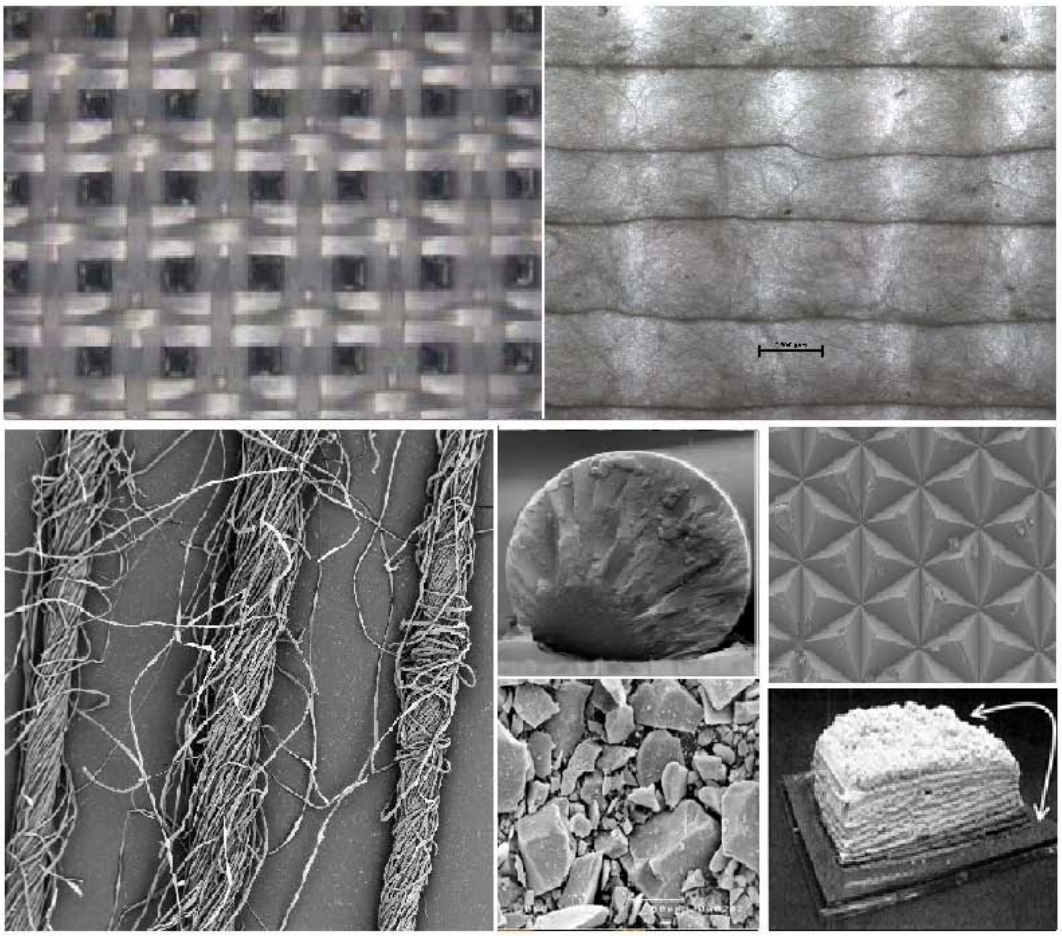
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Textilní fakulta Katedra materiálového inženýrství

Pokročilé materiály pro bariérové a funkční vlákenné systémy



Editoři

Dana Křemenáková

Jiří Militký

Rajesh Mishra

Liberec 2013

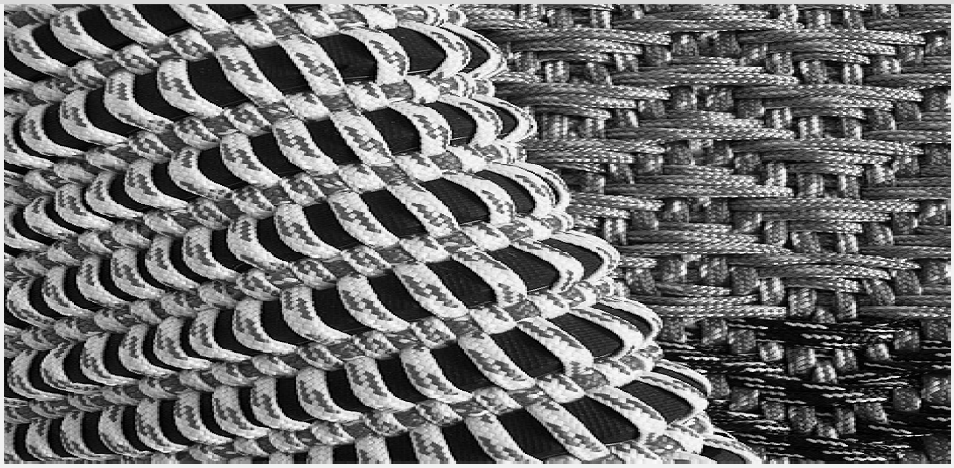
recenzent: Ing. Karel Šanda, CSc.

© Dana Křemenáková, Jiří Militký, Rajesh Mishra
Technická univerzita v Liberci - 2013

ISBN 978-80-7494-030-9

Poděkování

Tato publikace byla částečně podpořena výzkumnými projekty FR-TI1/122 MPO CZ a FR-TI1/242 MPO CZ financovanými ministerstvem průmyslu a obchodu ČR.



SYNOPSIS

This monograph is a comprehensive collection of chapters dealing with state of the art technologies and the science of fibrous materials used in barrier and functional applications. The targeted readers are mainly professionals in the field of academia, research and industry. The highlight of this monograph is drawing a balance between the positive and negative aspects of all new scientific innovations. Thus the reader will have a taste of not only the benefits of modern technologies but also the possible technological limitations and hazards to the environment and human health. Much of the research is highly interdisciplinary and involves international collaborations. Moreover, most of the researchers are affiliated with Department of Material Engineering, Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec, facilitating the use of world-class equipment and resources available in the laboratories. The first section deals with "FIBERS, STRUCTURES AND NANOPARTICLES". It is a collection of highly selected, peer-reviewed chapters which showcase the research of an international standard. The biodegradability of new fibers is a special focus. Much of the discussion is devoted to nanoscale materials in the powder form which have a great potential to enhance the functional behavior of any material. At the same time the extraordinary small size of these elementary materials possess hazards of inhalation and penetration into human tissues. The protection against electromagnetic smog is a futuristic concept. The textile structures described have a possibility to absorb the smog thus not allowing further penetration. A special chapter is written on textile based book binding materials having advanced functionalities and surviving possible environmental hazards. The second section is devoted to "CONSTRUCTION OF TEXTILE STRUCTURES". Manipulation of fundamental fibers into yarns and fabrics is a long standing challenge. Efficient computational tools are developed to predict and simulate the performance of these fibrous geometrical structures. The geometrical and mechanical properties of yarns and woven fabrics are predicted from basic constructional parameters and limiting structure is estimated. The chapters are precisely edited by international reviewers. Third section is focused to "SPECIAL FIBROUS TEXTILE STRUCTURES". An unique chapter is included on development and measurement of optical behavior of textiles. Special method to create illuminated textile surfaces in order to avoid potential road accidents is described. Another chapter deals with hand evaluation and prediction for clothing textiles, which is a topic of consumer interest. Many subjective and objective evaluation methods have been described. Special reference has been made to KES (Kawabata Evaluation System) highlighting its advantages and disadvantages. MATLAB based tools and methodologies have been explained for efficient prediction of this psycho-physical behavior in textiles. The editors and the authors have put their best efforts to enable the reader to have a broad understanding of these advanced fibrous materials aimed at various functional applications.

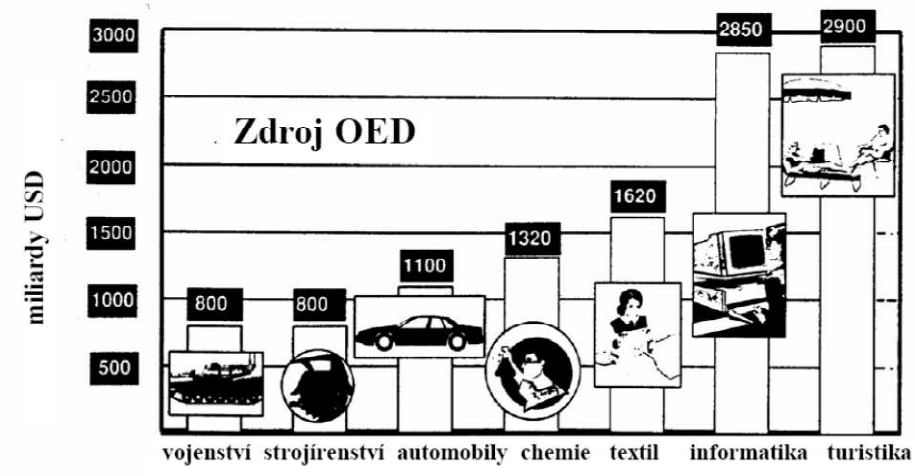
Dana Křemenáková
Jiří Militký
Rajesh Mishra FT, TUL, December 2013

Obsah

		Str.
	ÚVOD	6
	Část - I: Vlákna, struktury a nanočástice	
Kapitola 1	Biodegradabilní vlákna z biopolymerů *Jiří Militký*	10
Kapitola 2	Čedičová a keramická vlákna *Jiří Militký, Dana Křemenáková a Rudolf Šrámek*	48
Kapitola 3	Nanočástice a jejich využití v textilu *Jiří Militký, Vijay Baheti a Dana Křemenáková*	70
Kapitola 4	Antimikrobiální textilie *Jiří Militký*	103
Kapitola 5	Textilie s omezenou hořlavostí *Jiří Militký*	186
Kapitola 6	Ochranné textilie a oděvy se zvýšenou odolností vůči elektromagnetickému smogu *Veronika Šafářová*	248
Kapitola 7	Materiály pro knihařská plátna *Dana Křemenáková, Jiří Militký a Rajesh Mishra*	270
	Část - II: Konstrukce textilií	
Kapitola 8	Modelování geometrických a mechanických vlastností přízí *Dana Křemenáková*	286
Kapitola 9	Tkané struktury *Rajesh Mishra, Bijoy Behera, Jiří Militký a Petr Karel*	324
	Část - III: Speciální vlastnosti textilních struktur	
Kapitola 10	Metrologie optických vlastností textilií s vysokou viditelností *Michal Vik, Martina Viková*	342
Kapitola 11	Omak textilií *Jiří Militký a Vladimír Bajzík*	361

Úvod

Textilní a oděvní obor tvoří důležitou část zpracovatelského průmyslu zemí EU. V celosvětovém měřítku je textilní a oděvní obor na třetím místě podle důležitosti vyjádřené finanční částkou ročního zisku (obr. 1).



Obr. 1 Ekonomicky nejvýznamnější odvětví průmyslu

To vše indikuje, že jde o obor, který váže poměrně značný počet zaměstnanců. S růstem konkurence na světovém trhu se výrazně posunuje struktura textilních výrobků produkovaných ve vyspělých zemích od standardních masově vyráběných ke speciálním zákaznicky orientovaným. To vede ke snižování počtu zaměstnanců při zachování případně zvýšení obratu z prodeje. Podle prognóz se bude relativní nárůst spotřeby textilií v příštích letech postupně snižovat. Prognóza pro rok 2020 je snížení relativního růstu spotřeby na 1.6%. Celková spotřeba textilií v roce 2020 se předpokládá 67573 milionů tun.
Podle současného stavu vývoje se předpokládá, že v budoucnu se převážná část masové výroby standardních oděvních textilií přesune do asijských zemí.
Tato prognóza však vychází ze zjednodušených předpokladů, že v asijských zemích bude žít převážná část obyvatel, pracovní síla bude laciná, ekologické faktory zde nebudou hrát významnou roli a cena za transport do Evropy a USA bude zlomkem ceny textilií. Nelze tedy vyloučit i scénáře, kdy se textil stane opět výhodným oborem pro zajištění lokální spotřeby v jednotlivých státech.
Objektivní příčiny rozvoje textilu a oděvnictví souvisí úzce jak s lidským faktorem, tak i s vlivem civilizace. Vlivy související s lidským faktorem lze rozdělit do těchto skupin:

- Růst počtu obyvatel země: předpokladem je, že v roce 2050 vzroste počet obyvatel planety na 8,9 miliard. Při očekávané spotřebě 20 kg textilií na osobu a rok to činí celkem 178 miliard tun textilií ročně v roce 2050.
- Prodloužení délky života: očekávaná délka života bude v roce 2050 v rozmezí 80 – 83 let (USA) resp. 83 – 91 let (Japonsko). S tím souvisí také zvýšení relativního podílu seniorů ve společnosti. Kategorie seniorů bude mít jiné požadavky na řadu textilií

souvisejících zejména se zajištěním jejich bezpečnosti při omezené pohyblivosti (např. zlepšená viditelnost předmětů, identifikovatelnost jejich okrajů, atd.).
- Růst podílu volného času: kdy bude možno strávit volný čas také aktivitami vyžadujícími speciální textilie (FITNESS, WELNESS).
- Životní styl: ten mění výrazně velikostní sortiment oděvních textilií a ovlivňuje i způsob jejich nákupu.

