga 3Zn0.27Tol kaetud tõmblukulindi kontaktnurgad enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist (96–102 kraadi) olid väiksemad kui tõmblukulintidel, mis olid kaetud viimistlussegudega 6.2Zn0.45Hex (100–105 kraadi) ja 6.3Zn0.63Hex (98–127 kraadi). Viimistlusseguga 6.1Zn0.27Hex kaetud tõmblukulindi kontaktnurk langes peale hõõrdekatsset alla 90 kraadi (84 kraadi), kuid peale veehülgavuse määramist püsis kontaktnurk üle 90 kraadi (95 kraadi). Viimistlusseguga 5Vaha kaetud tõmblukulindi kontaktnurk langes peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist kõvasti alla 90 kraadi (66 kraadi ja 79 kraadi). Järelikult hõõrdumise ja vee pihustamisega kulub vaha polüestrist tõmblukulindilt maha. Viimistlussegudega 6.2Zn0.45Hex ja 6.3Zn0.63Hex viimistletud tõmblukulindid andsid kõrged kontaktnurgad (98–127 kraadi), kuid 6.2Zn0.45Hex viimistlusseguga kaetud tõmblukulintide kontaktnurgad olid stabiilsemad ja väiksema langusega (100–105 kraadi) kui 6.3Zn0.63Hex viimistlusseguga kaetud tõmblukulintide kontaktnurgad (98–127 kraadi).

9.1 Tõmblukulintide omadused peale viimistlusparameetrite muutmist

Veehülgavuse hinnangute ja kontaktnurga mõõtmiste põhjal saab järeldada, et viimistlusega 2.1Nikwax viimistletud tõmblukulindi veehülgavuse hinnang tõusis (50-lt 80-le) viimistluse käigus kuivatustemperatuuri tõstmisega, kuid kontaktnurk nii enne kui ka peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist langes. Viimistletud tõmblukulinti 105 °C-ses ahjus kuivatades andis 2.1Nikwax kontaktnurgaks 113 kraadi, kuid viimistletud tõmblukulinti 115 °C-ses ja 125 °C-ses kuivatades, saadi kontaktnurgaks 76 kraadi ja 73 kraadi.

Viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulindi veehülgavuse hinnang ja kontaktnurk peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist püsis viimistluse kuivatustemperatuuride tõstmisega pigem samal tasemel. Viimistletud tõmblukulinti 105 °C-ses, 115 °C-ses ja 125 °C-ses ahjus kuivatades andsid

tõmblukulindid veehülgavuse hinnaks 90. Viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulint, mida kuivatati 105 °C-ses ahjus andis kontaktnurgaks 105 kraadi, peale hõõrdekatses 100 kraadi ja veehülgavuse määramist 102 kraadi. Peale selle viimistlusseguga kaetud tõmblukulindi 115 °C-ses ja 125 °C-ses ahjus kuivatamist, andis tõmblukulint kontaktnurgaks 100 ja 103 kraadi, peale hõõrdekatses 99 ja 101 kraadi, peale veehülgavuse määramist 98 ja 97 kraadi ning peale pesukindluse määramist 116 ja 110 kraadi. Pesukindlus tõstis kontaktnurka, kuna pesugeelina kasutati spordipesugeeli, mis on mõeldud vetthülgavatele kangastele, nende veehülgavuse parendamiseks.

Alternatiivina ettevõtte Haine OÜ kemikaalile Baygard BCS sobiks katsetatud viimistlussegude põhjal ainult laboris kokkusegatud 6.2Zn0.45Hex viimistlussegu, mille viimistlemise kuivatustemperatuur on 105 °C - 125 °C. Kontaktnurk enne hõõrdekatses, veehülgavuse ja pesukindluse määramist on küll madalam kui ettevõtte Haine OÜ viimistletud tõmblukulindil, kuid peale hõõrdekatses, veehülgavuse ja pesukindluse määramist on need võrdsed ja üle 90 kraadi.

KOKKUVÕTE

Vetthülgavaid tekstiiltooteid kasutatakse aina rohkem, mistõttu on nende toodete ohutus inimkonnale ülioluline. Veehülgavus saavutatakse perfluoritud ühendeid sisaldavate viimistlustega, sest need on kõige vastupidavamad ja tõhusamad, kuid need ühendid on keskkonnale kahjulikud. Perfluoritud ühendid ei lagune looduses ja inimese organismi sattudes tekitavad need mutageenseid ja kantserogeenseid haiguseid.

Enamus vetthülgavad viimistlussegud sisaldavad perfluoritud ühendeid, samuti ka ettevõttes Haine OÜ kasutatav kemikaal, Baygard BCS, millega ettevõtte polüestrist tõmblukulindile vetthülgavat viimistlust teostab. Perfluoritud ühendid on keskkonnale väga kahjulikud ja seetõttu soovib ettevõtte üle minna perfluoritud ühendite vabale vetthülgavale viimistlusele. Käesolevas bakalaureusetöös uuritakse perfluoritud ühendite vabasid vetthülgavate viimistluste alternatiive perfluoritud ühendeid sisaldavale kemikaalile Baygard BCS. Katsetati kahte kaubanduses saadaolevat viimistlussegu ja kümnet ülikooli laboris kokkusegatud viimistlussegu.

Polüestrist tõmblukulintidele teostati kaksteist vetthülgavat viimistlust, mis ei sisaldanud perfluoritud ühendeid. Hiljem mõõdeti viimistletud tõmblukulintide kontaktnurki enne ja peale omaduste määramist ning võrreldi neid ettevõtte Haine OÜ viimistletud tõmblukulindiga. Käesoleva uurimuse põhjal osutus parimaks perfluoritud ühendite vabaks vetthülgavaks viimistluseks laboris kokkusegatud viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex (koostis: parafiin vaha 0,63 g, Zn stearaat 0,45 g, trietanoolamiin 0,144 g, hekseen 10 ml), mida viimistlemise käigus kuivatati 105 °C-ses, 115 °C-ses ja 125 °C-ses ahjus. Selle viimistlusseguga viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk oli ka peale hõõrdekatsset, veehülgavuse ja pesukindluse määramist üle 90 kraadi, seega viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulint püsis vetthülgav ka peale hõõrdekatsset, veehülgamise ja pesukindluse määramist, sest kui kontaktnurk on suurem kui 90 kraadi, siis on pind vetthülgav. Viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex andis tõmblukulindile peale omaduste määramist kontaktnurgaks 97–110 kraadi, ettevõtte Haine OÜ tõmblukulindi kontaktnurgad olid peale omaduste määramist 103–113 kraadi.

Kaubandusest soetatud viimistlusvahendid 2.1Nikwax ja 2.2Toko käesoleva uurimuse omaduste määramise katseid ei läbinud. Kõik kontaktnurgad langesid lõpuks alla 90 kraadi. Katsetuste põhjal järeldati, et nende viimistlustega kaetud tõmblukulinte ahjus ei kuivatata ja selline kuumus viimistluse püsivusele ja vastupidavusele hästi ei mõju. Vaja oleks katsetada kuidas toimivad need viimistlused teise meetodiga peale kandes:

viimistlust peale piserdades, mitte rullides ja ahjus mitte kuivatades, vaid toatemperatuuril kuivades.

Käesoleva bakalaureusetöö teostatud katsete põhjal sobib ettevõtte Haine OÜ kemikaali Baygard BCS perfluoritud ühendite vabaks alternatiiviks viimistlussegu 6.2Zn0.45Hex. Edasiste katsetuste raames tuleks antud viimistlussegu katsetada ka ettevõttes Haine OÜ, kasutades infrapuna- ja konvektsioonahju. Seejärel määrata selle tõmbelukulindi omadused ja otsustada kas see viimistlussegu sobib alternatiiviks perfluoritud ühendeid sisaldavatele viimistlussegudele. Lisaks võiks hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramist korrata mitmeid kordi, mõõtes vahepeal kontaktnurka, et saada teada kui palju saab tõmbelukulinti hõõruda, sellele vett peale pihustada ja seda pesta, et tõmbelukulint endiselt vetthülgav püsiks, ehk kontaktnurk oleks suurem kui 90 kraadi.

10. SUMMARY

Water-repellent textile products are used more and more, which is why the safety of these products is crucial for mankind. Water repellency is achieved with finishes containing perfluorinated chemicals because they are the most durable and effective, but these compounds are harmful to the environment. Perfluorinated chemicals do not break down in nature, and when they enter the human body, they cause mutagenic and carcinogenic diseases.

Most water-repellent finishing compounds contain perfluorinated chemicals, as well as the chemical used by the company Haine OÜ, Baygard BCS, with which the company applies a water-repellent finish to polyester zipper tape. Perfluorinated chemicals are very harmful to the environment and therefore the company wants to switch to a perfluorinated chemical free water-repellent finish. This bachelor's thesis examines perfluorinated chemical-free water repellent finish alternatives to the perfluorinated chemical Baygard BCS. Two commercially available finishing compounds and ten finishing compounds mixed in a university laboratory were tested.

Polyester zipper tapes were given twelve water-repellent finishes that did not contain perfluorinated chemicals. Later, the contact angles of the finished zipper tapes were measured before and after the properties were determined and compared with the finished zipper tape of the company Haine OÜ. Based on this study, the best free water-repellent finish of perfluorinated chemicals was the laboratory-mixed finishing mixture 6.2Zn0.45Hex (composition: paraffin wax 0.63 g, Zn stearate 0.45 g, triethanolamine 0.144 g, hexane 10 ml), which during finishing was dried in 105 °C, 115 °C and 125 °C oven. The contact angle of the zipper tape finished with this finishing compound was over 90 degrees even after the friction test, determination of water repellency and washing resistance, so the zipper tape finished with the finishing compound 6.2Zn0.45Hex remained water repellent even after the friction test, determination of water repellency and washing resistance, because if the contact angle is greater than 90 degrees, then the surface is water repellent. . Finishing mixture 6.2Zn0.45Hex gave the zipper tape a contact angle of 97-110 degrees after determining the properties, the contact angles of the Haine OÜ zipper tape were 103-113 degrees after determining the properties.

The commercial finishes 2.1Nikwax and 2.2Toko did not pass the characterization tests of this study. All contact angles eventually fell below 90 degrees. Based on the tests, it was concluded that the zipper tapes covered with these finishes are not dried in the

oven, and such heat does not have a good effect on the permanence and durability of the finish. It would be necessary to test how these finishes work by applying another method: spraying the finish, not rolling it and not drying it in the oven, but drying it at room temperature.

Based on the tests performed in this bachelor's thesis, the finishing mixture 6.2Zn0.45Hex is suitable as a free alternative to the perfluorinated chemicals of the chemical Baygard BCS of Haine OÜ. As part of further tests, this finishing mixture should also be tested at the company Haine OÜ, using infrared and convection ovens. Then the properties of this zipper tape should be determined and decided if this finishing compound is suitable as an alternative to finishing compounds containing perfluorinated chemicals. In addition, the friction test, determination of water repellency and washing resistance could be repeated several times, measuring the contact angle in the meantime, in order to find out how much the zipper tape can be rubbed, water sprayed on it and washed, so that the zipper tape remains water-repellent, i.e. the contact angle would be greater than 90 degrees.

11. KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] B. F. Smith, *Textiles in perspective*, Prentice Hall, 1982.
- [2] A. K. R. Choudhury, *Principles of Textile Finishing*, United Kingdom: Woodhead, 2017.
- [3] D. Tuulik, Tallinna Tehnikakõrgkool, 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <https://eprints.tktk.ee/id/eprint/264/2/oo1/index.html>.
- [4] M. I. Kiron, „Textile Finishing Process | Mechanical and Chemical Finishes in Textiles,” *Textile Learner*, 05 02 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://textilelearner.net/textile-finishing-process/>.
- [5] „Types of Chemical Finishing on Fabric,” *Fashinza*, 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://fashinza.com/textile/fabric/types-of-chemical-finishing-on-fabric/>.
- [6] A. Viikna, *Tekstiili Keemia III*, Tallinn: TTÜ Kirjastus, 2005.
- [7] R. Senthil Kumar, S. Sundaresan, „6 - Mechanical finishing techniques for technical textiles,” %1 *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Woodhead Publishing, 2013, pp. 135-153.
- [8] D. Sniderman, „Using Liquid Finishes to Create Nanofabrics,” *Asme*, 08 12 2011. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.asme.org/topics-resources/content/using-liquid-finishes-to-create-nanofabrics>.
- [9] P. Goswami, „Finish, Textile,” %1 *Encyclopedia of Color Science and Technology*, Springer Verlag, 2014, p. 10.
- [10] Mateusz Kowalski, Renata Salerno-Kochan, Irena Kaminska, Małgorzata Cieslak, „Quality and Quantity Assessment of the Water Repellent,” *Materials*, 2022.
- [11] A. K. R. Choudhury, *Principles of Textile Finishing*, Woodhead Publishing, 2017.
- [12] M. I. Kiron, „Water Repellent Finishes for Textiles | Mechanism of Water Repellency,” *Textile Learner*, 20 08 2013. [Võrgumaterjal]. Available: <https://textilelearner.net/water-repellent-finishes-for-textiles/>.
- [13] H.M. Fahmy, H.M.Y. Okda, M.H. El-Rafie, A.G. Hassabo, M.A. Youssef, „Synthesis and Application of New Silicone Based Water Repellents,” *Egyptian Journal of Chemistry*, kd. 65, pp. 499-507, 2022.
- [14] „Water-repellent fabric,” *Encyclopedia Britannica*, 28 11 2011. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.britannica.com/topic/water-repellent-fabric>.
- [15] Jing Fu, Fuchao Yang, Guopeng Chen, Guofeng Zhang, Can Huang, Zhiguang Guo, „A facile coating with water-repellent and flameretardant properties on cotton fabric,” *NJC*, 2019.
- [16] Majid Montazer, Tina Harifi, „Water-repellent textile nanofinishes,” %1 *Nanofinishing of Textile Materials*, 2018, pp. 183-195.
- [17] K. L. Mittal, Thomas Banners, *Textile Finishing Recent Developments and Future Trends*, Beverly: Scrivener, 2017.
- [18] Rabia Sharif, Muhammad Mohsin, Haji Ghulam Qutab, Faisal Saleem, Saira Bano, Rizwan Nasir, Ahtesham Wahlah, „Durable water and oil repellents along with green chemistries: an overview,” *Chemical Papers*, 2023.
- [19] „Caimi,” 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.caimi.net/wp-content/uploads/2019/01/SPRAY-TEST-ENG.pdf>.
- [20] P. Montalto, „The Resurgence Of Water Repellency Testing,” *Textile World*, 17 02 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.textileworld.com/textile-world/features/2022/02/the-resurgence-of-water-repellency-testing/>.
- [21] J. Heal, „Spray Rating Tester,” *James Heal*, 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.jamesheal.com/instrument/spray-rating-tester>.

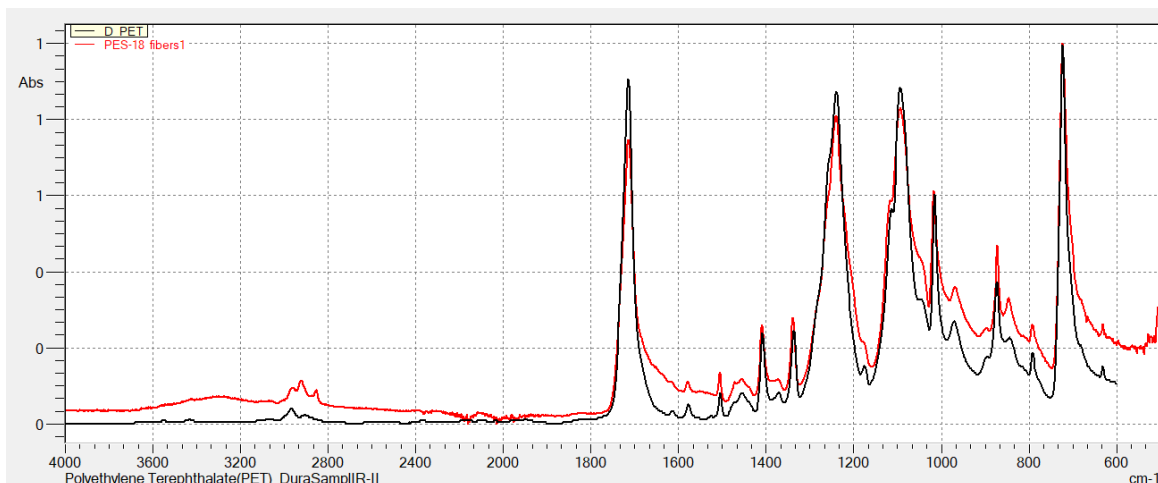
- [22] J. Heal, „[Essentials] Martindale - What it does and how it works,” James Heal, 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.jamesheal.com/essentials-martindale-what-it-does-and-how-it-works>.
- [23] A. f. C. Textiles, „Abrasion Resistance: Considerations for Textile Specifiers,” Fort Worth, 2011.
- [24] „Crockmeter,” Neurtek, 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.neurtek.com/en/coating-test-equipment/taber-abrasion/crockmeter>.
- [25] „Crockmeter/Rubbing Fastness Tester,” SDL Atlas, 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://sdlatlas.com/products/crockmeterrubbing-fastness-tester>.
- [26] D. Ray, „Garment Testing - Home Laundering Methods,” Online Clothing Study, 30 01 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.onlineclothingstudy.com/2020/01/garment-testing-home-laundering-methods.html>.
- [27] B. Mahltig, H. Böttcher, „Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 05 2003.
- [28] Von Moody, Howard L. Needles, „16 - Stain Blockers and Fluorochemicals,” %1 *Tufted Carpet*, William Andrew, 2004, pp. 177-191.
- [29] „The Centers for Disease Control and Prevention,” 11 2009. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.cdc.gov/biomonitoring/pdf/pfcs_factsheet.pdf.
- [30] „Pentafluorophenol,” PubChem, 13 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/13041>.
- [31] Geneva, „Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty,” Stockholm Convention, 08 05 2009. [Võrgumaterjal]. Available: <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva8May2009/tabid/542/language/en-US/Default.aspx>.
- [32] M. D. o. Health, „PFOS and Groundwater,” 04 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/pfosinfo.pdf>.
- [33] „Perfluorooctanesulfonic acid,” PubChem, 13 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorooctanesulfonic-acid>.
- [34] D. M. Lemal, *Perspective on Fluorocarbon Chemistry*, American Chemical Society, 2004.
- [35] „Perfluorooctanoic Acid (PFOA),” Centers for Disease, 07 04 2017. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.cdc.gov/biomonitoring/PFOA_FactSheet.html.
- [36] D. De Smet, D. Weydts, M. Vanneste, „Sustainable Apparel,” %1 *Environmentally friendly fabric finishes*, Woodhead Publishing, 2015, pp. 3-33.
- [37] „Perfluorooctanoic acid,” PubChem, 13 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Perfluorooctanoic-acid>.
- [38] „Toxic Textiles: The chemicals in our clothing,” Earth Day, 04 11 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.earthday.org/toxic-textiles-the-chemicals-in-our-clothing/>.
- [39] Hermann Fromme, Sheryl A. Tittlemier, Wolfgang Völkel, Michael Wilhelm, Dorothee Twardella, „Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries,” *Hygiene and Environmental Health*, pp. 239-270, 2009.
- [40] „Tööelu,” Tööinspektsioon, 01 12 2022. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.tooelu.ee/et/130/kantserogeenid-ja-mutageenid>.

- [41] M. DesMarais, „DWR (Durable Water Repellent) Coatings, Ratings & Applications,“ Hiking and Fishing, 28 02 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://hikingandfishing.com/dwr-durable-water-repellent/>.
- [42] „Oeko Tex,“ 10 01 2023. [Võrgumaterjal]. Available: https://www.oeko-tex.com/importedmedia/downloadfiles/OTS100StandardSubDocumentAnnex4and5_01.2023_en_de.pdf.
- [43] Boris Mahltig, Torsten Textor, Nanosols and textiles, 2008.
- [44] Boris Mahltig, Helfried Haufe, Horst Böttcher, „Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings,“ *Materials Chemistry*, nr 41, 2005.
- [45] A. K. Sen, Coated Textiles, 2007.
- [46] M. H. ABO-SHOSHA, Z. H. EL-HILW, A. A. Aly, A. Amr, „Paraffin Wax Emulsion as Water,“ *INDUSTRIAL TEXTILES*, kd. 37, nr 4, pp. 316-325, 2008.
- [47] E. Menezes, „C6 Water Repellent,“ 07 05 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://textilevaluechain.in/news-insights/c6-water-repellent-mr-edward-menezes-director-rossari-biotech-ltd/>.
- [48] Rudolf Karelson, Valve Kullus (Põlma), Erich Raiet, Mai Tiits, Tiia Valdre, Leidi Veskis, Margit Langemets, Mai Tiits, Tiia Valdre, Leidi Veskis, Ülle Viks, Piret Voll, Eesti keele, Tallinn: Eesti Keele Instituudi sõnastikusüsteem, 2009.
- [49] „Vaha, vaha...,“ Valgusevabrik, 09 04 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.valgusevabrik.ee/vaha-vaha/>.
- [50] „Aluminium salts,“ L'Oreal Gropue, 18 04 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://inside-our-products.loreal.com/ingredients/aluminum-salts>.
- [51] David J. Anneken, Sabine Both, Ralf Christoph, Georg Fieg, Udo Steinberner, Alfred Westfechtel, „Fatty Acids,“ %1 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
- [52] Rabia Sharif, Muhammad Mohsin, Naveed Ramzan, Syed Waqas Ahmad, Haji Ghulam Qutab, „Synthesis and Application of Fluorine-free Environment-friendly Stearic Acid-based Oil and Water Repellent for Cotton Fabric,“ *Journal of Natural Fibers*, kd. 19, nr 5, pp. 1632-1647, 2020.
- [53] „Zinc stearate W. S,“ PubChem, 18 04 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Zinc-stearate-W.-S>.
- [54] „Trietanolamiin (CAS 102-71-6),“ Master Chem, [Võrgumaterjal]. Available: <https://masterchem.ee/toode/trietanolamiin/>.
- [55] W. B. Blumenthal, „Zirconium Compounds in WaterRepellents for Fabrics,“ 1950. [Võrgumaterjal]. Available: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50484a024?casa_token=Pm0awvwwlAcAAAAA:Md3PcUpbediGrdmnBQVoRSwO6efGXDYIFL_X_IEvHFh1ayWy0um6Qq1p qG3HvxBYfk_KysFZpyyh9JA.
- [56] Oussama Azmami, Laila Sajid, Aicha Boukhriss, Sanaa Majid, Zakia El Ahmadi, Abbès Benayada, Said Gmouh, „Sol-gel and polyurethane based flame retardant and water repellent coating for Palm/PES nonwovens composite,“ *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, pp. 92-105, 2020.
- [57] H. Z. Özek, „7 - Silicone-based water repellents,“ %1 *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, Türgi, 2018, pp. 153-189.
- [58] „Haine,“ Haine OÜ, 16 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://haine.ee/et>.
- [59] Margit Langemets, Mai Tiits, Tiia Valdre, Leidi Veskis, Ülle Viks, Piret Voll, Eesti keele seletav sõnaraamat, Tallinn: Eesti Keele Instituudi sõnastikusüsteem, 2009.
- [60] „Infrared Heating and Drying for Textiles,“ Kerone, 28 12 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <http://kerone.com/blog/infrared-heating-and-drying-for-textiles/>.
- [61] „Konvektsioon,“ Wikipedia, 16 02 2021. [Võrgumaterjal]. Available: <https://et.wikipedia.org/wiki/Konvektsioon>.