Civilizační vlivy na člověka, které působí obyčejně negativně na jeho zdraví a vyžadují zajištění speciálních bariérových funkcí (proti mikroorganismům, alergiím, znečištění životního prostředí atd.). Ochrana a prevence zdraví (kondiční sporty, rehabilitace) také vyžadují speciální textilie jak v oděvech, tak i v některých výrobcích (zejména kompozita).
S lidským faktorem úzce souvisí i změny v dostupnosti a získávání informací, virtualizace prakticky všeho (včetně nabídky zboží) a globalizace společnosti.
Civilizační faktory souvisí přímo s rozvojem úrovně lidské společnosti a odpovídající spotřebou. Lze je rozdělit do těchto skupin:

- Energie: zde půjde jak o způsoby snižování spotřeby různých typů energií při výrobě a údržbě textilií, tak i o hledání nových energetických zdrojů využívajících obnovitelné suroviny a ekologicky šetrné technologie.
- Suroviny pro výrobu textilií: budou hledány cesty náhrady surovin z neobnovitelných zdrojů surovinami ze zdrojů obnovitelných. Samostatným problémem bude efektivní využití textilních odpadů pro recyklaci resp. získávání surovin.
- Transport: se snižováním zásob fosilních paliv dojde ke zvýšení nákladů na transport od výrobce k zákazníkovi, což se v budoucnu zřejmě projeví oživením lokální výroby textilií standardní kvality.
- Bydlení: se vzrůstající úrovní komfortu bydlení vzrůstá nejen objem textilií používaných v obytných místnostech, ale také textilií jako součástí staveb a architektonického řešení jejich okolí.
- Kvalita životního prostředí: textilie jako materiály s řadou předností budou sloužit pro zlepšování podmínek životního prostředí jak přímo (filtry, ochranné vrstvy atd.), tak i zprostředkovaně (geo-textilie, agro-textilie, umělé trávníky, atd.)

Kromě objektivních faktorů rozvoje textilu se pochopitelně projevují i faktory subjektivní. Subjektivní faktory rozvoje textilu souvisí se dvěma základními přístupy. Typický zejména pro asijské země je touha po novém (netradičním). Příkladem jsou např. textilie s novými funkcemi, inteligentní struktury a speciální vlákna umožňující např. převod sluneční (světelné) energie na elektrickou. V řadě západních zemí se projevují tendence víry v tradiční (staré) techniky a produkty. Příkladem je např. obliba materiálů vyrobených z viskózy, kde surovinou je bambus. Tato vlákna se dodávají pod zavádějícím názvem bambusová vlákna a přisuzují se jim léčebné a zdraví podporující účinky. Subjektivní faktory jsou často příčinou toho, že se výrobci vracejí k starým technikám a postupům (např. barvení přírodními barvivy, využívání vláken z mléčného kaseinu), které někdy kombinují s moderními postupy pro zajištění praktické použitelnosti.

Výhledově lze očekávat, že převažujícím dlouhodobým trendem bude integrace výsledků vývoje v oblasti materiálů chemie, fyziky a inženýrství pro výrobu nových textilních struktur pro výrobu oděvních textilií schopných adaptace na změny podmínek okolí a speciálních technických textilií s unikátními vlastnostmi požadovanými pro jejich aplikace.
V této knize jsou popsány pouze vybrané okruhy, které souvisejí s přípravou, konstrukcí a hodnocením vlastností pokročilých textilních struktur pro oděvní a technické aplikace.
První část je zaměřena na některá méně tradiční vlákna a materiály z vláken a nano částice s ohledem na jejich možnosti uplatnění v oblasti zejména technických textilií. Jsou prezentována čedičová vlákna, vlákna z biopolymerů, vlákna pro knihařská plátna a vlákenné systémy s omezenou hořlavostí, antibakteriální aktivitou a zvýšenou ochranou proti elektromagnetickému smogu.
Ve druhé části jsou uvedeny základní poznatky o struktuře a modelování vlastností přízí a tkanin s ohledem na uplatnění při počítačově orientovaných přístupech ke konstrukci textilních struktur.
Třetí část je zaměřena na vybrané speciální vlastnosti textilií jako je omak a speciální optické projevy tkanin s retro reflexivními prvky.
Kniha tematický volně navazuje na knihu „Vlákenné struktury pro speciální aplikace“, editoři: Dana Křemenáková Jiří Militký a Jaroslav Šesták, vydavatelství ZČU Plzeň 2013

ČÁST - I

VLÁKNA, STRUKTURY A NANOČÁSTICE





Kapitola 1

Biodegradabilní vlákna z biopolymerů

Jiří Militký
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Růst informovanosti spotřebitelů o významu péče o životní prostředí vede ke zvýšené poptávce po produktech vyráběných s minimálním dopadem na znečišťování naší planety. Poptávka po textilních výrobcích, které mají přídomek "bio" roste i přes jejich výraznou ekonomickou nevýhodnost. Tyto "bio" výrobky nejsou samy o sobě bezpečnější z hlediska lidského zdraví (jak se snaží informovat některé „pseudo-odborné“ zdroje), ale při jejich výrobě resp. přípravě vlákenných surovin jsou zohledněny požadavky zachování a ochrany životního prostředí. Nejde tedy o ochranu zdraví jedince, ale o podporu dobrého stavu životního prostředí důležitého pro celou společnost.

Základní suroviny pro výrobu polymerů jsou stále získávány zejména z fosilních neobnovitelných zdrojů (především uhlovodíků z ropy). Cena těchto surovin neustále roste a začíná se projevovat jak problém s jejich omezeným množstvím, tak i negativním vlivem produktů z těchto surovin na životní prostředí. Přesto, že podíl surovin z nafty a paliva ze zemního plynu potřebný pro výrobu chemických a syntetických vláken činí pouze asi 5% z celkové spotřeby těchto materiálů, projevuje se intenzivní všestranný tlak na jejich omezování. Hledají se cesty tzv. „ udržitelných zelených výrob“, které jsou ekologicky šetrné a využívají surovin z obnovitelných zdrojů.

Základním problémem u výrobků z chemických a syntetických vláken se stále více stává jejich zpracování po době použití tj. recyklace resp. likvidace. Recyklace je komplikována tím, že jde běžně o směsi různých vláken s výrazně odlišným chováním a vysokým stupněm „znečištění“ různými chemickými prostředky používanými zejména pro funkcionalizaci textilií.

Výrobky z chemických a syntetických vláken jsou běžně likvidovány skládkováním nebo spalováním. Spalování textilních odpadů je energeticky příznivé. Textilní odpad má výhřevnost 14 500 kJ/kg, což je srovnatelné například s hnědým uhlím 15 000 – 20 000 kJ/kg. Na druhé straně je produkováno velké množství CO_2 a často také toxické plyny, což je z hlediska kvality životního prostředí nevhodné. Kompostování a skládkování je u řady textilií pomalé. Při biologickém rozkladu textilií na skládkách se uvolňuje do vzduchu metan a další bioplyny, které negativně ovlivňují životní prostředí. Skládkování i spalování mají tedy výrazný negativní dopad na životní prostředí.

Je tedy zřejmé, že biodegradovatelné textilie na bázi biopolymerů mohou velmi efektivně řešit problémy likvidace odpadů „přirozenou cestou“. Je třeba uvést, že tzv. biopolymery jsou stále ve stavu spíše vývoje než standardní aplikace. Na druhé straně řada prognóz předpokládá jejich výrazný vývoj již v průběhu několika příštích let.

První část této studie obsahuje základní informace o biopolymerech a biodegradabilních polymerech včetně popisu způsobů jejich získávání a možností využití. Jsou popsány

základní degradační procesy jak in vivo, tak i v externích podmínkách (degradace v půdě, na skládkách atd.). Pozornost je zaměřena především na chitin a chitosan, které jsou pro své unikátní vlastnosti používány v textilním oboru i jako aditiva resp. úpravnické prostředky. Ve druhé části je pojednáno o základních biopolymerech využitých pro výrobu vláken a textilií. Jsou popsány jak způsoby výroby, tak i základní vlastnosti těchto vláken. Je pojednáno o uplatnění jednotlivých typů vláken pro výroby textilních struktur pro oblasti oděvních i technických textilií. Jsou uvedeny vybrané oblasti uplatnění textilií s obsahem biopolymerů zejména v medicínských aplikacích.

2. Základní pojmy

Z hlediska terminologie lze nalézt tři základní kategorie:

Bio-založené - jde o materiály, které jsou založeny na uhlíku pocházejícím z biologických (nefosilních) zdrojů. Tyto materiály mohou být biodegradovatené nebo nikoliv. Bio založené materiály jsou identifikovatelné značkováním uhlíku C 14.

Biodegradabilní - jde o materiály, které se v důsledku mikrobiálního hnití rozkládají na kysličník uhličitý, vodu a biomasu (viz. část 3).

Biopolymery - jde o materiály, které jsou bio založené a biodegradabilní. Jedná se jak plasty a vlákna tak i o neplastické materiály (proteiny, lipidy, DNA atd.). Tyto materiály využívají v průběhu své syntézy živé organismy (viz. norma ASTM D6866-06).

Rozvoj biopolymerů obecně ovlivňují tři základní faktory. Jsou to výchozí suroviny, životnost a zpracování po době použití.

2.1 Výchozí suroviny

Většina bio-založených polymerů se vyrábí z kukuřice, i když se pro některé účely využívá např. celulózy z bavlny a dřevin. Např. pro výrobu 1 kg kyseliny polymléčné (PLA) je potřeba cca 2,5 kg kukuřice. Pokrytí celosvětových potřeb PLA vyžaduje zhruba 230 000 km^2 zemědělské plochy. Navíc se z kukuřice vyrábí zejména bioetanol. Zemědělská politika tedy ovlivní dostupnost této suroviny pro biopolymery.

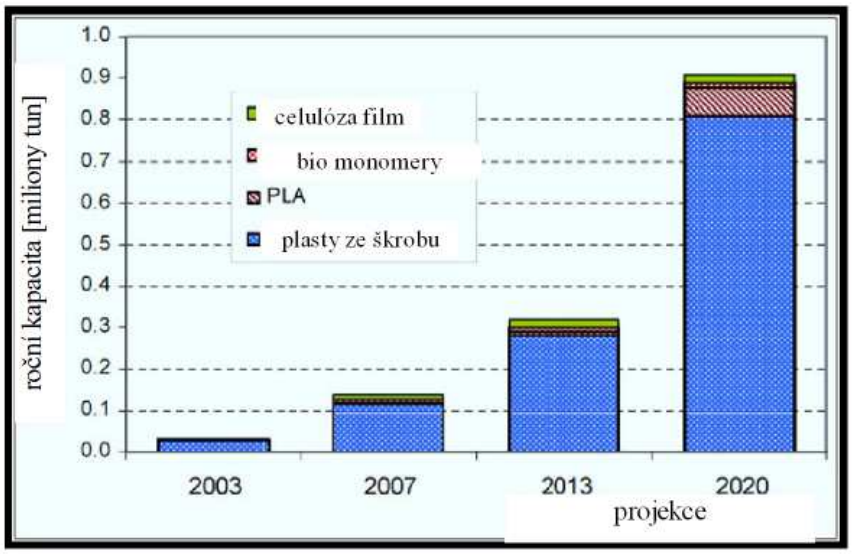
2.2 Životnost

Životnost se většinou posuzuje úzce s ohledem pouze na biopolymery. Zde je životnost v mnoha případech omezena relativní snadností degradace v podmínkách užívání a údržby. Obecně však jde i o otázky spojené s pěstováním kukuřice, kde jsou používána fosilní paliva při obdělávání, hnojiva a pesticidy.
Může tedy docházet k erozi půdy, kontaminaci vod a nadprodukci CO_2. Efektivní geneticky modifikované odrůdy kukuřice budou zřejmě nadále narážet na ekologicky laděné skupiny a zákonné bariery, i když nebudou určeny pro potravinářské účely (podobně jako geneticky modifikovaná bavlna).

2.3. Zpracování po době použití

Jak se postupně nahrazuje řada matriálů polymery dochází k zanášení skládek odpadů materiály, které degradují extrémně pomalu. Obecné mínění je, že degradabilita je pozitivním faktorem. Skládky jsou však stavěny tak, aby omezovaly degradaci. Většinou jde o anaerobní podmínky skladování bez přístupu vzduchu. Pokud v těchto podmínkách materiál degraduje, dochází většinou k produkci metanu. Navíc degradace biopolymerů vyžaduje většinou dosti specifické podmínky jako relativně vysoká teplota (přes 60^{o}C) a přítomnost vlhkosti. To může být zajištěno ve speciálních skládkách a kompostech, ale jen málo to ovlivní běžný pevný odpad mimo skládky, který je pro životní prostředí čím dál tím více nebezpečnější.

Obecně je odpad z biopolymerů objemnější a lehčí, což může být využito při konstrukci zařízení pro jejich sběr a zpracování. Na obr. 1 je uvedena prognóza vývoje spotřeby vybraných biopolymerů do r. 2020 v Evropě.



Obr. 1 Prognóza vývoje vybraných biopolymerů do r. 2020 v Evropě.

Je patrný nárůst zejména plastů na bázi škrobů a PLA. Biopolymery pokrývají v současné době 10-15% spotřeby všech polymerů. Očekává se, že v roce 2020 to bude 25-30% . Vývoj biopolymerů se koncentroval zejména do USA, kde v roce 2003 bylo více než 80% všech světových výrobních kapacit. Již od roku 2007 se většina výrobních kapacit koncentrovala v Evropě a k nejvýraznějšímu nárůstu dochází postupně v Asii.

U biopolymeru PLA je spotřeba na materiál prakticky zanedbatelná. Vlastní výroba vláken je však stále dosti energeticky náročná a dražší než u standardních polyesterů. Sumárně lze uvést, že při komplexním pohledu na všechny aspekty související s používáním biopolymerů se jejich nesporné výhody nemusí výrazně projevit v celkových bilancích.

3. Biodegradabilní polymerní materiály

Pojem „biodegradabilní“ je americkou společností pro testy materiálů (ASTM) zaveden pro případy degradace materiálů způsobené biologickými aktivitami, převážně působení enzymů, které se projeví výraznou změnou jejich chemické struktury. Tyto změny vedou ke zhoršení

mechanických vlastností, které lze charakterizovat standardními metodami. Rozdíl mezi degradovatelnými a nedegradovatelnými polymery lze vyjádřit pomocí čísla Debory [82]. Číslo Debory je bezrozměrná charakteristika, která byla původně použita pro charakterizaci elastických a viskoelastických materiálů. Pro účely charakterizace degradabilních materiálů lze toto číslo vyjádřit ve tvaru

$$D = \frac{\text{čas degradace}}{\text{délka života}}$$

Délka života materiálů odpovídá jeho plánované době využití. Pro degradabilní polymery je $D \to 0$ a pro nedegradabilní materiály je $D \to \infty$. Bidegradabilní polymery degradují obyčejně v důsledku působení mikroorganismů, jako jsou baktérie, plísně a řasy. V řadě případů probíhá také oxidační degradace, fotodegradace nebo hydrolytická degradace a souhrn všech těchto degradací se zjednodušeně označuje jako biodegradace. Speciální skupinu bidogradabilních polymerů tvoří tzv. **kompostabilní polymery**, které jsou dobře biodegradovatelné za podmínek zvýšené teploty v kompostu.
Vert a kol. [1] definují rozdíly mezi pojmy "biodegradovatelné", "bioerodovatelné", "biovstřebatelné" a "bioabsorbovatelné" cílně s ohledem na tkáňové inženýrství, tedy degradaci in *vivo* (v organismu).
"**Biodegradovatelné**" polymerní materiály se vyznačují degradací makromolekul, pokud jsou dispergovány in *vivo,* bez výrazného uvolňování z těla. Dochází k biologickému napadení, které vede k degradaci a tvorbě vedlejších produktů.
"**Bioerodovatelné**" polymery se vyznačují postupnou povrchovou degradací a následně vstřebatelností in *vivo.* Může dojít až k úplné eliminaci původního materiálu, a také nízkomolekulárních produktů vznikajících v průběhu bioeroze.
"**Bioabsorbovatelné**" jsou polymerní materiály, u nichž dochází k objemové degradaci a následně ke vstřebání in *vivo.* Může dojít až k úplné eliminaci původního materiálu a také nízkomolekulárních produktů vznikajících v průběhu objemové degradace.
"**Biovstřebatelné“** jsou polymerní materiály, které se rozpouštějí (s různou rychlostí) v tělních tekutinách bez porušení řetězců a snížení molekulové hmotnosti.
Další důležitý pojem je "biokompatibilita". "**Biokompatibilita**" je obecně schopnost materiálů fungovat v prostředí biomedicínského hostitelského systému bez jeho ovlivnění. Obecně musí být biokompatibilní materiály netoxické a nepoškozující hostitelský systém. U polymerních materiálů musí být také zajištěna netoxicita produktů rozkladu resp. degradace. Biodegradabilní polymery lze rozdělit do tří základních skupin [1, 5, 6]:

- V **první skupině** jsou polymery získávané z biomasy buď přímo, nebo modifikací. Příkladem jsou polysacharidy na bázi škrobu resp. celulózy.

- Ve **druhé skupině** jsou polymery, vyráběné klasickou chemickou syntézou z monomerů získávaných z obnovitelných biologických zdrojů. Tyto přírodní monomery mohou být produkty fermentace přírodních materiálů. Příkladem je kyselina polymléčná (PLA), což je alifatický polyester vyráběný z kyseliny mléčné získávané fermentací kukuřičného škrobu. V některých případech se mezi

biopolymery také zařazují polymery, kde byla část monomerních sloučenin získána z přírodních zdrojů, ale které nejsou biodegradovatelné. Příkladem je polytrimetytereftalát, kde byl propandiol vyroben z kukuřičného škrobu. Dále sem patří bio-polyetylén (BPE) získávaný polymerizací etylénu z bioetanolu, bio-nylon z dikyselin získávaných z biomasy a bio-polyuretany využívající polyolů rostlinného původu.

- Ve **třetí skupině** jsou polymery produkované mikroorganismy nebo geneticky modifikovanými baktériemi. Doposud jsou v této skupině především polyhydroxyalkonoáty (PHA) a bakteriální celulózy.

.

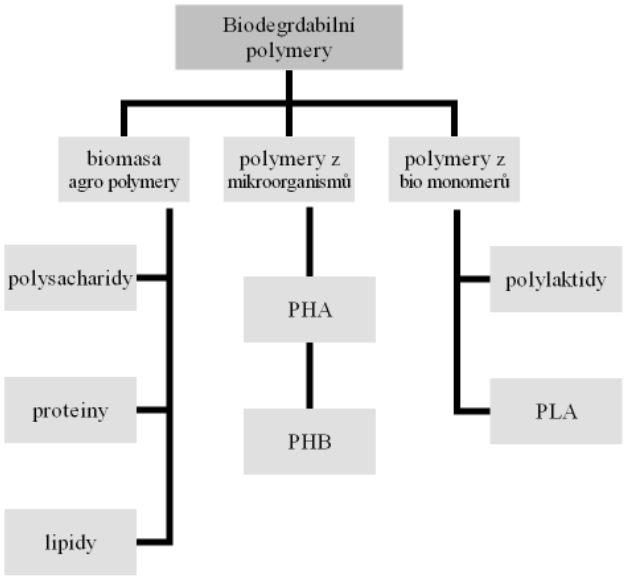
Vybrané typy biopolymerů jsou uvedeny v tab. 1 [2].

Tabulka 1 Základní typy biopolymerů

Přírodní polymery	**Příklady**
Proteiny	Kolagen, albumin, algináty, mořské řasy,
Polysacharidy	Hyaluronová kyselina, dextran, chitosan, cyclodextríny
Syntetické polymery	
Polyestery	Poly (mléčná kyselina), poly(glykolová kyselina), poly(hydroxy butyrát), poly(ε-kaprolakton), poly(β-jablečná kyselina), poly(dioxany)
Polyanhydridy	Poly(sebaková kyselina), poly(adipová kyselina), poly(tereftalová kyselina) a různé kopolymery
Polyamidy	Poly(imino karbonáty), polyamino kyseliny
Fosfor obsahující polymery	Polyfosfáty, polyfosfonáty, polyfosfazíny
Ostatní	Poly(kyano akryláty), polyuretany, polyortoestery, polydihydropyrany, polyacetály

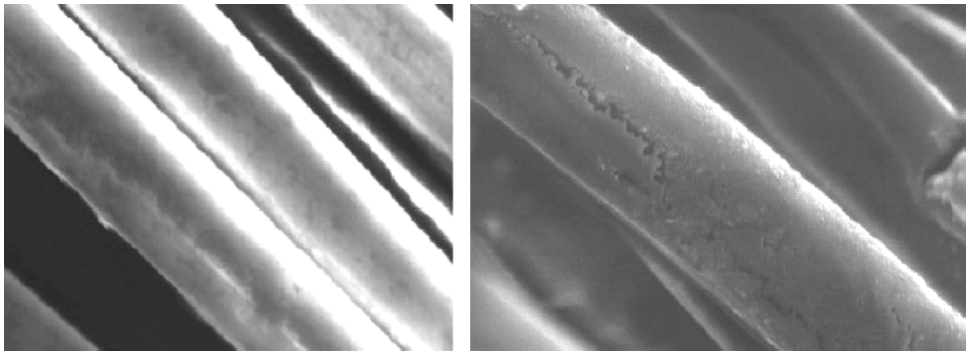
Na obr. 2 je uvedeno rozdělení některých bioplymerů podle způsobu jejich získávání. Doposud je k průmyslovému využití k dispozici pouze omezený počet biopolymerů. Při jejich aplikacích je obecně třeba hodnotit:

- toxikologické chování in *vivo*,
- rychlost a mechanismy degradace,
- fyzikálně chemické vlastnosti.



Obr. 2 Rozdělení některých biopolymerů podle způsobu získávání

V řadě případů se degradace projeví povrchovými změnami, jak je patrné z obr. 3.



Obr. 3 Změny povrchové struktury PLA vláken vlivem degradace a) PLA původní, b) PLA po degradaci ve fyziologickém roztoku po 9 týdnech

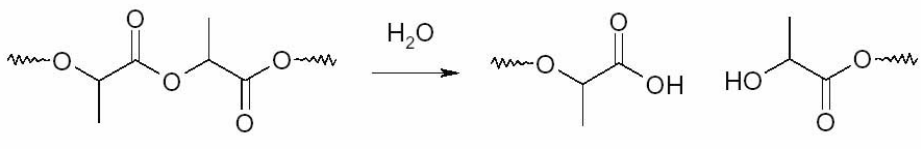
Při textilním zpracování vláken z biopolymerů mohou obecně vznikat potíže jak s konstrukcí textilních struktur (řada těchto vláken je křehká, málo tažná atd.), tak s případným zušlechťováním a barvením. Tyto problémy a relativně vysoká cena vláken z biopolymerů vede ke stavu, že v současné době se jejich průmyslové využití omezuje pouze na speciální aplikace.

Speciální oblastí využití biopolymerů jsou textilie pro medicínu (medicínské textilie). V této oblasti je nutné rozlišovat mezi **medicínskými textiliemi** schválenými pro použití v medicíně a textiliemi, které mají pouze jistý **medicínský efekt** (např. antibakteriální) resp. přispívají jistým způsobem ke zdraví nositelů. Pro medicínské účely je pochopitelně možné použít tato vlákna u řady standardních textilií a textilních struktur používaných pro běžné oděvní účely, ložní prádlo a bytové textilie. Výhodné jsou však aplikace, kde se využívá biokompatibilita a

biodegradabilita in vivo. I zde je kladen důraz na speciální vlastnosti (možnost ovlivnění léčebných procesů atd.).

4. Biodegradace polymerů

Pro medicínské aplikace se hodnotí především degradace v organismu tj. in vivo. Obyčejně se analogické degradační procesy projeví také v podmínkách uložení v půdě, kompostu nebo na skládkách. Je pochopitelné, že biodegradace nesmí výrazně ovlivnit materiály v průběhu jejich použití. Až po skončení cyklu jejich použití by měla nastoupit biodegradace vedoucí k jejich rozložení na jednoduché sloučeniny, které se snadno odstraní, resp. vyloučí z organismu. Jedním ze základních degradačních mechanismů je hydrolytická degradace (viz. obr. 4).

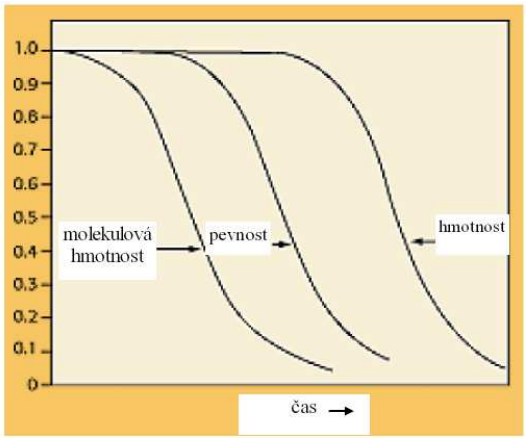


Obr. 4 Hydrolytická degradace esterové vazby v hlavním řetězci

V **první fázi** zde dochází k pronikání vody do struktury polymerů, převážně do amorfních, méně uspořádaných oblastí. Zde dochází k porušování vazeb v hlavním řetězci, což vede k částečné depolymerizaci. Kratší řetězce a fragmenty řetězců jsou pak snadněji rozpustné. Dochází sice ke snížení molekulové hmotnosti, ale s malým poklesem mechanických vlastností polymerů (krystalické oblasti tvořící matrici zůstávají zachovány). Snížení molekulové hmotnosti se v krátkém časovém intervalu (velmi rychle) projeví v poklesu mechanických vlastností, protože se degradace rozšiřuje do více orientovaných oblastí (viz obr. 5).