- [62] T. Chemicals, „Baygard BCS,“ [Võrgumaterjal]. Available: https://www.spot.com.tr/uploads/1/4/4/6/14462940/baygard_bcs_handout_2018.pdf.
- [63] T. Chemicals, „Safety data sheet according to 1907/2006/EC, Article 31,“ nr Trade name: Baygard BCS 01, 2019.
- [64] A. Patterson, „EU likely to ban C6-based textile coatings,“ *Eco Textile*, 30 03 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.ecotextile.com/2020033025889/dyes-chemicals-news/eu-likely-to-ban-c6-based-textile-coatings.html>.
- [65] „Microscope Mikroskop BioBlue, BB.4263, bino, DIN, semiplan, 40x-600x, 10x/18, NeoLED, 1W,“ *Optics Pro*, 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.optics-pro.com/bright-field-microscopes/euromex-microscope-mikroskop-bioblue-bb-4263-bino-din-semiplan-40x-600x-10x-18-neoled-1w/p,69371>.
- [66] „FTIR-analüüs,“ EuroLab, 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.labaratuar.com/et/testler/cevresel/ftir-analizi/>.
- [67] Abo-Shosha, M. H., „Paraffin Wax Emulsion as Water Repellent for Cotton/Polyester Blended Fabric,“ *Journal of Industrial Textiles*, 2008.
- [68] „SNOL 60/300LFN 300°C Laboratory Oven,“ TMS Webshop, 26 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.tmswebshop.co.uk/buy/snol-60-300lfn-laboratory-oven-fcesnol60-300lfn.html>.
- [69] „n-HEXANE,“ PubChem, 13 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/n-HEXANE>.
- [70] „Toluene,“ PubChem, 13 05 2023. [Võrgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140>.
- [71] „EVS-EN ISO 4920:2012 Textile fabrics - Determination of resistance to surface wetting (spray test) (ISO 4920:2012),“ 03 10 2012. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.evs.ee/et/evs-en-iso-4920-2012>.
- [72] „Contact angle measurement,“ Sirris, 2019. [Võrgumaterjal]. Available: <https://testlabs.sirris.be/tests/contact-angle-measurement/>.

LISAD

LISA 1 FTIR-analüüsi tulemused

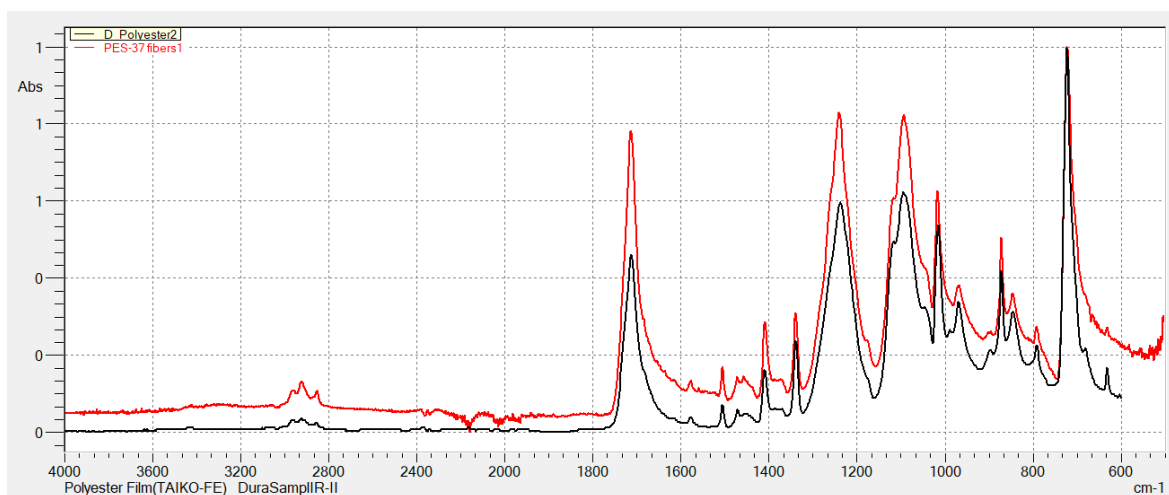


Joonis L1.1 Polüestrist lõng, joontihedusega 18,5 tex, FTIR-analüüs

Tabel L1.1 Polüestrist lõng, joontihedusega 18,5 tex, FTIR-analüüs

Score	Library	Name	Comment
942	79 - ATR-Polymer2	D_PET	Polyethylene Terephthalate(PET) DuraSamplIR-II
926	48 - ATR-Polymer2	D_Polyester2	Polyester Film(TAIKO-FE) DuraSamplIR-II
923	50 - ATR-Polymer2	D_Polyester4	Polyester Film(TOYOBO ESTER FILM & ESPET FILM) DuraSamplIR-II
910	49 - ATR-Polymer2	D_Polyester3	Polyester Film(SEKISUI ESTINA P320- P321) DuraSamplIR-II
910	125 - ATR- Polymer2	D_PET2	Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) DuraSamplIR-II
899	41 - IRs Polymer2	PET	,o,d,s, Poly(ethylene terephthalate) ATR/DIAMOND ATRcorrected
885	86 - ATR-Polymer2	D_PBT	Polybutylene Terephthalate(PBT) DuraSamplIR-II
847	87 - IRs Polymer2	PBT	PBT, Poly(butylene terephthalate) ATR/DIAMOND ATRcorrected
826	49 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(SEKISUI ESTINA P320- P321) Transmission(Microscope)
825	47 - ATR-Polymer2	D_Polyester1	Polyester Elastomer DuraSamplIR-II
804	50 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(TOYOBO ESTER FILM & ESPET FILM) Transmission(Microscope)
788	74 - ATR-Polymer2	D_PAR	Polyarylate(PAR) DuraSamplIR-II
782	79 - T-Polymer2	PET	Polyethylene Terephthalate(PET) Transmission(Microscope)
779	28 - ATR-Organic2	D_TerephthalicAcid- DimethylEster	TerephthalicAcid Dimethyl Ester DuraSamplIR
770	32 - IRs Polymer2	PA	Polyarylate ATR/diamond ATRcorrected
764	48 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(TAIKO-FE) Transmission(Microscope)

Score	Library	Name	Comment
761	86 - T-Polymer2	PBT	Polybutylene Terephthalate(PBT) Transmission(Microscope)
760	144 - ATR-Polymer2	D_Polydiallyl_Iso-phthalate	Poly(Diallyl Isophthalate) DuraSamplIR-II
748	188 - ATR-Polymer2	D_PVC with Tere-phthalicEster	Polyvinylchloride with BIS(2-Ethylhexyl)Terephthalate DuraSamplIR
733	138 - T-Polymer2	T_Polydiallyl_Iso-phthalate	Poly(Diallyl Isophthalate) Transmission(Microscope)



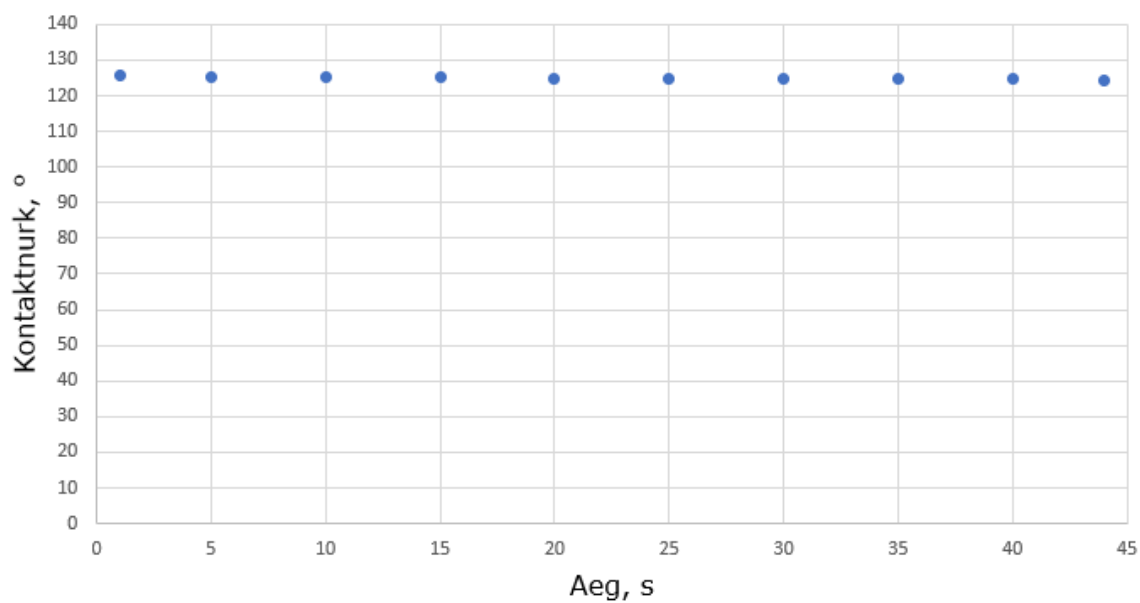
Joonis L1.2 Polüestrist lõng, joontihedusega 37,2 tex, FTIR-analüüs