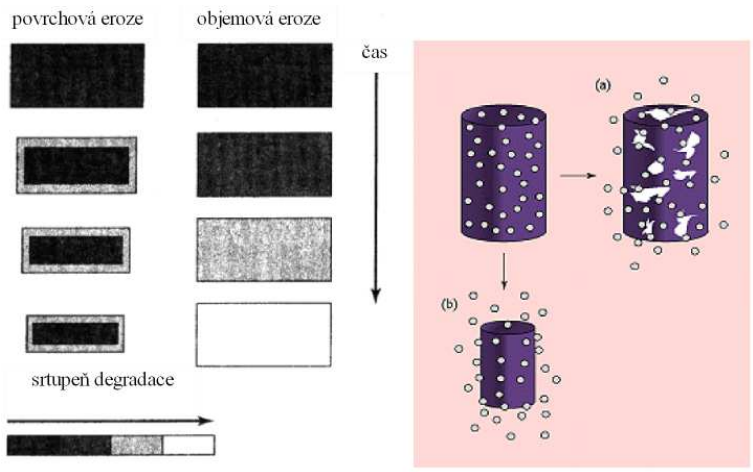
Ve **druhé fázi** dochází k enzymatickému působení, což se projeví v metabolizaci (trávení) polymerních fragmentů doprovázenému ztrátou hmotnosti materiálů (jejich částečnému odstranění.

Tento typ degradace, kdy rychlost penetrace vody je rychlostně určující a polymery jsou nejdříve převedeny na ve vodě rozpustné produkty, se označuje jako **objemová eroze**. Většina polymerů používaných in vivo degraduje tímto mechanismem.



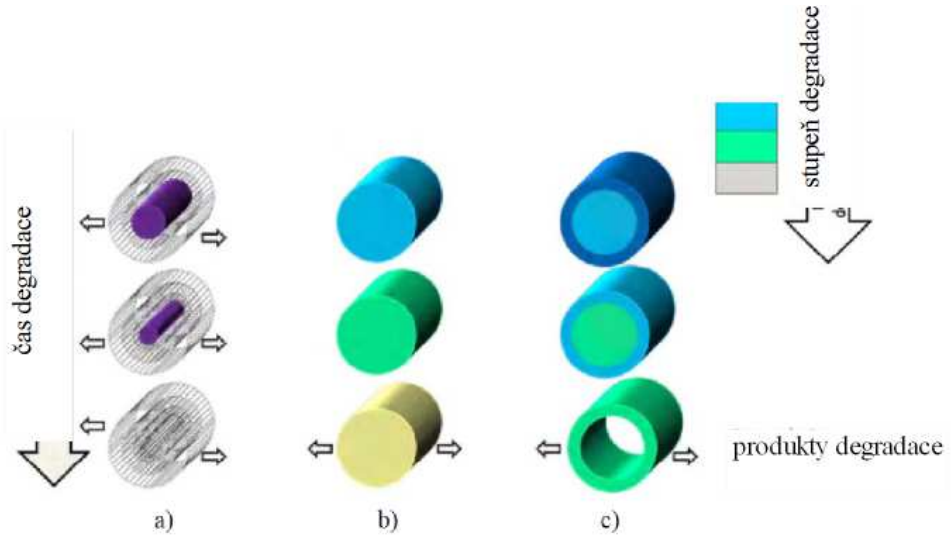
Obr. 5 Časová posloupnost změn vlastností polymerů v průběhu degradace in vivo [87]

Druhý typ biodegradace, tj. **povrchová eroze** nastává v případech, kdy je rychlost penetrace vody do polymeru pomalejší než rychlost porušování polymerních řetězců na ve vodě rozpustné produkty. Výsledkem je ztenčování při zachování tvaru (obr. 6 a 7).



Obr. 6 Rozdíly mezi povrchovou a objemovou degradací

K **povrchové erozi** dochází především u materiálů, které jsou sice hydrofobní, ale vazby v hlavním řetězci jsou citlivé na hydrolytické působení. Příkladem jsou např. polyanhydridy a polyortoestery. Ztráta hmotnosti je zde rychlejší než pronikání vody do struktury polymerů. Při **objemové erozi** dochází k degradaci v celém objemu a rychlost pronikání vody je vyšší než úbytek hmoty.



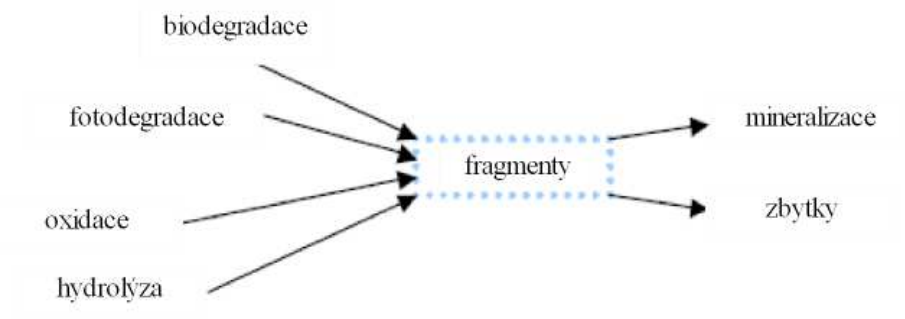
Obr. 7 Degradace biodegradabilních polymerů: a) povrchová eroze, b) objemová eroze c) objemová degradace s autokatalýzou

Obecně souvisí biodegradace (bioeroze) s těmito faktory:

- mechanismus absorpce a interakce s funkčními skupinami polymerů,
- chemická stabilita vazeb v hlavním řetězci,

- přítomnost katalyzátorů, aditiv, nečistot a plastifikátorů,
- geometrická forma polymerů.

Pomocí těchto faktorů lze do jisté míry řídit rychlost degradačních procesů. Obecně není žádný polymer zcela odolný vůči působení chemických a fyzikálních procesů v lidském těle. Většina procesů je však u řady polymerů příliš pomalá. Pro biopolymery, je charakteristické, že dochází ke fragmentaci jak v makro tak i mikroměřítku (obr. 8).



Obr. 8 Biodegradační rozklad biopolymerů

Mechanismy způsobující degradaci jsou chemické i fyzikální povahy. Mezi chemické patří zejména hydrolýza, oxidace a enzymatický rozklad. Fyzikální jsou sorpce a bobtnání, změkčování a napětím nebo únavou vyvolané praskání a štěpení resp. tvorba trhlin.

Při hydrolýze dochází k praskání řetězců vlivem reakce s vodou. U polymerů, které snadno hydrolyzují, závisí rychlost degradace na řadě faktorů jako je hydrofobicita, krystalinita, hodnota teploty zeskelnění T_g, podíl nečistot, počáteční molekulová hmotnost, polydisperzita, stupeň zesítění, technologické podmínky výroby (dloužení tepelná stabilizace) a geometrie (jemnost, tvar příčného řezu). Stupeň krystality kopolymerů kyseliny polyméčné PLA a kyseliny polyglykolové PGA (poměru PLA/PGA) je velmi úzce spjat s rychlostí degradace in *vivo* [3].

Při hydrolytické degradaci se projevuje objemový efekt (homogenní degradace), náhodné hydrolytické praskání řetězců a povrchová degradace na styku mezi kapalinou a polymerem. V tab.2 je uvedena doba do úplné degradace in vivo vybrané vlastnosti alifatických polyesterů (symbol L a D značí formy PLA, PCL je polykaprolacton)

Tabulka 2 Degradace alifatických biopolyesterů in *vivo* [79]

Polymer	Bod tání [^oC]	Tg [^oC]	Modul [GPa]	Degradace [měsíce]
PGA	225	35	7	6 - 12
PLA - L	173	60	2.7	>24
PLA -D	amorfní	55	1.9	12 - 16
PCL	58	65	0.4	>24

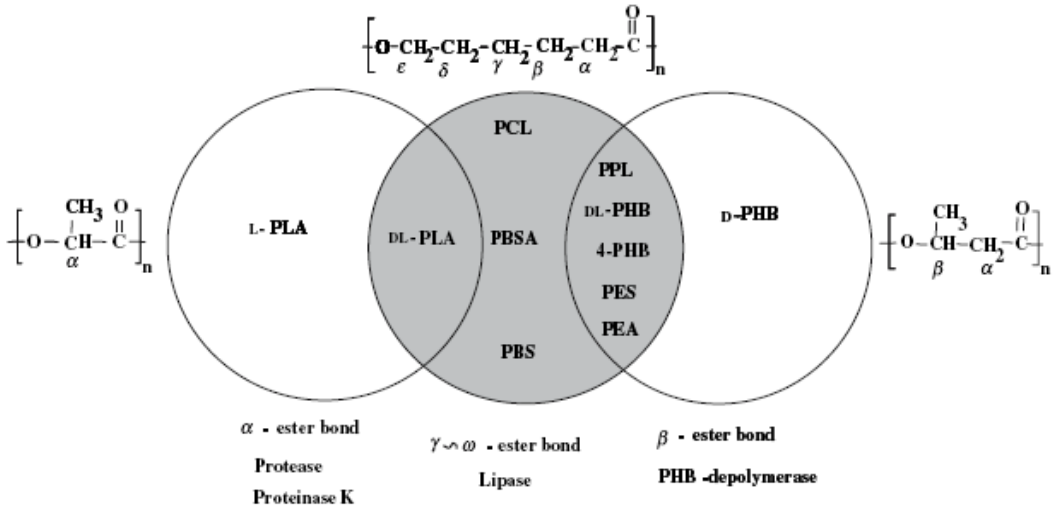
Oxidační biodegradace obyčejně zahrnuje odstranění vodíku a tvorbu iontu nebo radikálu. Existují dvě základní skupiny oxidační biodegradace:

- Přímá oxidace způsobená hostitelským systémem, která je způsobena uvolňováním superperoxidů např. makrofágy.
- Oxidace vyvolaná vnějšími podmínkami jako je fotooxidace nebo termooxidace.

V aerobních podmínkách lze oxidační degradaci vyjádřit schématem

$$polymer + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + biomasa + zbytek$$

Pro kvantifikaci oxidační biodegradace se měří biologická spotřeba kyslíku BOD. **Enzymatická degradace** se běžně vyskytuje u přírodních polymerů (např. kolagen enzymaticky degraduje působením kolagenáz, pektíny působením pektináz, proteiny působením proteáz atd.). Také u syntetických biopolymerů se projevuje enzymatická degradace (polyestery degradují působením esteráz atd.). Biodegradabilní polymery mohou být hydrolyzovány pasivně nebo aktivně za katalytického působení enzymů. Syntetické polymery s funkčními skupinami mají větší šanci na nespecifickou enzymovou degradaci. Některé typy baktérií podporují enzymatickou degradaci polymerů, což je důležité např. pro materiály na obaly. Seznam enzymaticky degradovatelných polymerů lze nalézt v práci [88]. Mezi biodegradabilní polymery se zařazují čtyři základní typy alifatických polyesterů tj. poly(3-hydroxybutyrát) (PHB), poly(ε-kaprolakton) (PCL), poly (butylén sukcinát) (PBS) a kyselina poly (L-mléčná) (PLA). Bylo zjištěno, že rychlost degradace těchto polyesterů v různém prostředí je v pořadí PHB = PCL > PBS > PLA. Procentní podíl degradujících mikroorganismu v půdě je pro PHB 0,2-11,4 %, pro PCL 0,6-11,0 %, pro PBS 0,2–6,0 % a pro PLA 0 – 0,04 % z celkového počtu mikroorganismů. Každý polyester je degradovatelný esterázami. Některé enzymy působí specificky. Např. PCL je degradovatelný lipázami. Na obr. 9 jsou znázorněny vztahy mezi jednotlivými polyestery a typy degradujících enzymů. Např. DL – PLA je degradován lipázami a PHB depolymerázami.



Obr. 9 Různé enzymy způsobující degradaci alifatických polyesterů [89]

Proteázy, lipázy, a PHB depolymerázy jsou enzymy endo-typu, které hydrolyzují vazby v polymerních řetězcích náhodně. Opticky aktivní polymery s vysokým bodem tání, jako jsou

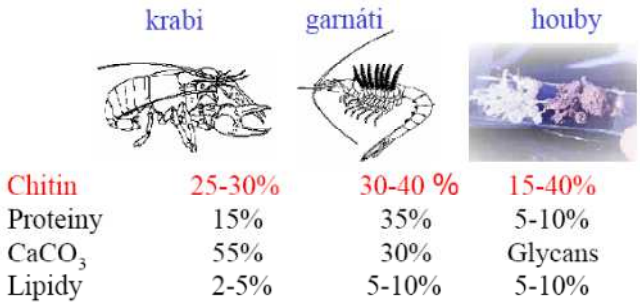
PHB a L-PLA jsou degradovány specifickými enzymy. Polyestery s vyšším počtem metylénových skupin s nižším bodem tání jsou degradovány lipázami [89].
Pro hodnocení biodegradace existuje celá řada různých testů. Vybrané americké testy ASTM jsou uvedeny v tab. 3.

Tabulka 3 Vybrané testy biodegradace polymerů

Číslo testu	Podmínky	Měření
ASTM D 5209-92	Aerobní odpadní kaly	CO_2
ASTM D 5210-92	Anaerobní odpadní kaly	CO_2/CH_4
ASTM D 5247-92	Aerobní specifické mikroorganismy	molekulová hmotnost
ASTM D 5271-93	Aerobní aktivované odpadní kaly	O_2/CO_2
ASTM D 5338-92	Aerobní řízené kompostování	CO_2
ASTM D 5437-93	Simulace mořské vody	Fyzikální vlastnosti
ASTM D 5509-94	Simulovaný kompost	Fyzikální vlastnosti
ASTM D 5511-94	Anaerobní biodegradace	CO_2/CH_4
ASTM D 5512-94	Simulovaný kompost	Fyzikální vlastnosti
ASTM D 5512-94	Simulovaná skládka odpadků	Fyzikální vlastnosti
ASTM D 5526-94	Urychlená skládka odpadků	CO_2/CH_4
MÍTI test	Směs mikrobů	O_2

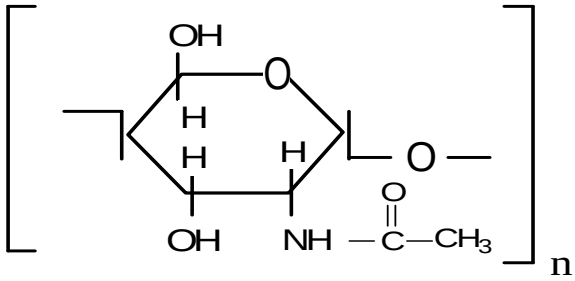
5. Chitin a chitosan

Chitin a chitosan jsou biologicky obnovitelné přírodní polymery. Jsou biodegradovatelné, biokompatibilní, netoxické a navíc biofunkční. Oba polymery mají celou řadu především biologicky zajímavých vlastností [90].
Jde o látky, které především podporují růst buněk jak u rostlin, tak i u živočichů a člověka. Podporují tvorbu nových tkání a urychlují hojení ran. Na druhé straně nejsou zcela biokompatibilní s tkáněmi. Pro tyto účely se používá směsných vláken, např. s kolagenem resp. přesněji tropokolagenem, které mají typickou trojitou spirálovou strukturu polypeptidických řetězců [61]. Chitin je po celulóze druhým nejrozšířenějším přírodním polymerem (z obnovující se přírodní suroviny). Ročně je k dispozici cca 10^{10} tun. Jde o přírodní látku vyskytující se ve škeblích, skořápkách krabů, raků, garnátů a dalších vodních živočichů chráněných pevným obalem (viz. obr. 10). Využívá se i hmyzu (škorpioni, pavouci, mravenci, brouci) a mikroorganismů, řas, hub, kvasinek a plísní [91].



Obr. 10 Přírodní zdroje chitinu

Struktura skořápek je hierarchická s uspořádanou fází chitinu [92]. Chitin je chemicky [(1,4)-2acetamido-2-deoxy-d-glukan] obsahující dvě hydroxylové skupiny [4]. Struktura chitinu připomíná silně celulózu. Liší se v tom, že místo primární OH skupiny je přítomna acetylovaná NH_2 skupina (viz. obr. 11)

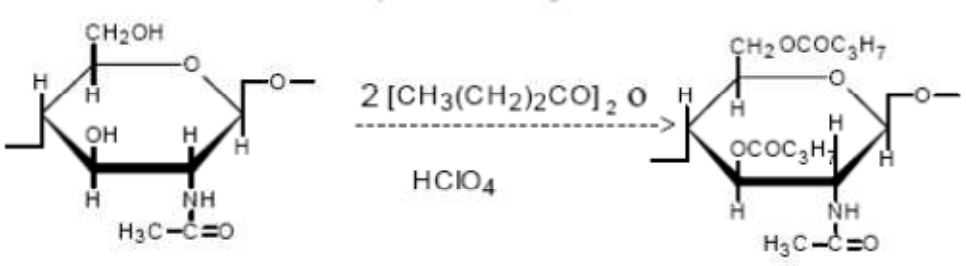


Obr. 11 Struktura chitinu

Přehled možností výroby a použití různých derivátů chitinu je uveden v příručkách [40, 41]. Ve skořápkách raků a garnátů je 20–50 % chitinu. Skořápky se nejdříve dekalcifikují v kyselině chlorovodíkové a pak se zahřívají v 1–2 mol/l roztoku NaOH pro odstranění proteinů a pigmentů. Zbude chitin jako bílý prášek. Chitin se vyskytuje ve dvou modifikacích. α-chitin má antiparalelní uspořádání a β chitin má paralelní uspořádání.

Chitin je možné rozpustit v koncentrovaném NaOH při intenzivním chlazení. Dochází k částečné deacetylaci (vzniku chitosanu). Takto deacetylovaný chitin je rozpustný i ve vodě. Díky silným intermolekulárním vodíkovým můstkům je α-chitin málo rozpustný a ani nebobtná v běžných rozpouštědlech. Je rozpustný ve speciálních rozpouštědlech jako je dimetyacetamid s obsahem 5–10 % LiCl a hexafluoraceton. Jeho přímé použití je tedy komplikované a drahé. Modifikace β-chitin je snadno rozpustná např. v kyselině mravenčí. Ve vodě velmi silně bobtná.

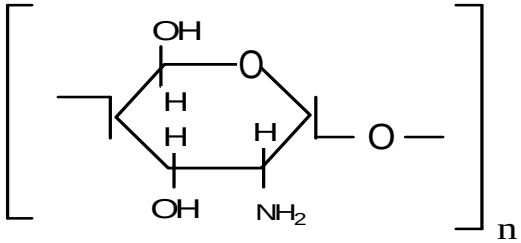
Butyrylchitin s vysokým stupněm substituce je dobře rozpustný v organických rozpouštědlech, Byl poprvé připraven v Japonsku [23]. Jednoduchá metoda přípravy dibutyrylchitinu (DBC), se stupněm substituce kolem 2 byla rozvinuta na Technické Universitě v Lodži [24-26] (obr. 12).



Obr. 12 Příprava dibutyrylchitinu (DBC),

Acylace chitinu je exotermní reakcí a musí probíhat za chlazení na teplotu 25-30^{o}C. Po cca 2 hodinách je docíleno požadovaného stupně acylace. Produkt se rozpustí v etanolu a filtruje. Jeho chemické a fyzikální vlastnosti jsou popsány v řadě publikací [27-33]. Porovnání

biologických vlastností DBC s chitinem bylo provedeno na Medical Academy ve Wroclawi a výsledky jsou publikovány v pracích [34 - 39]. Zmýdelněním (deacetylací) chitinu vzniká chitosan obsahující dvě OH skupiny a jednu NH_2 skupinu (viz. obr. 13).

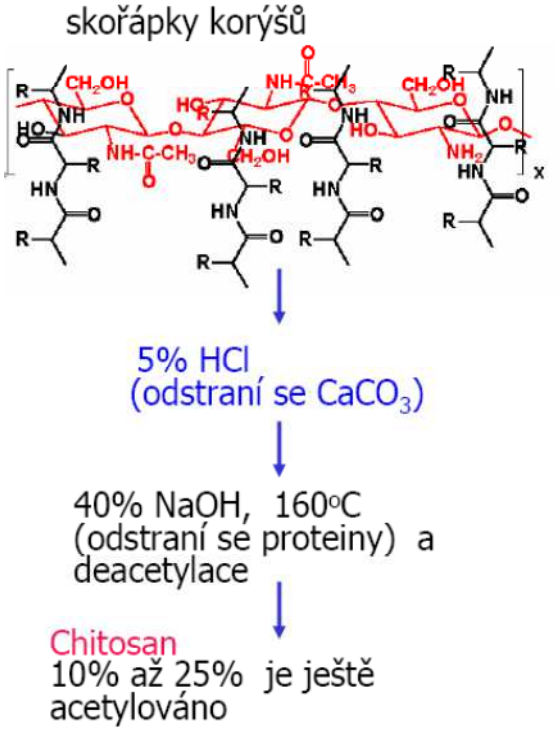


Obr. 13 Struktura chitosan

Chitosan má šroubovicovou strukturu. Váže se na negativně nabité povrchy a tvoří gely s cheláty přechodových kovů. Mezi jeho charakteristiky patří:

- kationová povaha s nízkou disociační konstantou,
- vysoká hustota náboje pro pH pod 6.5,
- hemostatický, bacteriostatický, fungistatický,
- antikoncepční, anti-rakovinotvorný, anticholesterolický,
- disociační konstanta K_a 6.0-7.0.

Chitosan také v důsledku přítomnosti NH_2 skupiny zastavuje růst celé řady bakterií, jako jsou Escheria Coli, Fusarium a Helmithosporium. Pro docílení inhibičního účinku postačuje kolem 0,025 % chitosanu.
Pro přípravu chitosanu se chitin zpracovává ve 40 – 50 % ním roztoku NaOH při 160^{o}C po dobu několika hodin. Materiál se označuje jako chitosan pokud je podíl deacetylovaných skupin alespoň 50%.
Chitosan obsahuje volné aminoskupiny, které způsobují polyelektrolytický efekt (kationové povahy), které umožňují řadu chemických reakcí. Antimikrobiální aktivita je pouze mírnější a trvanlivost působení je omezena biodegradací.
Chitosan je nerozpustný ve vodě a běžných organických rozpouštědlech, ale rozpustný v organických kyselinách pod pH 6. Stupeň polymerace je kolem 2000–4000. Schéma přípravy chitosanu je na obr. 14.
Jak amino tak hydroxylové skupiny chitosanu se snadno chemicky modifikují. Chitosan je pod pH 6 pozitivně nabitý polysacharid. Projevuje rozpustnost závislou na pH. Kyselina octová, mravenčí, a mléčná jsou běžně použitelné. Standardní je 1% kyselina octová (pH ~ 4). Rozpustnost v anorganických kyselinách je silně omezená. Chitosan je rozpustný v 1% kyselině solné, ale nerozpustný v kyselině sírové a fosforečné. Při vyšších pH (již kolem 7) dochází ke srážení a želatinaci. Chitosan tvoří gel s polyiontovými komplexy s aniontovými hydrokoloidy. Vlivem silných intra a intermolekulových vodíkových můstků jsou řetězce chitosanu obyčejně náhodně uspořádány.



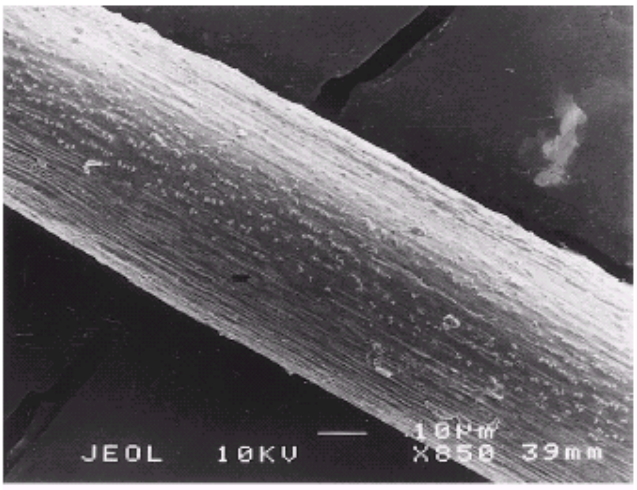
Obr. 14 Příprava chitosanu

Chitosan má polykationtové chování, širokospektrální antibakteriální účinky, antifungální účinky, vysokou rychlost likvidace mikroorganismů a malou toxicitu pro živočišné buňky.
Existuje několik mechanismů navržených pro popis antimikrobiálního působení chitosanu. Jedna hypotéza je založena na předpokladu, že polykationtová struktura chitosanu ovlivňuje negativně nabité části povrchu buněčných membrán a mění jejich propustnost. Jiná hypotéza je založena na představě, že chitosan se váže na DNA a zabraňuje syntéze RNA. Předpokládá se také, že NH_2 skupiny chitosanu se vážou na stěny buněk a zabraňují jejich růstu.
Chitosan má antibakteriální účinky pouze v kyselém prostředí vzhledem ke špatné rozpustnosti nad pH 6,5. Na základě výsledků práce [42] lze shrnout, že antibakteriální aktivita chitosanu závisí na počtu NH_2 skupin. Ve vodě rozpustný (nízkomolekulární chitosan) se váže na negativně nabitý povrch bakterií a ovlivňuje negativně buněčnou membránu. Oligomery chitosanu (molekulová hmotnost 8000) mohou pronikat do bakteriálních buněk a blokovat DNA. Bylo zjištěno, že antimikrobiální aktivita oligomerů chitosanu závisí na typu baktérie. Některé kmeny baktérií jsou účinně pasivovány oligomery chitosanu a některé jsou vůči oligomerům odolné [45].
S rostoucí molekulovou hmotností chitosanu do $9{,}16.10^4$ antibakteriální aktivita roste díky růstu počtu NH_2 skupin. U delších řetězců dochází ke stavu, kdy antibakteriální aktivita s molekulovou hmotností klesá díky vzniku silných intramolekulárních vodíkových můstků, které pasivují NH_2 skupiny. Zesítěný chitosan nemá antibakteriální účinky [43]. V práci [44] je ukázáno, že Chitosan v koncentracích 0,5 – 0,7% zvyšuje účinnost klasické, močovino formaldehydové pryskyřičné úpravy.
Roubováním chitosanu a jeho derivátů na povrch polyesterových vláken lze připravit antibakteriální produkt s účinky jak pro Gram pozitivní, tak i pro Gram negativní bakterie