Tabel L1.2 Polüestrist lõng, joontihedusega 37,2 tex, FTIR-analüüs

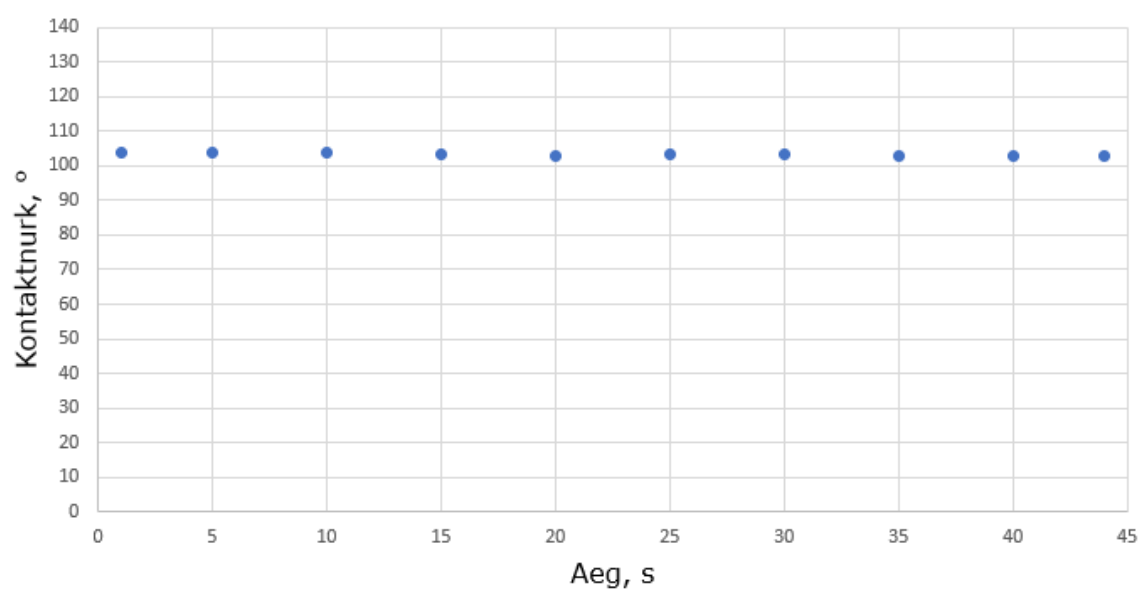
Score	Library	Name	Comment
928	48 - ATR-Polymer2	D_Polyester2	Polyester Film(TAIKO-FE) DuraSamplIR-II
928	79 - ATR-Polymer2	D_PET	Polyethylene Terephthalate(PET) DuraSamplIR-II
926	50 - ATR-Polymer2	D_Polyester4	Polyester Film(TOYOBO ESTER FILM & ESPET FILM) DuraSamplIR-II
898	125 - ATR-Polymer2	D_PET2	Poly(Ethylene Terephthalate)(PET) DuraSamplIR-II
897	49 - ATR-Polymer2	D_Polyester3	Polyester Film(SEKISUI ESTINA P320-P321) DuraSamplIR-II
895	41 - IRs Polymer2	PET	,o,d,s, Poly(ethylene terephthalate) ATR/DIAMOND ATRcorrected
876	86 - ATR-Polymer2	D_PBT	Polybutylene Terephthalate(PBT) DuraSamplIR-II
851	87 - IRs Polymer2	PBT	PBT, Poly(butylene terephthalate) ATR/DIAMOND ATRcorrected
817	49 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(SEKISUI ESTINA P320-P321) Transmission(Microscope)
813	47 - ATR-Polymer2	D_Polyester1	Polyester Elastomer DuraSamplIR-II
796	50 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(TOYOBO ESTER FILM & ESPET FILM) Transmission(Microscope)
780	74 - ATR-Polymer2	D_PAR	Polyarylate(PAR) DuraSamplIR-II
769	79 - T-Polymer2	PET	Polyethylene Terephthalate(PET) Transmission(Microscope)
768	28 - ATR-Organic2	D_TerephthalicAcid-DimethylEster	TerephthalicAcid Dimethyl Ester DuraSamplIR

Score	Library	Name	Comment
762	32 - IRs Polymer2	PA	Polyarylate ATR/diamond ATRcorrected
758	144 - ATR-Polymer2	D_Polydiallyl_Iso-phthalate	Poly(Diallyl Isophthalate) DuraSamplIR-II
752	86 - T-Polymer2	PBT	Polybutylene Terephthalate(PBT) Transmission(Microscope)
751	48 - T-Polymer2	Polyester	Polyester Film(TAIKO-FE) Transmission(Microscope)
735	188 - ATR-Polymer2	D_PVC with Tere-phthalicEster	Polyvinylchloride with BIS(2-Ehylhexyl)Terephthalate DuraSamplIR
726	138 - T-Polymer2	T_Polydiallyl_Iso-phthalate	Poly(Diallyl Isophthalate) Transmission(Microscope)

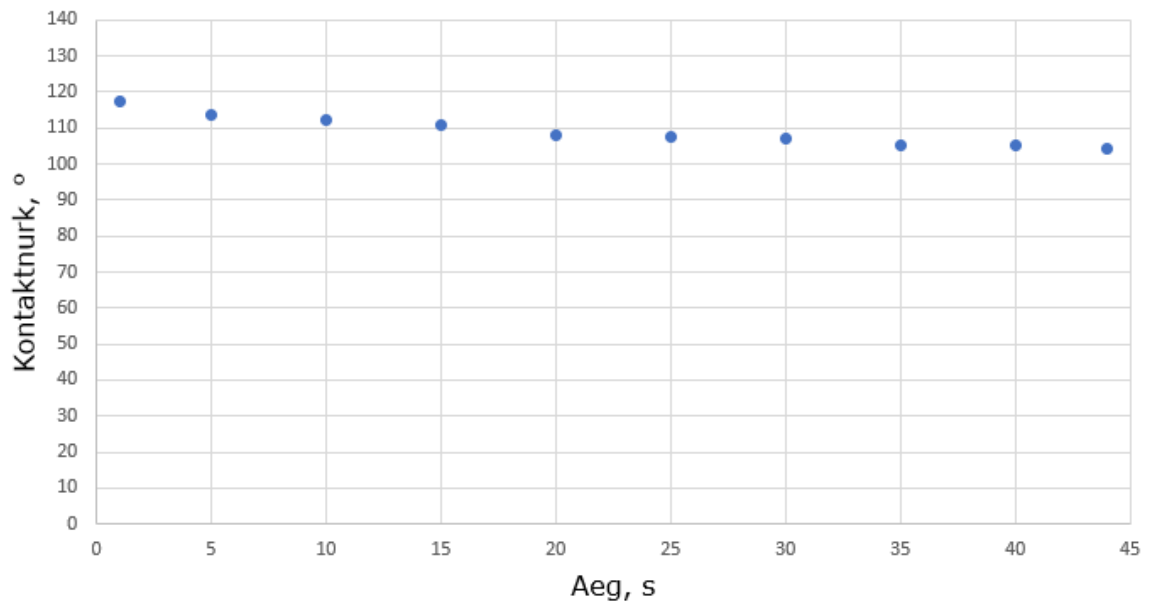
LISA 2 Viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



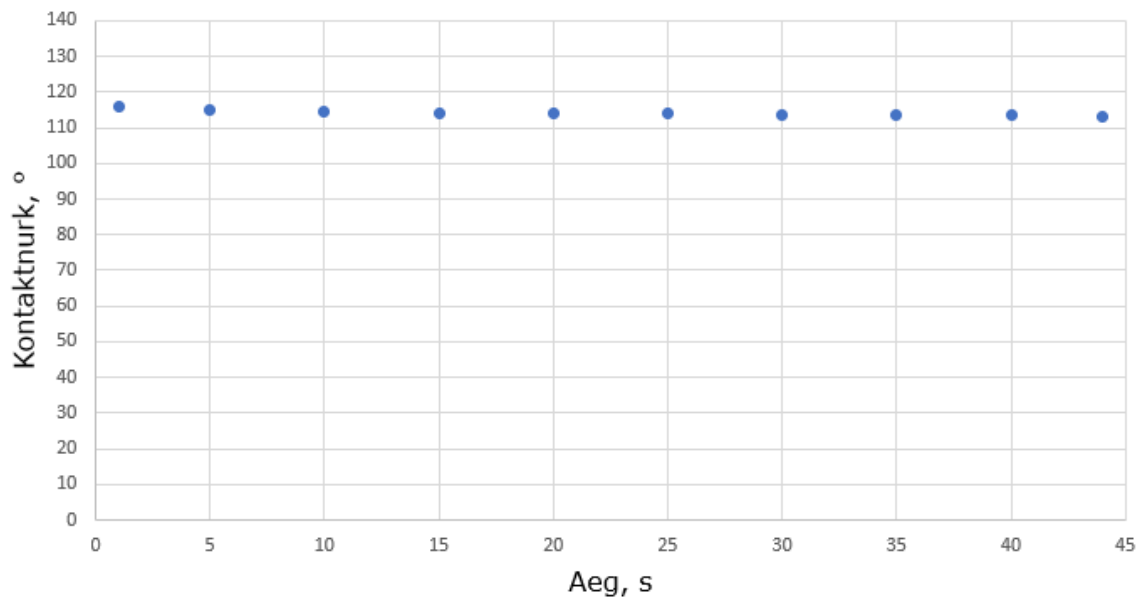
Joonis L2.1 Viimistlusseguga 1.1 BayHaine viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



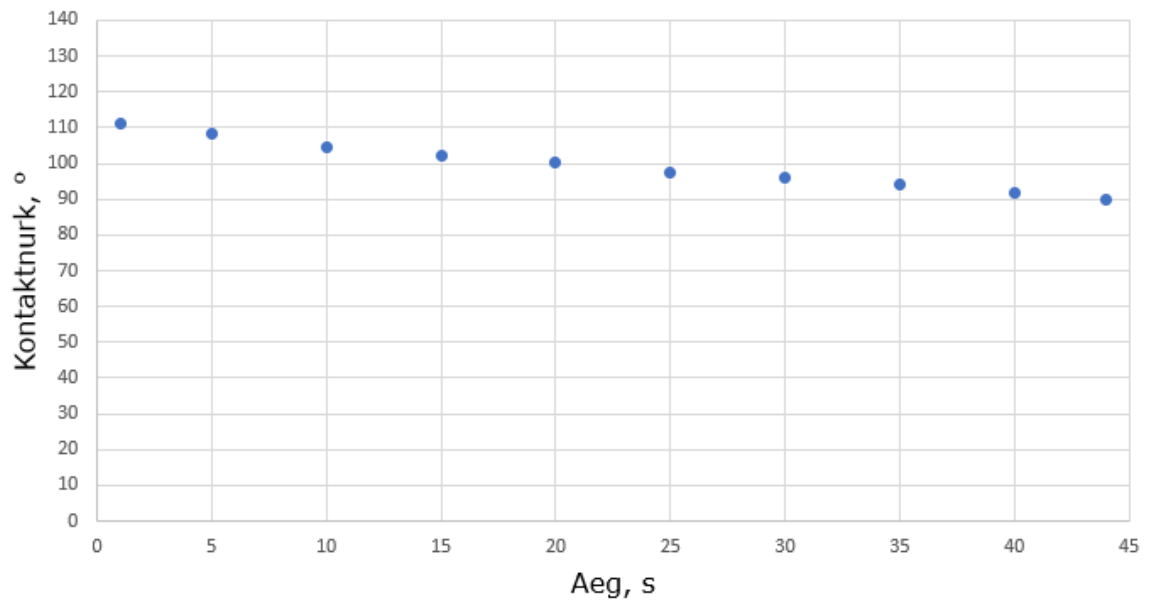
Joonis L2.3 Viimistlussegu 1.2 BayLab viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