[47]. Pro umožnění naroubování chitosanu se nejprve provádí roubování kyselinou akrylovou na aktivovaný povrch vláken (aktivace plasmou nebo UV zářením resp. ozonizací) a chitosan se roubuje až na kyselinu akrylovou [48].
Základním problémem při aplikaci chitosanu je ztráta antimikrobiálních účinků v alkalické oblasti pH (pasivace kationové povahy) a nízké stálostem na textiliích. Jednou z možností zlepšení je příprava rozpustných derivátů chitosan obsahujících skupiny schopné tvořit kovalentní vazby s textiliemi.
Existuje řada možností jak použít chitosan pro zlepšení antimikrobiální aktivity textilních materiálů ve fázi jejich zušlechťování [50- 53]. Bylo zjištěno, že chitosan má vyšší antibakteriální aktivitu než jeho oligomery [54].
Použití chitosanu pro trvalou antistatickou úpravu vyžaduje speciální postupy funkcionalizace povrchů podle typu vlákna. Pro vlnu, polyamidová a akrylová vlákna lze často využít iontových interakcí a pro bavlnu zesíťovacích prostředků. Potíže činí zejména materiály polyesterové.
Jednou možností je povrchová modifikace polyesteru dodecylaminem technikou barvení (podobně jako barvení disperzními barvivy). Na povrchu takto zpracovaného polyesteru jsou pak přítomny aminoskupiny, které se mohou využít pro vazby chitosanu přes kotvící reaktivní látky typu hydroxy nebo metoxy dichlortriazinů. Druhá možnost spočívá v modifikaci chitosanu pomocí dlouhých alkylových řetězců a fixace vzniklých látek technikou barvení disperzními barvivy.
Částečné kompatibility chitosanu s celulózou se využívá pro přípravu směsných vláken. Jednou z možností je vmísení emulze chitosanu do spřádacího roztoku (viskózy). Výsledná vlákna mají dispergována ve svém objemu částice chitosanu o rozměrech 0,1 – 0,5 µm. [56].
Pro zlepšení pevnostních charakteristik chitosanových vláken se využívá zesítění různými prostředky (standardní síťovací činidla pro bavlnu, epichlorhydrin, glyoxal atd.). To však pasivuje antimikrobiální efekty chitosanu.
Z dalších aplikací chitosanu a chitinu jsou zajímavé chirurgické šicí nitě, které jsou vstřebatelné a kationové flokulační prostředky pro čištění odpadních vod. Výhodné je také jejich použití jako hypocholesterolaemických látek snižujících úroveň cholesterolu v krvi a médií pro imobilizaci buněk, resp. enzymů.

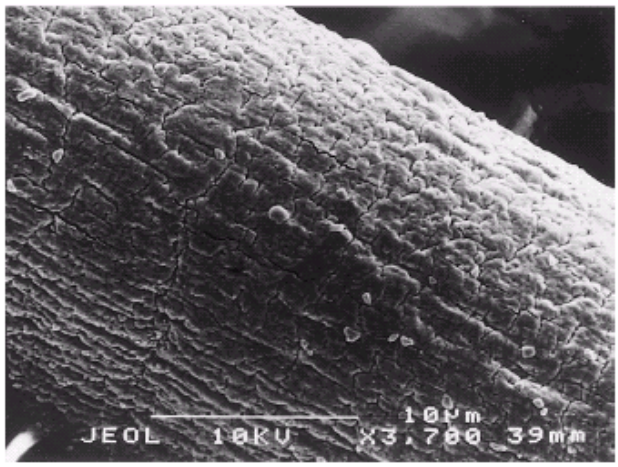
6. Chitinová vlákna

Pro přípravu chitinových vláken se standardně využívá jeho rozpustnosti v alkalickém prostředí. Obyčejně se provádí zvlákňování 5-8 %-ního roztoku chitinu ve 14 %-ním NaOH za mokra. Jako srážecí lázeň se volí kyselina sírová o koncentraci 10 % v kombinaci s 25 % Na_2SO_4 a 1,3 % $ZnCl_2$ při teplotě 45-50^{0}C. Jemnost vláken je obyčejně kolem 3 dtex. Jsou popsány způsoby zvlákňování z roztoku chloridu litného (LiCl) v a dimetylformamidu do srážecí lázně obsahující butanol nebo zvlákňování chitinu v roztoku kyseliny mravenčí a dichloroctové do srážecí lázně obsahující aceton.
Povrchová struktura chitinového vlákna je na obr. 15. Jsou patrné povrchové rýhy a nestejnoměrnosti způsobené v průběhu neutralizace a dehydratace při zvlákňování.



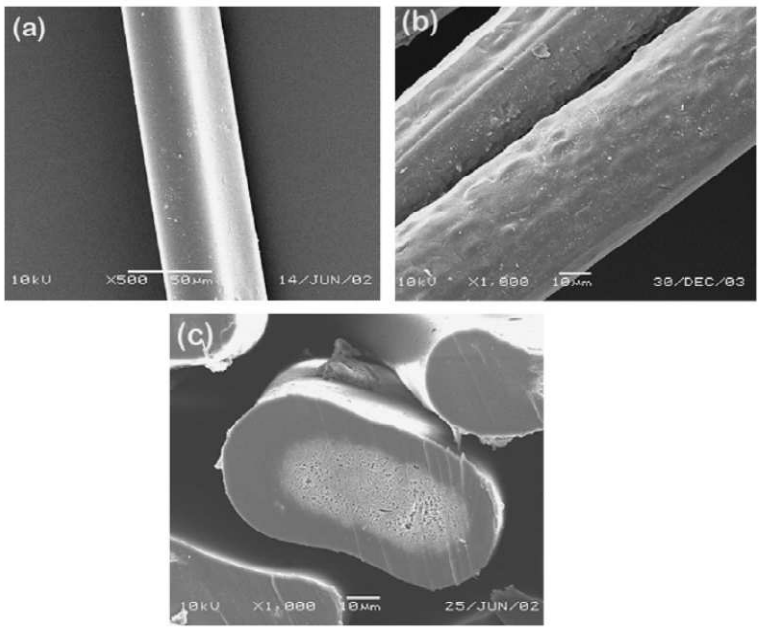
Obr. 15 Povrchová struktura chitinového vlákna [58]

Zajímavá je také výroba směsných vláken získaných společným zvlákňováním alkalického roztoku chitinu a fibroinu z přírodního hedvábí. S růstem obsahu fibroinu dochází k poklesu pevnosti i tažnosti vláken [57]. Struktura povrchu takového směsného vlákna je poměrně členitá s řadou podélných rýh vzniklých při srážení a sušení (obr. 16).



Obr. 16 Povrchová struktura směsného vlákna chitin/fibroin [58]

Pevnost směsných vláken s obsahem 33% fibroinu je kolem 0,1cN/dtex a tažnost 0,71 %. Snahou je připravit chitinová vlákna s paralelní orientací (β modifikace), což by zajistilo zlepšení mechanických charakteristik.
V práci [63] je popsána příprava antimikrobiálních vláken na bázi dibutyrylchitinu (DBC), který je rozpustný v organických rozpouštědlech. Vlákna se připravují klasickým postupem zvlákňování za mokra z 18%ního DBC rozpuštěného v dimetylformanidu při 25^{o}C do vodní lázně obsahující 20% dimetylformamidu. Dibutyrylchitin (DBCH) má výborné vláknotvorné vlastnosti a je celkem snadno rozpustný v řadě organických rozpouštědel.
Alkalickým zpracováním textilií z DBCH lze regenerovat chitin bez porušení makrostruktury a při zvýšení mechanických vlastností. Struktura vláken na bázi dibutyrylchitinu (DBCH) je uvedena na obr. 17 [93].



Obr. 17 (a) povrch DBCH vláken (zvětšení 500×), (b) povrch alkalicky zpracovaného vlákna (zvětšení 500×) a (c) příčný řez vlákna (zvětšení 1000×) [93]

7. Chitosanová vlákna

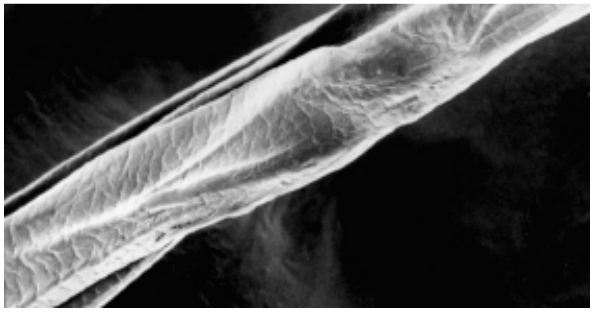
Na rozdíl od chitinu má chitosan výborné vláknotvorné vlastnosti a lze ho jednoduše zvlákňovat. Je snadné vyrábět také chitosanové folie a pěnové materiály.

Pro zvlákňování chitosanových vláken se používá roztok obsahující 5 % chitosanu a 2 % kyseliny octové. Jako srážecí lázeň se používá 10 % NaOH v kombinaci s 30 %-ním roztokem octanu vodného při 30 až 40^0C. Po koagulaci následuje praní pro odstranění přebytku alkálie a dloužení na dloužící poměr kolem 3. S výhodou se provádí dloužení v horké vodě. Výsledná jemnost se pohybuje od cca 3 dtex výše. Mechanické vlastnosti chitosanových vláken v porovnání s chtinovými jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4 Mechanické vlastnosti chitinových a chitosanových vláken

vlákno	Pevnost[cN/dtex]	Tažnost [%]
Chitosan	0,78-1,24	13-28
Chitin	0,79	27

Povrchová struktura chitosanového vlákna je znázorněna na obr. 18.



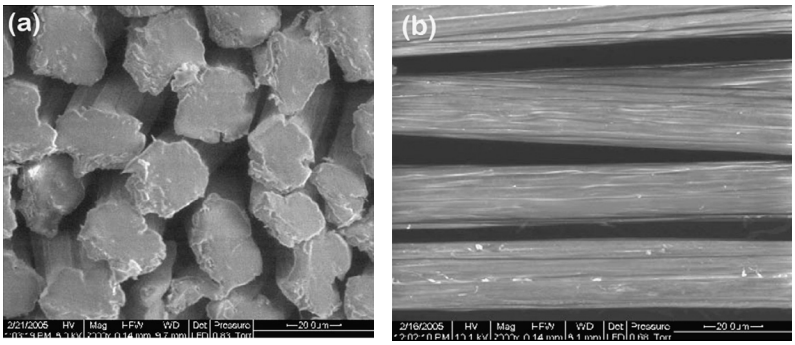
Obr. 18 Povrchová struktura chitosanového vlákna [81]

Základní nevýhodou chitosanových vláken je malá pevnost za mokra [74]. Pro její zlepšení je možné volit zesítětění (epichlorhydrinem) nebo přípravu směsných vláken. S ohledem na podobné podmínky přípravy je nejvýhodnějším použít směs chitinu s polyvinylalkokolem. Vzniklá vlákna již mají zlepšené mechanické vlastnosti a zvýšenou schopnost absorpce vody. Další možností zvýšení biologické aktivity lze docílit modifikací NH_2 skupiny. Obyčejně se používá acylace pomocí anhydridů kyselin a roubování pomocí lineárních nenasycených uhlovodíků [59]. Chitosan je také možno roubovat na povrch vhodně upraveného polyesterového vlákna [60].
Je zajímavé, že sulfonované deriváty chitosanu a chitinu se hodí jako protisrážlivé látky. Chitosanová vlákna jsou trombogenní a hemostatická. N hexanoyl derivát chitosanu má anti trombogení účinky.
Antimikrobiální vlákna na bázi viskózy s přídavkem chitinu, resp. chitosanu produkují japonské firmy. Vlákna Chitopoly (Fuji Spinning) jsou připravena z viskózy obsahující chitosanový prášek [64]. Tato vlákna mají antimikrobiální a deodorační účinky.
Základní funkcí chitosanu je aktivace enzymů lysozimu a chitinázy, které rozkládají buněčné membrány bakterií.
Vlákno Crabyon je připraveno mísením zvlákňovacích roztoků viskózy a alkalického xantogenátu Chitinu [65]. Tato vlákna mají kromě antimikrobiálních vlastností také schopnost absorpce iontů kovů (viz obr. 19).



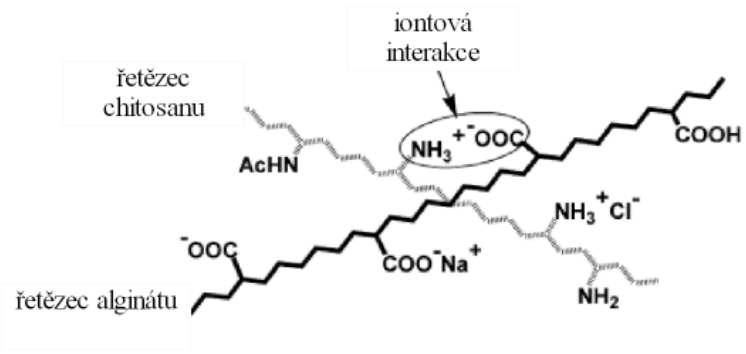
Obr. 19 Vlákna Crabyon (červené shluky tvoří chitosan)

Alginátová vlákna obsahující hydrolyzovaný chitosan jsou mechanicky odolnější a mají antibakteriální účinky, takže je lze s výhodou použít pro textilie určené k hojení ran [66]. Steplewski a kol. [94] navrhli dva způsoby výroby alginátových vláken s obsahem chitosanu. První metoda spočívá v dodávce chitosanu do srážecí lázně při výrobě alginátu. Maximální obsah chitosanu ve vlákně je pak jen 3.1%.
Druhá metoda spočívá ve speciální zušlechťovací operaci alginátových vláken pomocí chitosanu. V tomto případě lze dosáhnout obsahu až 9.2 % chitosanu ve vláknech. Je možné také přidat chitosan do zvlákňovacího roztoku spolu s polyvinylpyrrolidionem. V tomto případě je obsah chitosanu kolem 11,6%. Směsná vlákna mají pevnost 22,2 cN/tex a tažnost 19%. Jejich struktura je na obr. 20.



Obr. 20 Směsná vlákna algginát chitosan [95]

Možné iontové interakce mezi vláknem z alginátu sodného a chitosanem jsou na obr. 21 [96].



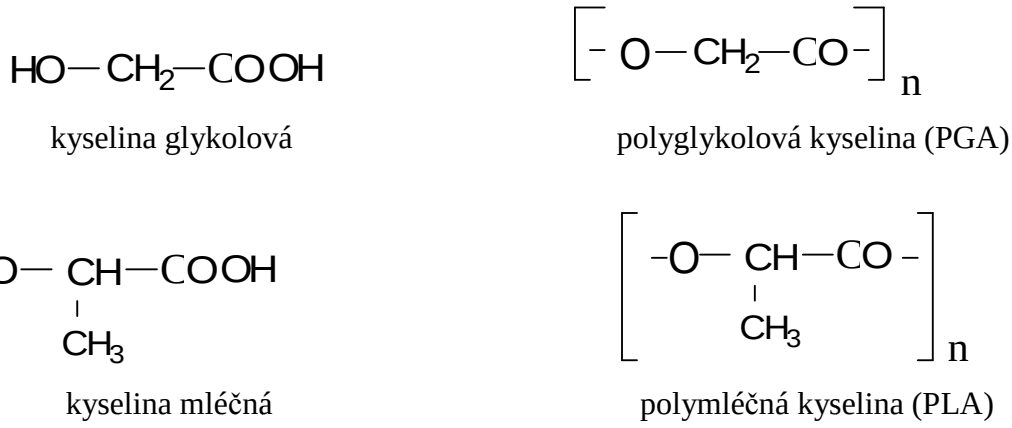
Obr. 21 Iontové interakce mezi vláknem z alginátu sodného a chitosanem [96]

Alginátová vlákna zušlechtěná hydrolyzovaným chitosanem (který proniká do jádra) mají jádro plášťovou strukturu [95]. Je možno připravit směsná vlákna s variabilním obsahem chitosanu (0,5–6% w/w) a hydrolyzovaného chitosanu (0,7–25% w/w). Alginátová vlákna s hydrolyzovaným chitosanem mají výrazné antimikrobiální účinky s pomalým uvolňováním aktivní substance (fragmentů hydrolyzovaného chitosanu). Chitosan lze kombinovat také s celou řadou dalších polymerů jako je celulóza, fibroin, tropokolagen atd.

8. Alifatická polyesterová vlákna

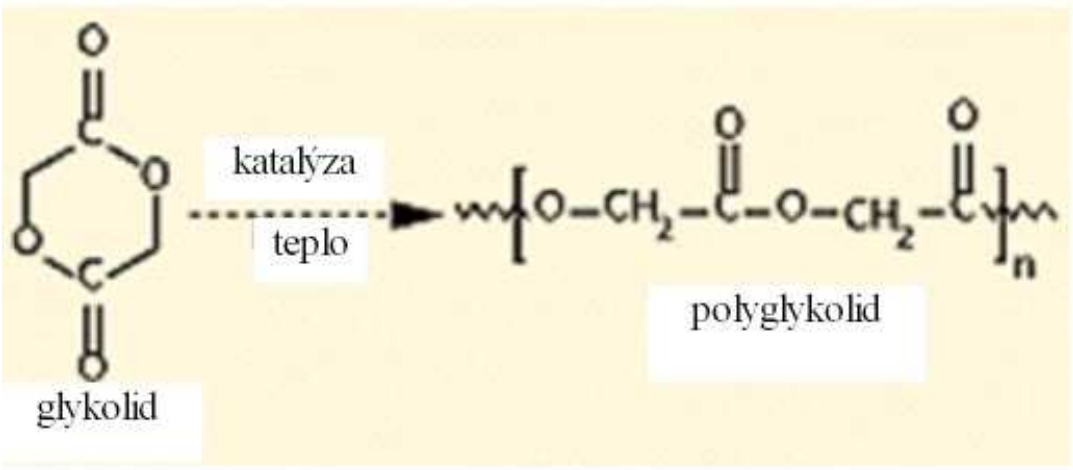
Příprava alifatických polyesterů na bázi jednoduchých alifatických hydroxykyselin byla popsána již Carothersem v r. 1932. Jejich nízká molekulová hmotnost a špatné mechanické vlastnosti však neumožnily výrobu vláken. V r. 1954 již byla patentována výroba vysoce molekulárních alifatických polyesterů na bázi kyseliny mléčné, ale vzhledem k vysoké hydrolytické degradaci nebylo ve vývoji pokračováno. V r. 1972 bylo zavedeno vlákno na bázi kopolymerů kyseliny mléčné a glykolové. Toto vlákno bylo určeno pro vstřebatelné obvazy. Širšímu rozvoji však bránila vysoká cena polymeru.

Až na konci 80 tých let byla nalezena technika bakteriální fermentace D-glukózy získávané z kukuřičného škrobu, která umožnila vyrábět tyto biodegradabilní polymery a vlákna v širším měřítku [70, 71]. Mezi nejjednodušší alifatické polyestery patří polykondenzační produkty dvou základních alifatických hydroxykyselin, tj. kyseliny glykolové a mléčné (lactic acid).



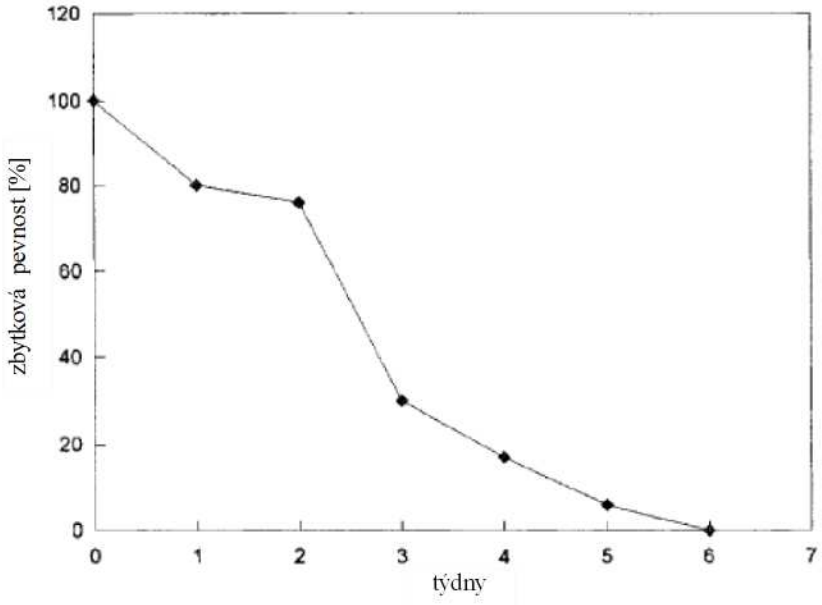
Obr. 22 Alifatické polyestery

Kyselina polyglykolová (PGA) je nejjednodušší alifatický polyester. Výchozí surovinou pro její přípravu je kyselina glykolová, která se obyčejně dimerizuje na cyklický lakton – glykolid. Ten se polymerizuje při otevření kruhu na vysokomolekulární PGA, obsahující cca 1 - 3% monomerních zbytků viz obr. 23.



Obr. 23 Syntéza PGA.

Polyglykolová kyselina PGA má vysokou krystalinitu (46-55%), vysoký bod tání (220-225°C) ale poměrně nízkou teplotu zeskelnění 35-40°C. Vzhledem k vysoké krystalinitě je nerozpustná ve většině organických rozpouštědel s výjimkou vysoce fluorovaných sloučenin jako je hexafluoroisopropanol. Vlákna z PGA jsou příliš tuhá pro většinu aplikací s výjimkou různých opletů. Proto se většinou používá kopolymerů s jinými alifatickými polyestery (PLA). Chirurgické šicí nitě z PGA ztrácejí kolem 50% pevnosti po 2 týdnech a 100% po 4 týdnech. Jsou úplně absorbovány v organismu po 4 - 6 měsících. PGA je silně hydrofilní a ve vodě se projevuje rychlá ztráta pevnosti (rozklad za 2-4 týdny). Průběh degradace PGA ve fyziologickém roztoku in vitro je na obr. 24.

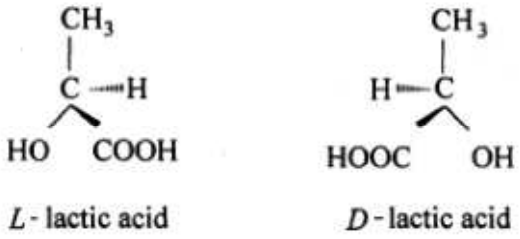


Obr. 24 Závislost ztráty pevnosti na čase při *in vitro* degradaci PGA [82]

Kyselina polymléčná (PLA) s vysokou molekulovou hmotností se dá připravit dvěma způsoby. První je přímá kondenzace s využitím rozpouštědel v podmínkách extrémně nízké koncentrace vzduchu (za vakua). Při přímé polykondenzaci je použito rozpouštědlo pro odstranění vznikající vody. Tento postup použil již Carothers. Výsledný polymer má pouze střední průměrnou hmotnost.

Druhý způsob je založený na tvorbě cyklického dimeru, což nevyžaduje rozpouštědla. Tento dimer lze snadno čistit destilací. Tento postup následně využívá katalyzované polymerace s otevíráním kruhu. Jeho výhodou je možnost řízení molekulové hmotnosti PLA [97].

Alternativním postupem je biosyntéza PLA a následně příprava laktidu resp. PLA. Laktid existuje ve dvou optických izomerech, D a L. L-laktid se vyskytuje přirozeně a DL-laktid synteticky připravená směs D - laktidu a L – laktidu. Také kyselina mléčná existuje ve dvou základních opticky aktivních stereoizomerech L a D (obr. 25). Tyto izomery ovlivňují jak stupeň krystalinity, tak i bod tání.



Obr. 25 Izomery kyseliny mléčné

Kyselina mléčná získaná fermentací je z 99,5% pouze L-forma. Jde o bezbarvé, silně hygroskopické krystalky. Bod tání je 18°C pro směsnou formu je to 53°C. Bod varu je 85°C. Homopolymer kyseliny L - mléčné (PLLA) je semikrystalický, s poměrně vysokou pevností resp. modulem a nízkou tažností. Statistický kopolymer D, L forem (PLDLA) je amorfní polymer složený z náhodně uspořádaných obou izomerních forem. Tento materiál má nízkou pevnost a vyšší tažnost. Podléhá značně

rychleji degradaci, takže se hodí pro speciální aplikace (řízené dodávání léčiv). Kyselina poly-(L)mléčná má kolem 37% krystalické fáze, bod tání 175-180°C. V přítomnosti D-formy klesá bod tání až na 130^{o}C. Teplota zeskelnění PLLA je T_g = 60^{o}C. Průměrná molekulová hmotnost PLA je kolem 300 000. Metyl skupina u PLA zvyšuje její hydrofobitu (malá sorpce vody). Rychlost hydrolýzy PLA je podstatně menší než u PGA. K úplné degradaci in ivo dochází až po více než dvou letech. Používají se i kopolymery PLA s PGA, které jsou podstatně hydrofilnější (VicrylTM a Polyglactin 910^{TM}).

Hydrolytická degradace probíhá v těchto krocích:

- difúze vody do vláken (amorfní oblasti),
- hydrolýza esterových vazeb (snížení molekulové hmotnosti): náhodné praskání – rychlá fragmentace,
- buněčná degradace (makrofágy, lymfocyty a neutrofily).

PLA tedy nepotřebuje enzymy pro degradaci hydrolýzou esterových vazeb. Degradace silně závisí na velikosti a tvaru materiálu, podílu D a L formy a teplotě. Tepelná degradace PLA se projevuje při teplotách nad 200°C oxidativním praskáním řetězců a trans esterifikačními reakcemi. Také podmínky kompostace v průmyslovém měřítku tj. relativně vysoké teploty (přes 50^{o}C) a vysoké relativní vlhkosti podporují degradaci PLA.