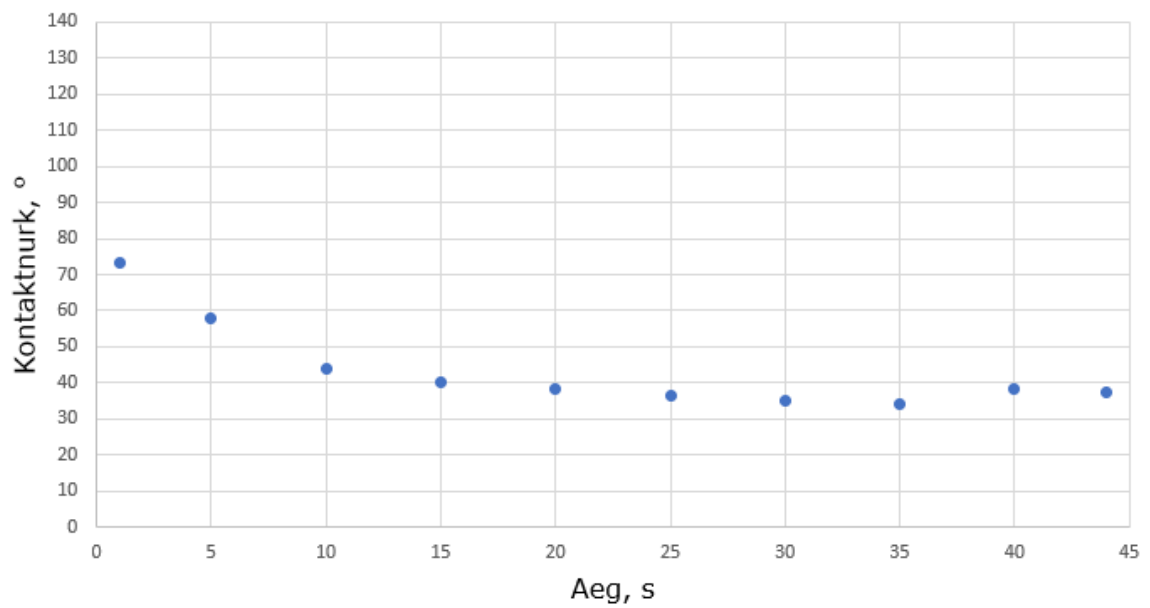
Joonis L2.4 Viimistlusseguga 2.1 Nikwax viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk



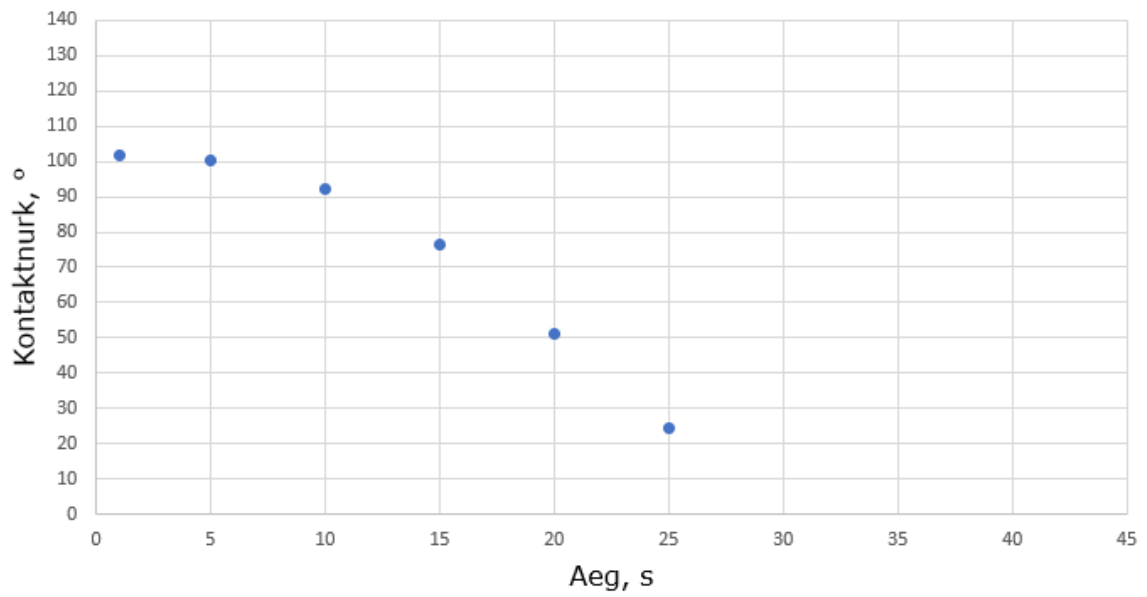
Joonis L2.5 Viimistlusseguga 2.2 Toko viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk



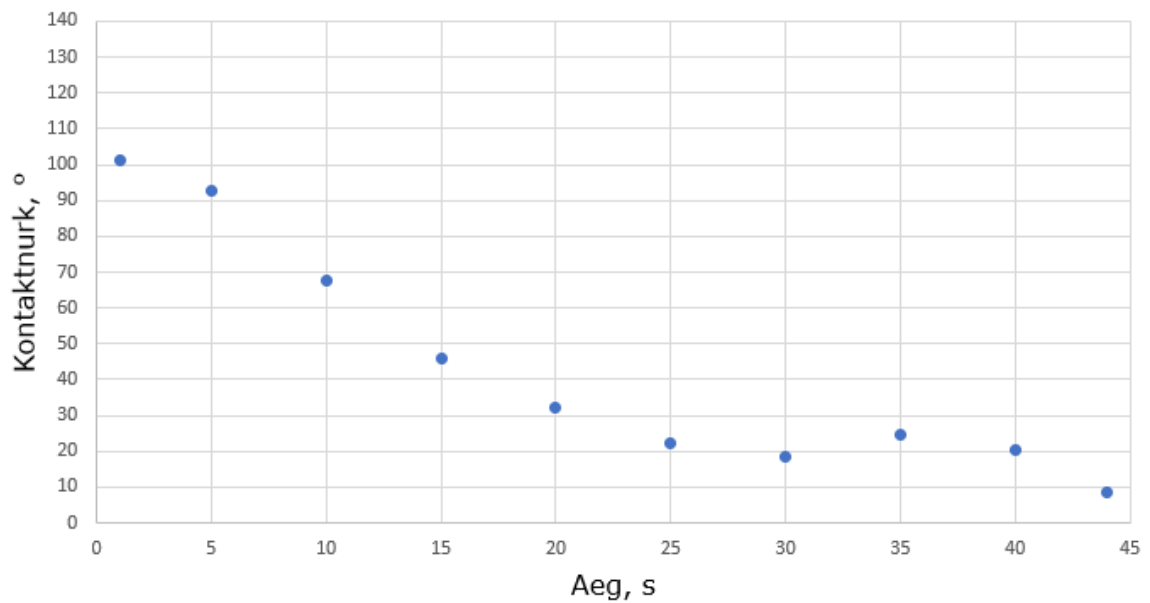
Joonis L2.6 Viimistlusseguga 3Zn0.27Ti viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



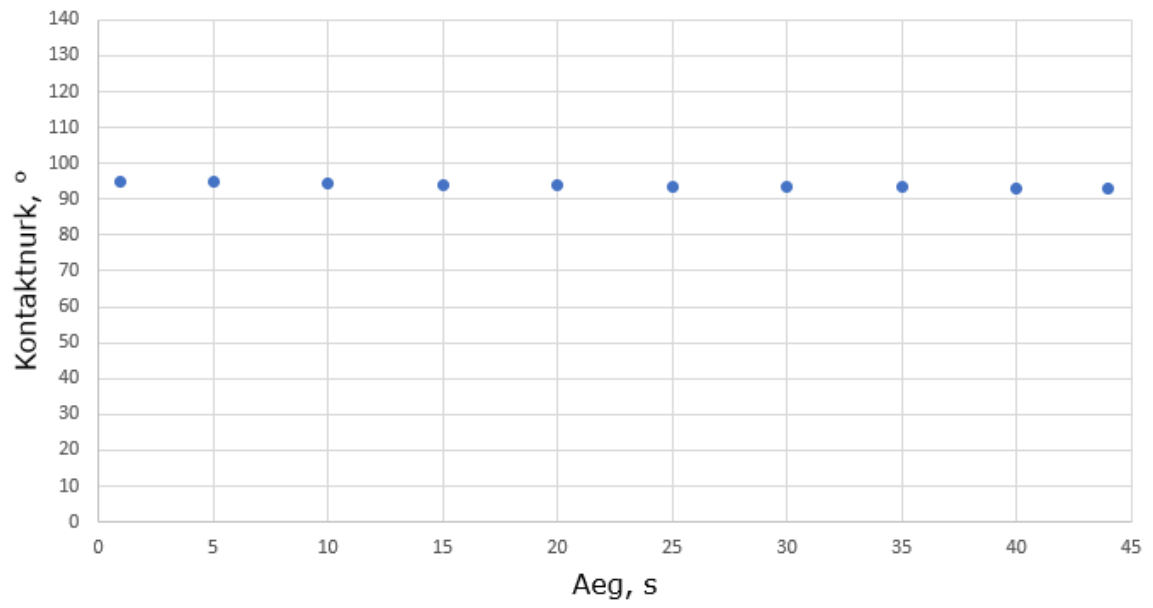
Joonis L2.7 Viimistlusseguga 4.1Zn0.27Ti viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



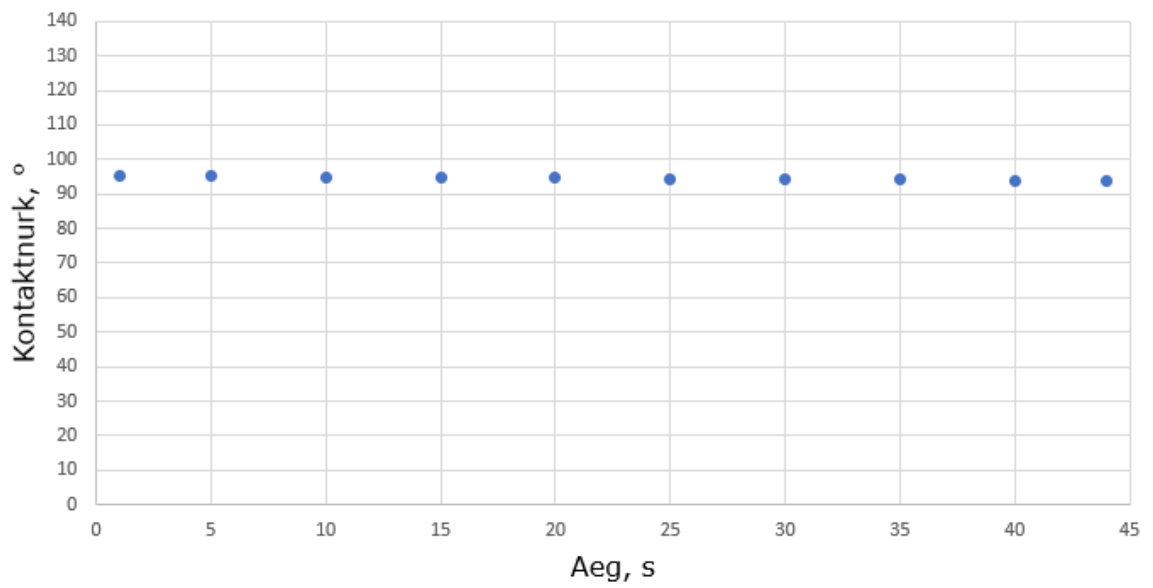
Joonis L2.8 Viimistlusseguga 4.2Zn0.45 viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



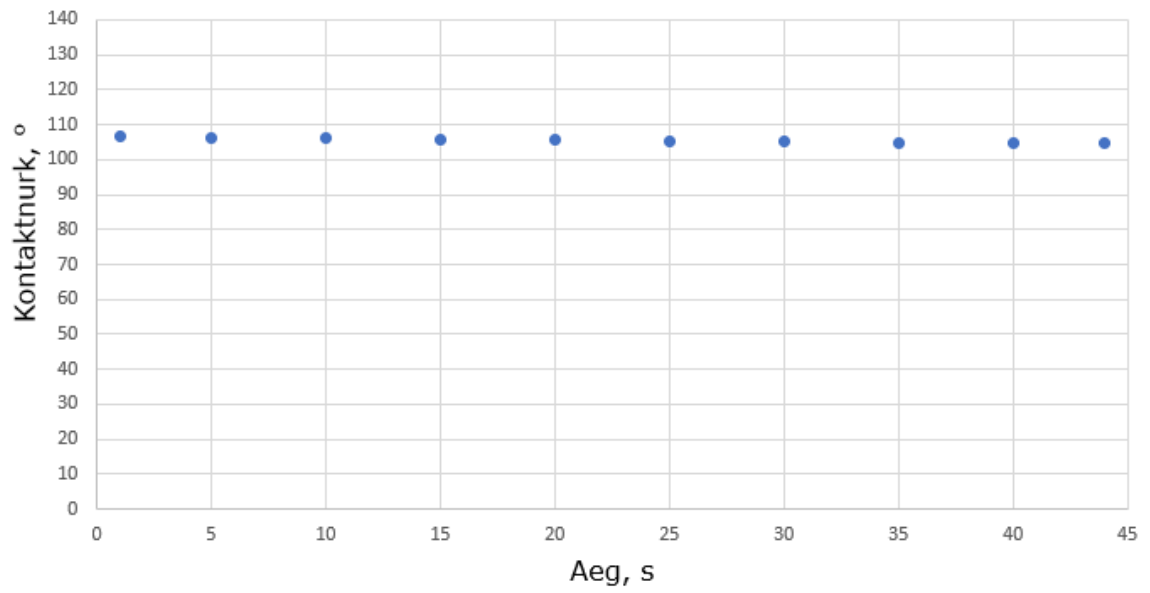
Joonis L2.9 Viimistlusseguga 4.3Zn0.63 viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



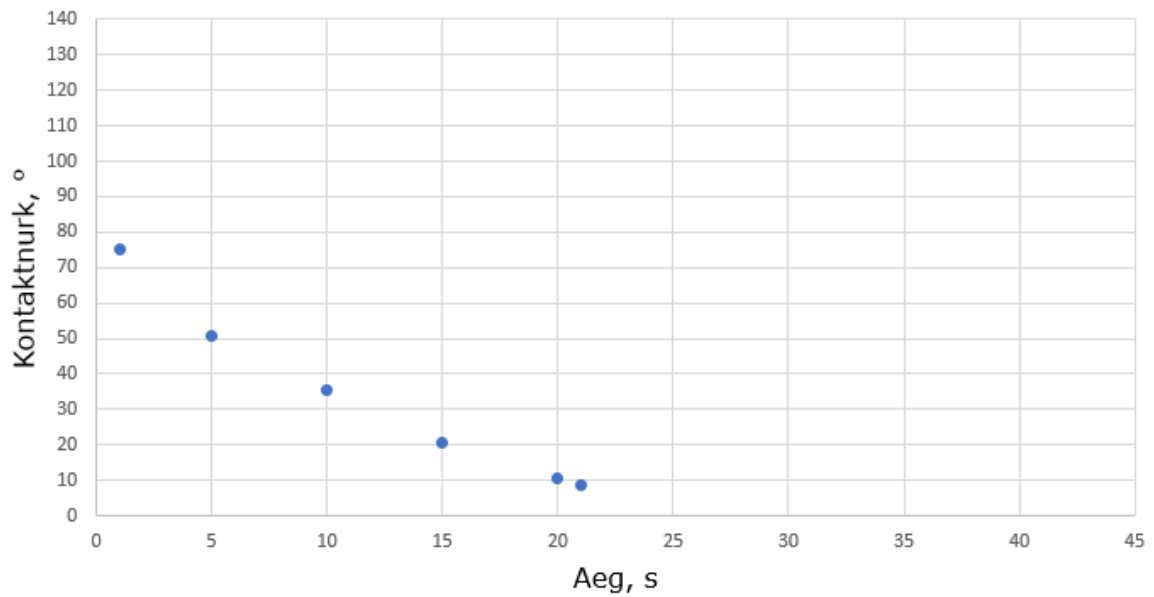
Joonis L2.10 Viimistlusseguga 5Vaha viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



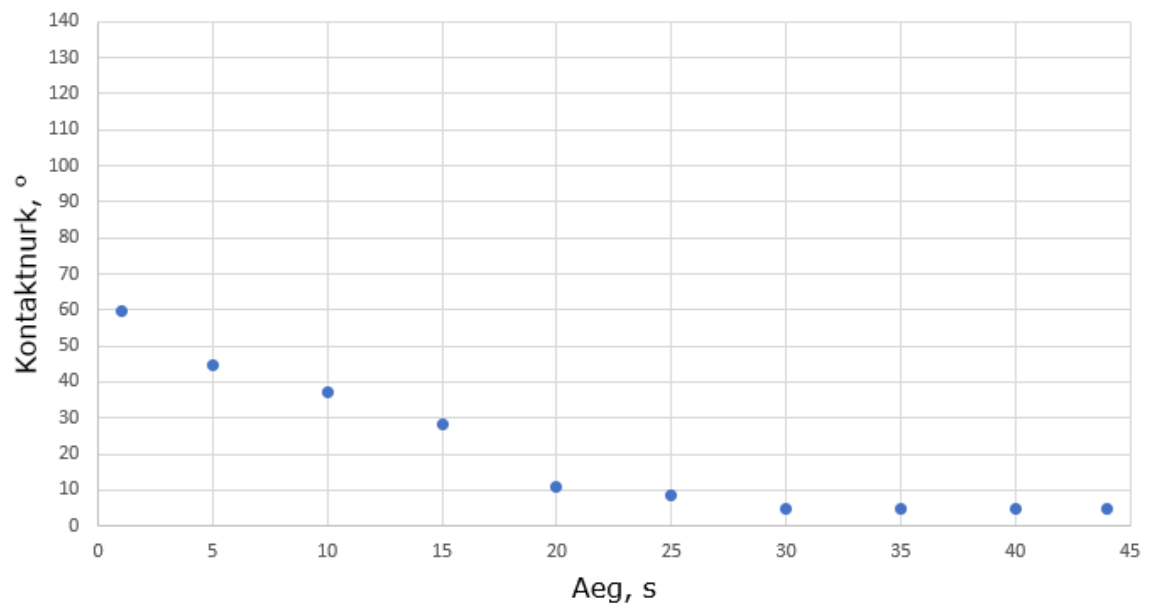
Joonis L2.11 Viimistlusseguga 6.1Zn0.27Hex viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk



Joonis L2.12 Viimistlusseguga 6.2Zn0.45Hex viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk

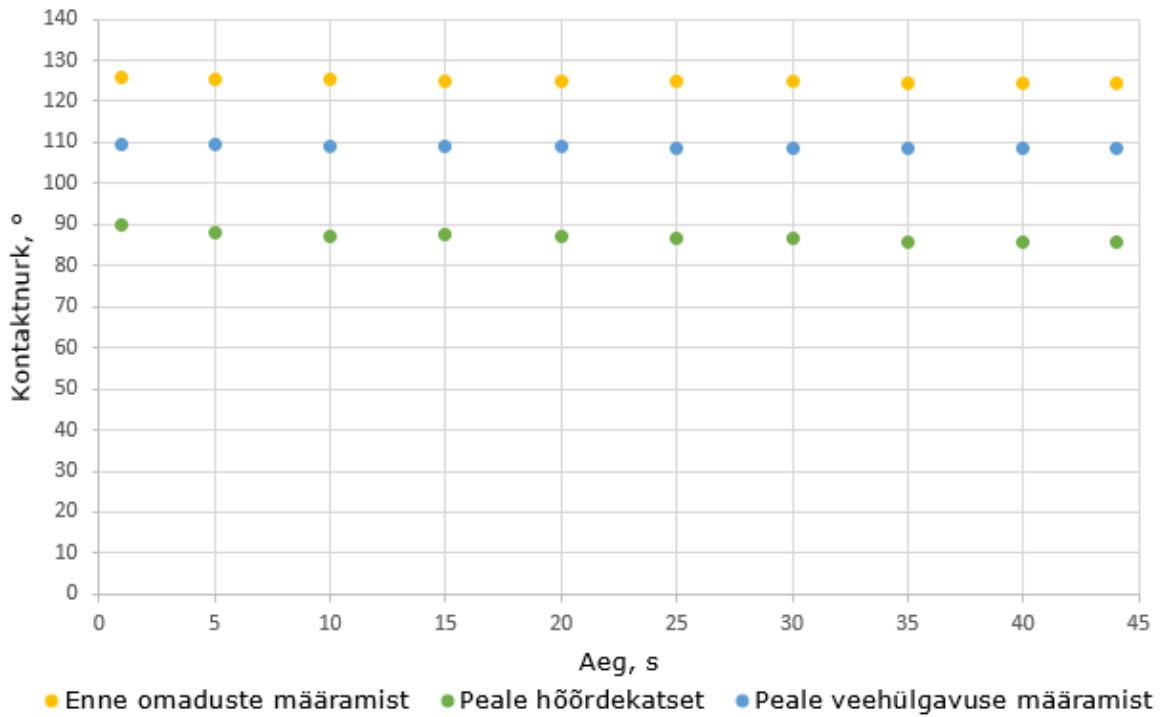


Joonis L2.13 Viimistlusseguga 7VahaHex viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk

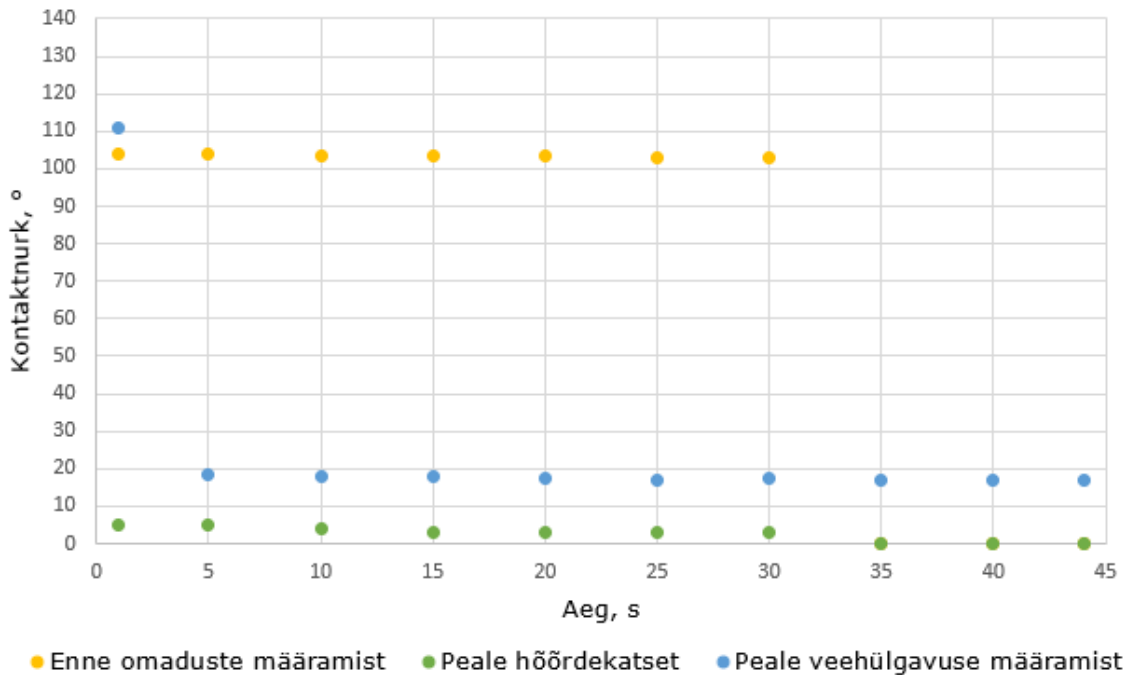


Joonis L2.14 Viimistlusseguga 8AICITol viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk

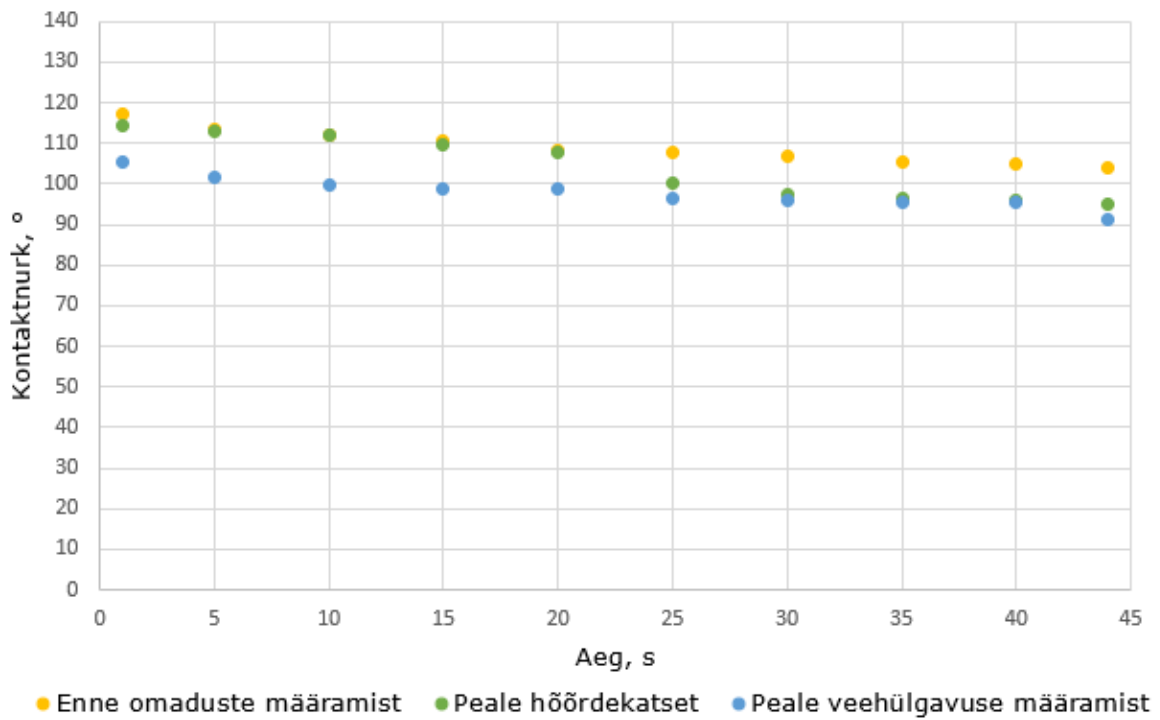
LISA 3 Viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsset ning veehülgavuse määramist



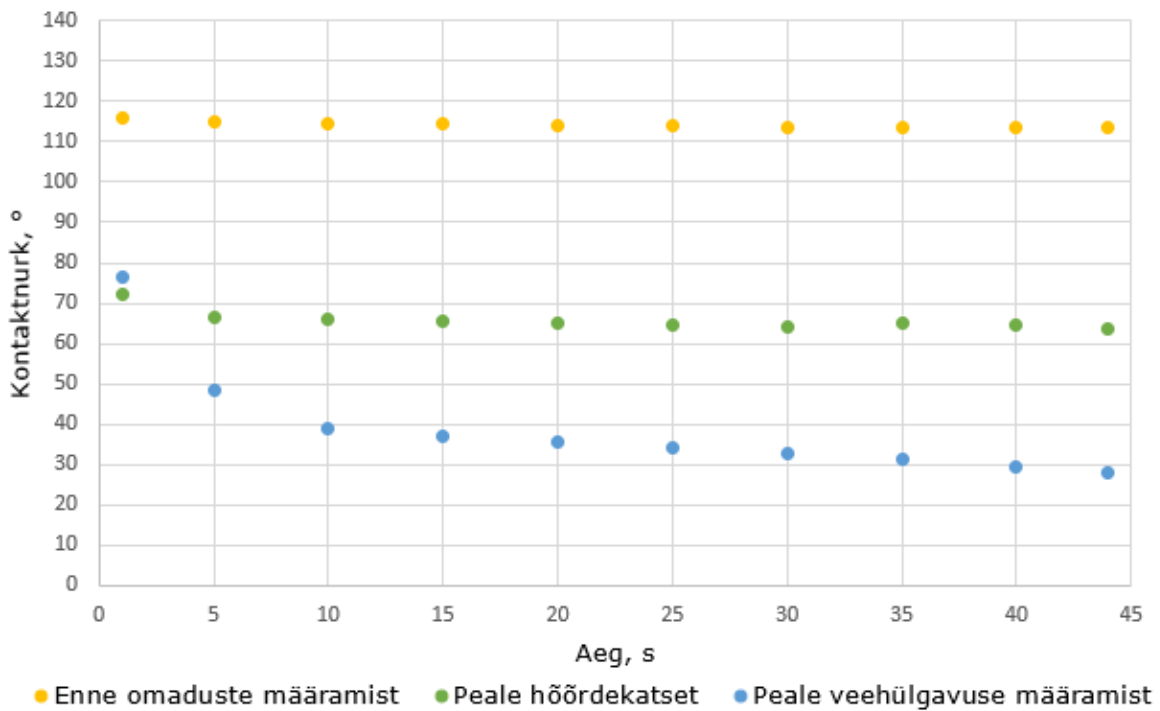
Joonis L3.1 Viimistlusseguga 1.1BayHaine viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist



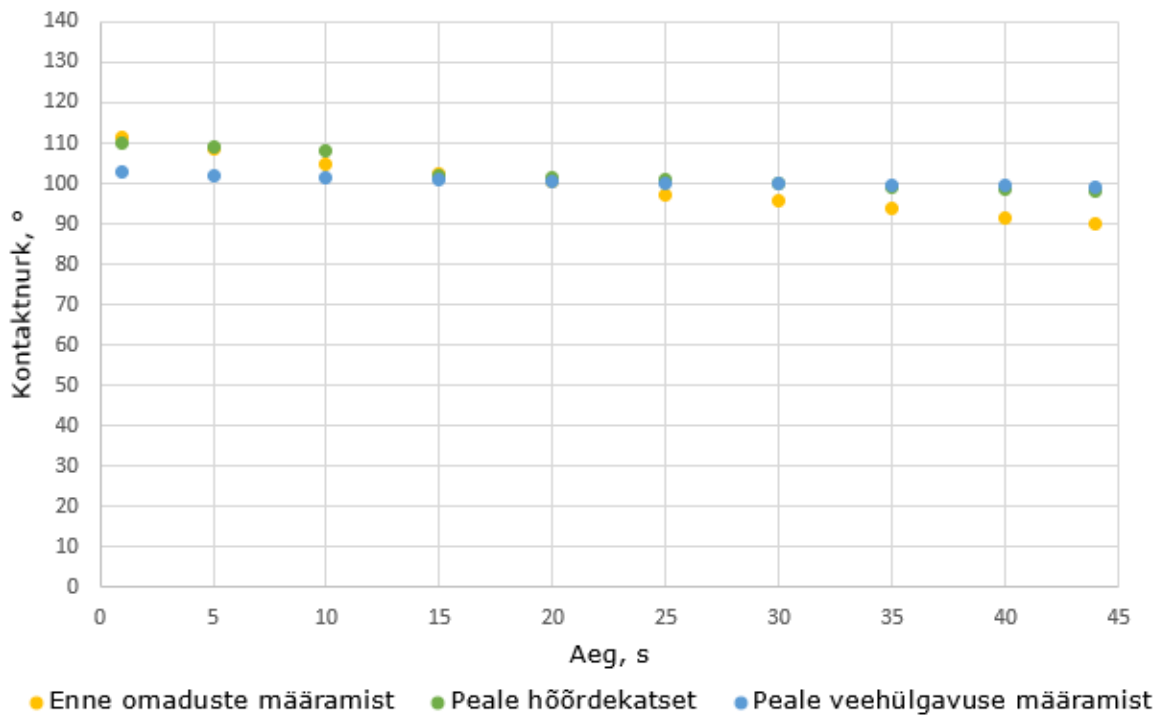
Joonis L3.2 Viimistlusseguga 1.2BayLab viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist



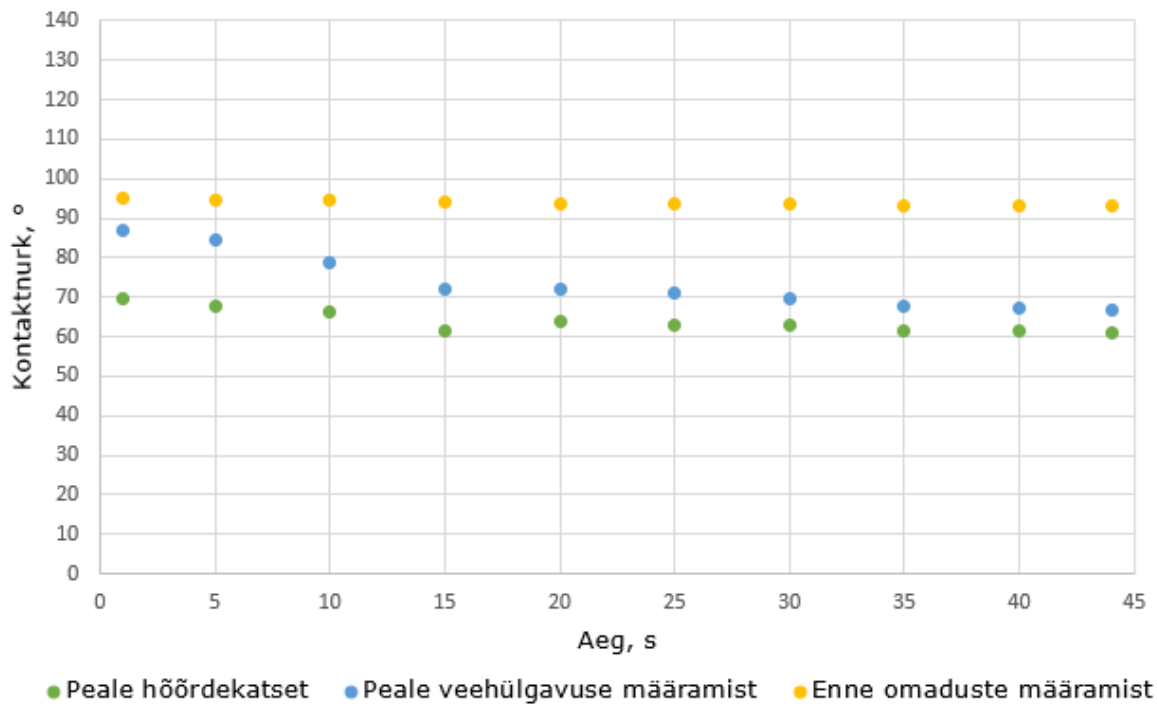
Joonis L3.3 Viimistlusseguga 2.1Nikwax viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist



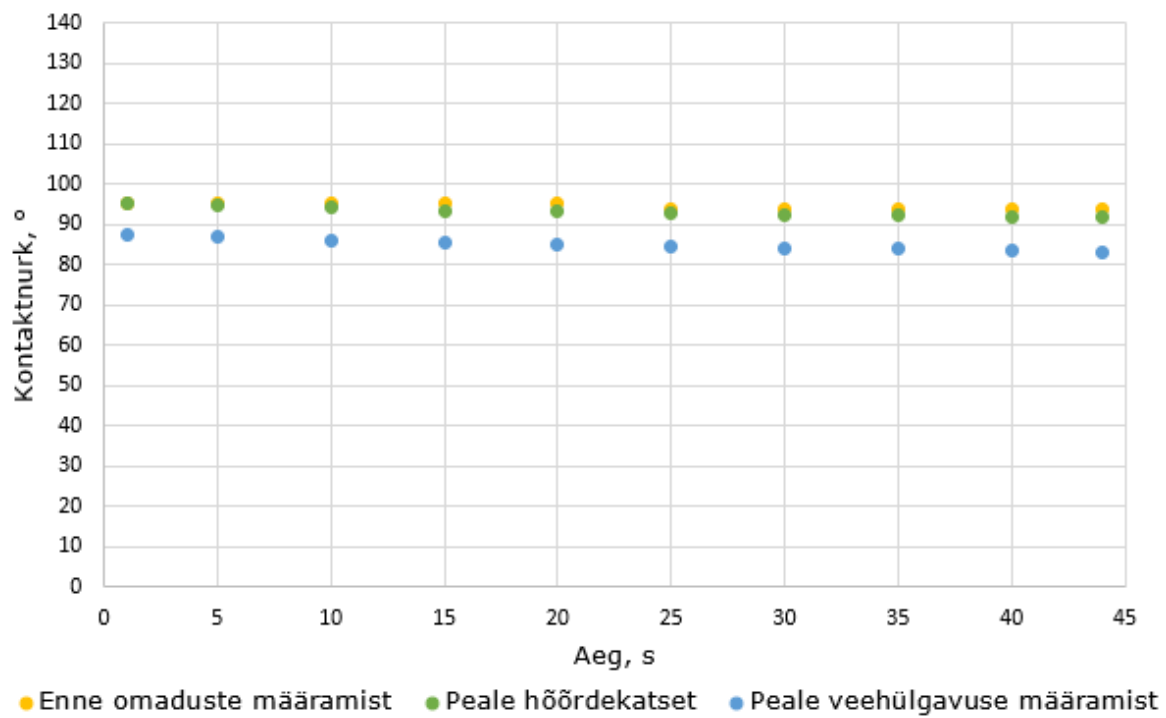
Joonis L3.4 Viimistlusseguga 2.2Toko viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist



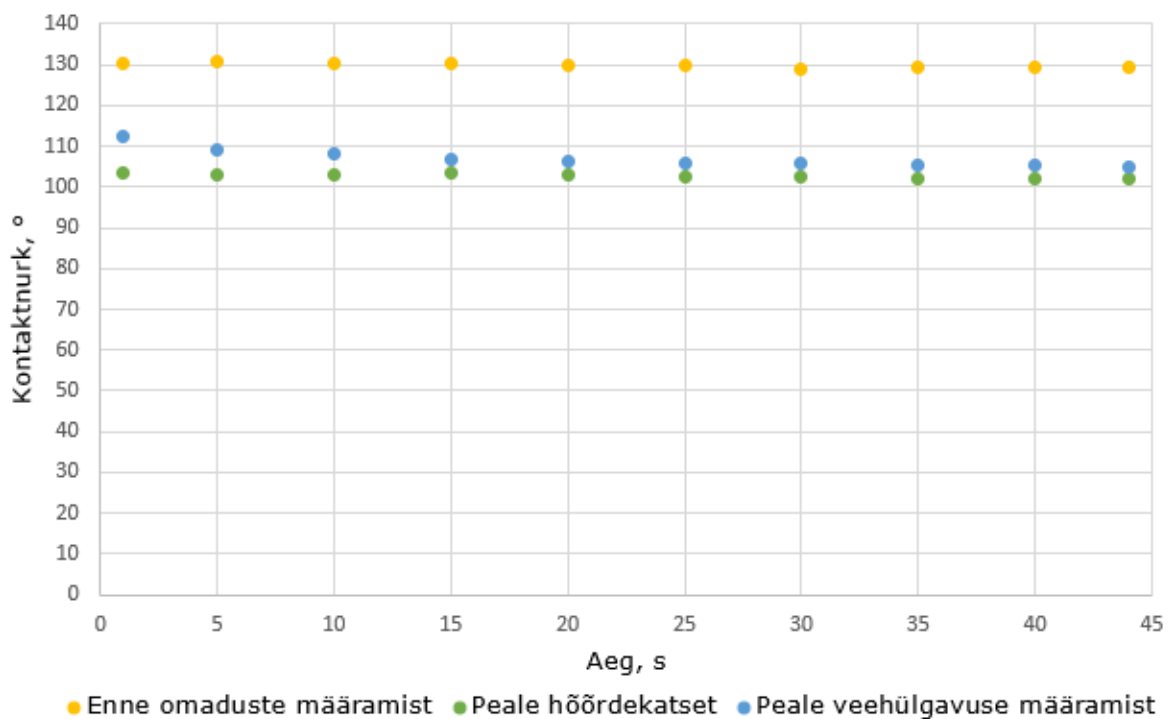
Joonis L3.5 Viimistlusseguga 3Zn0.27Ti viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsed ja veehülgavuse määramist



Joonis L3.6 Viimistlusseguga 5Vaha viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsed ja veehülgavuse määramist

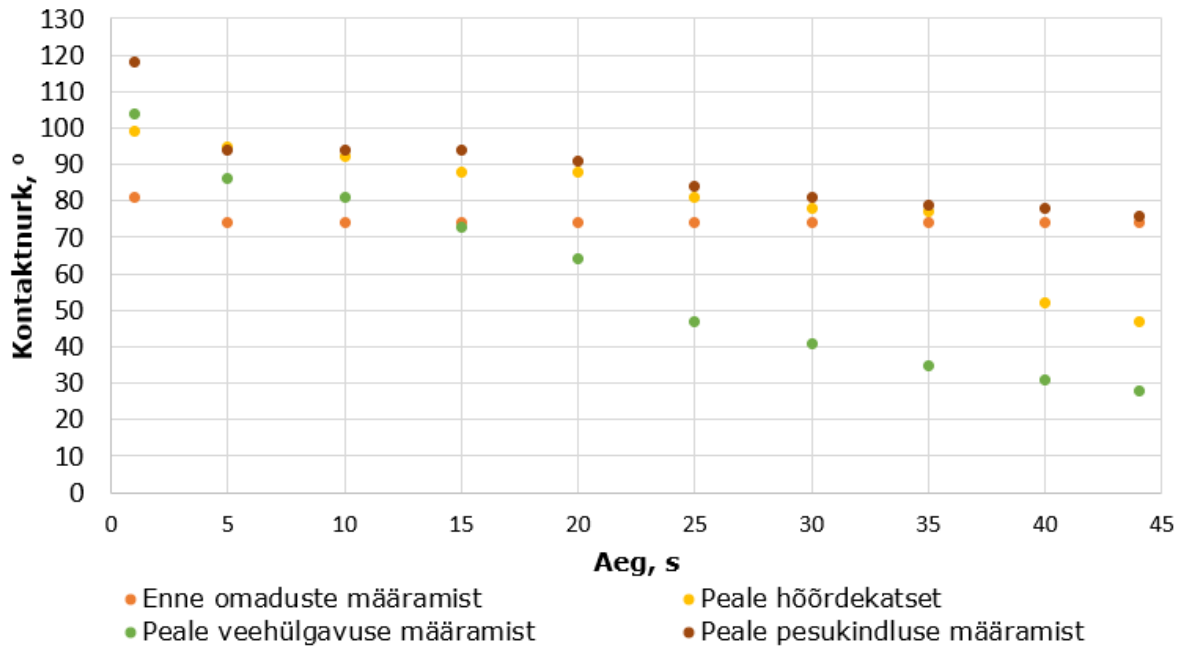


Joonis L3.7 Viimistlusseguga 6.1Zn0.27Hex viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist

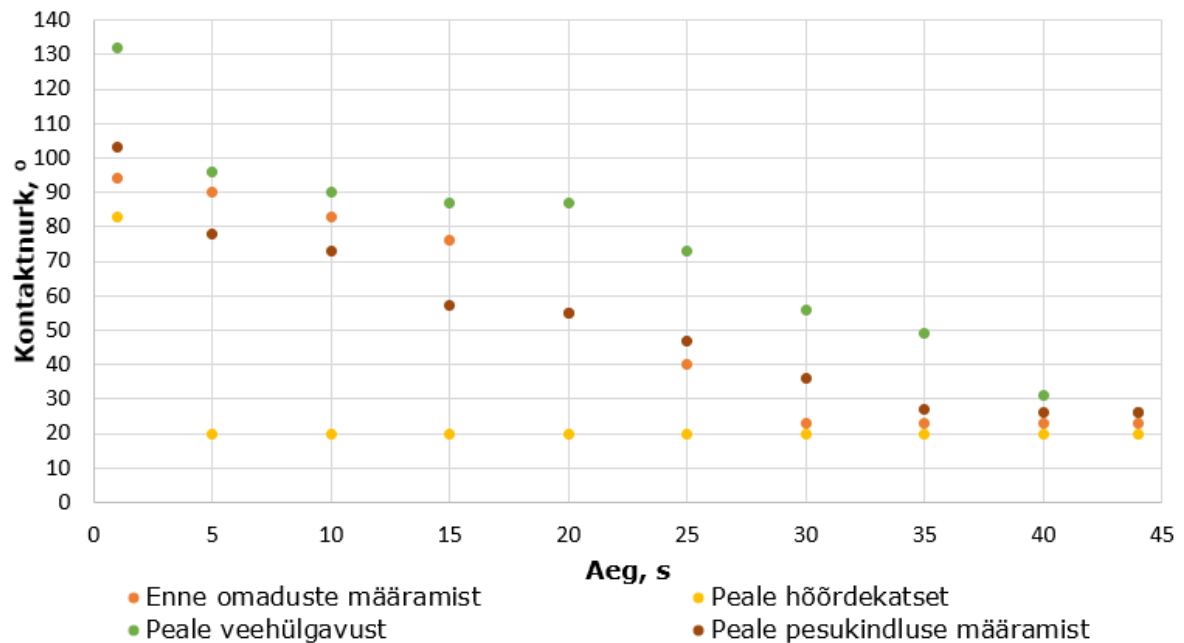


Joonis L3.8 Viimistlusseguga 6.3Zn0.63Hex viimistletud tõmbelukulindi kontaktnurk peale hõõrdekatsset ja veehülgavuse määramist

LISA 4 Tõstetud temperatuuridel viimistletud tõmblukulindi kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramist



Joonis L4.1 Tõmblukulindi, mida peale 2.1Nikwax-iga viimistlemist kuivatati 115 °C-ses ahjus, kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramist



Joonis L4.3 Tõmblukulindi, mida peale 2.1Nikwax-iga viimistlemist kuivatati 125 °C-ses ahjus, kontaktnurk enne ja peale hõõrdekatsed, veehülgavuse ja pesukindluse määramist