Vybrané fyzikální vlastnosti PLLA jsou uvedeny v tab. 5.

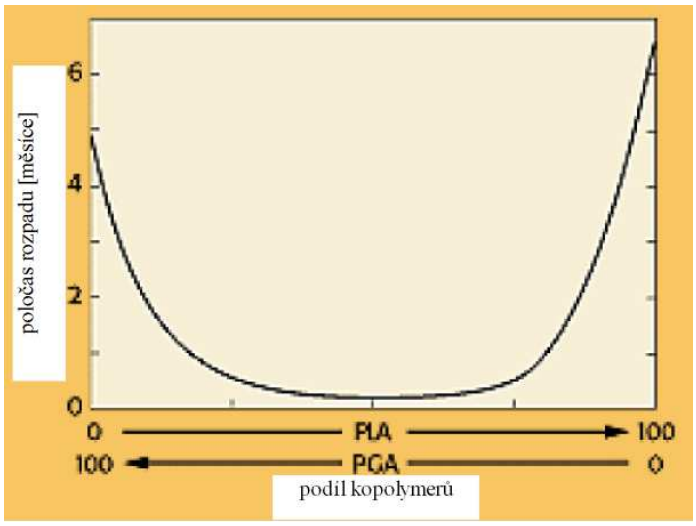
Tabulka 5 Vybrané fyzikální vlastnosti PLLA

Vlastnost	PLLA
Mol hmotnost [Da][1,2]	100 000 – 300 000
Krystalinita [%][2]	10 -40
Povrchová energie[dyn]	38
Parametr rozpustnosti [$J^{,5}cm^{-1,5}$] [3]	19 -20.5
Teplo tání [J g^{-1}] [3]	81 - 93
Hustota [kg m^{-3}] [3]	1250

1…Cargill Dow, interní publikace 2000,
2… Mobley D. P. Plastic from microbes, Rept 2004,
3… Hideto a kol. [77]

PLA podléhá také enzymatické biodegradaci působením mikroorganismů např. pomocí proteinase K z Tritirachium album. První mikroorganismus degradující PLA (Amycolatopsis) byl izolován z půdy. Mnoho kmenů mikroorganismů rodu Amycolatopsis a Saccharothrix je schopno degradovat PLA [98].

Poly (laktid-co-glykolid) vzniká kopolymerizací glykolidu a laktidu při otevření kruhů. Kopolymery glykolidu s L - laktidem resp. DL - laktidem se využívají zejména pro dávkování léčiv. Jejich mechanické vlastnosti a biodegaradabilita se mění nelineárně s obsahem jednotlivých monomerů. Např. kopolymer 50% glykolidu a 50% DL - laktidu degraduje rychleji než jednotlivé homopolymery (viz. obr. 26).

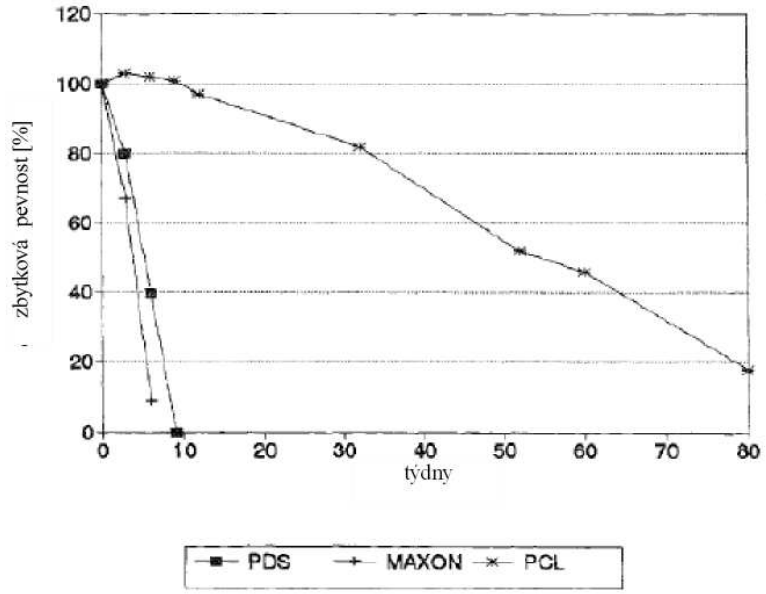


Obr. 26 Poločas rozpadu PLA a PGA kopolymerů implantovaných do tkáně krys [78]

Kopolymery L-laktidu s 25-70% glykolidu jsou amorfní díky porušení regularity řetězců komonomerem. Kopolymer 90% glykolidu a 10% L-laktidu dodává firma Ethicon jako vstřebatelné chirurgické šicí nitě pod názvem Vicryl. Ke vstřebání dojde během 3 - 4 měsíců a pokles pevnosti nastává až po delším čase.

Kopolymery glykolidu s trimetylén karbonátem (TMC), označované jako polyglykonáty, se používají také jako vstřebatelné chirurgické šicí nitě (produkt Maxon firmy Davis and Geck). Jde typicky o A-B-A blokové kopolymery, kde centrální část B je TMC a krajní části A jsou glykolidy.

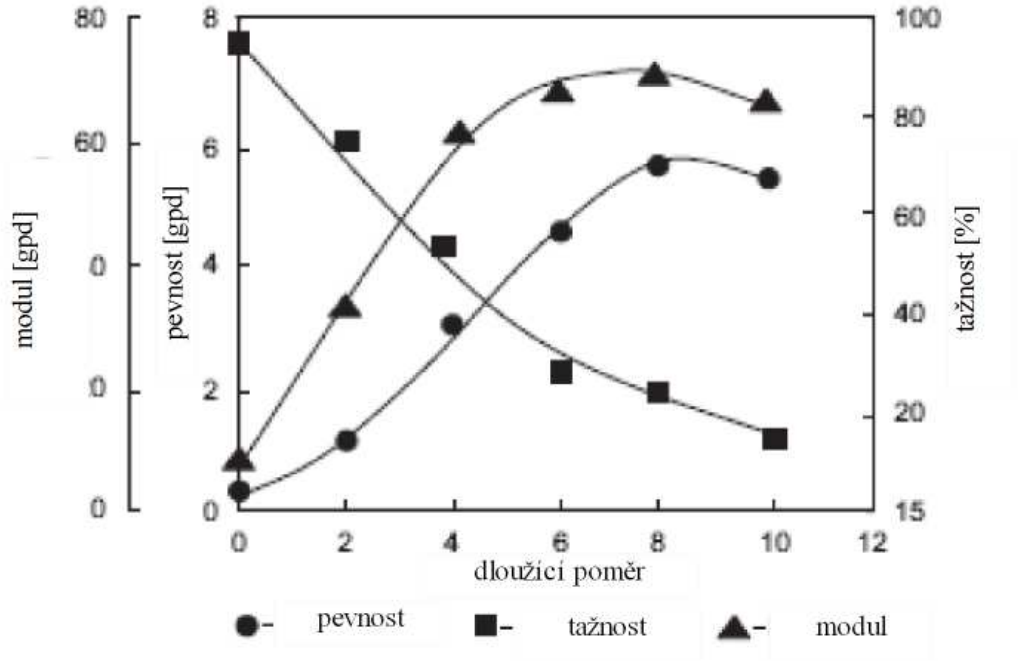
Výsledný polymer je flexibilnější než čistý PGA a je vstřebatelný přibližně po 7 měsících. Glykosidy lze také kopolymerovat s TMC a *p*-dioxanonem. Výsledný terpolymer se vstřebá v průběhu 3 - 4 měsíců a je méně tuhý v porovnání s PGA.



Obr. 27 Ztráta pevnosti při i*n vivo* degradace vstřebatelných chirurgických šicích nití [84].

Poly(ε-kaprolakton) se běžně vyrábí polymerací ε-kaprolaktonu při otevření kruhu. Vzniká semikrystalický polymer s bodem tání 59 - 64°C a teplotou zeskelnění -60°C. Je biokompatibilní s tkáněmi a používá se pro biodegradabilní chirurgické šicí nitě zejména v Evropě. Homopolymer degraduje poměrně pomalu (řádově kolem 2 let), a proto se připravuje celá řada kopolymerů. Např. kopolymer s DL - laktidem degraduje výrazně rychleji a navíc má podstatně sníženou tuhost. Blokový kopolymer ε-kaprolaktonu s glykosidem se používá pro výrobu monofilových chirurgických šicích nití (Monacryl firmy Ethicon, Inc. Somerville, NJ).
Ztráta pevnosti chirurgických šicích nití z homopolymu PCL v porovnání s průmyslově vyráběnými produkty PDS (Ethicon Incorporated) a MAXON (Davis & Geco) pří degradaci in vivo je na obr. 27 [84].

Pro výrobu **PLA vláken** se používá vysokomolekulární poly (L-mléčná) kyselina. Vlákna jsou pak často označována také jako PLLA. Je možné použít jak zvlákňování z taveniny (190–240^{o}C), tak i roztoku (směs chloroform/toluen). Následně probíhá dloužení za vyšších teplot (160^{o}C). Mechanické vlastnosti PLA vláken jsou silně závislé na podmínkách přípravy. Pevnost běžných vláken se pohybuje od 0,5–0,8 GPa a modul 7–10 GPa. Lze docílit pevnosti až 2,3 GPa. Tažnost vláken je 18–25 %. Pomocí zvlákňovámí dry-jet-wet, kdy je jako rozpouštědlo sráželo použito chloroformu a metanolu lze připravit PLA vlákna s pevností až 0,60 GPa a modulem 8,2 GPa. Mechanické charakteristiky těchto vláken se mění s použitým dloužícím poměrem (obr. 28).



Obr. 28 Vliv dloužícího poměru na mechanické vlastnosti PLLA vláken [99].

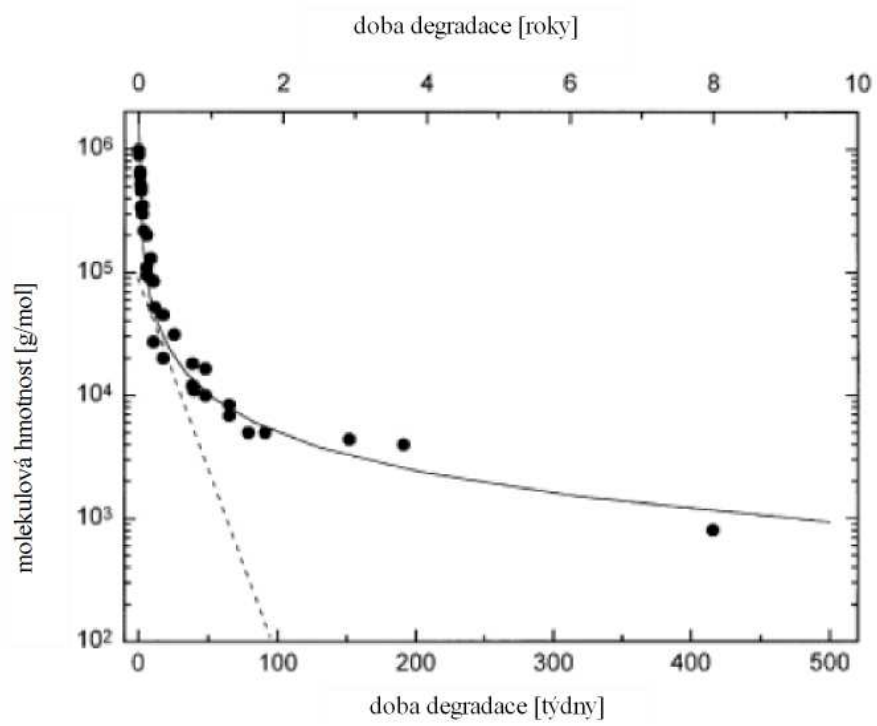
PLLA vlákna jsou krystalická (stupeň krystalinity až 60 %) a jejich biologická odolnost závisí na úrovni mechanických vlastností. V průběhu zvlákňování a dloužení dochází ke snížení molekulové hmotnosti vláken až na 1/3.

Ve srovnání s klasickými polyestery jsou vlákna na bázi PLA hydrofilnější (navlhavost 0,6 %) a mají nižší měrnou hmotnost (1250 kgm^{-3}). Jsou odolné vůči UV záření a jejich bod tání lze měnit v širokých mezích. Jsou nehořlavá a mají dobré zotavovací schopnosti. Je možné provádět jejich barvení disperzními barvivy. Pro snížení ceny vláken je možné použít bikonstituentní vlákna PLA/PP, kde PLA je v povrchových vrstvách.

Morfologie PLLA vláken ovlivňuje silně také průběh hydrolytické degradace. Tvorba mikro porušení v důsledku tepelných polí může silně ovlivnit procesy absorpce vody a tím i snižování molekulové hmotnosti v prvních fázích hydrolytické degradace.

Také vyšší přístupnost amorfních oblastí je důvodem pro jejich rychlejší degradaci. Krystalické, dobře organizované částice však mohou být velmi stabilní a odolné vůči hydrolýze. Pomocí extrapolace bylo nalezeno, že degradace těchto polymerních zbytků muže nastat až po 40-50 ti letech [103].

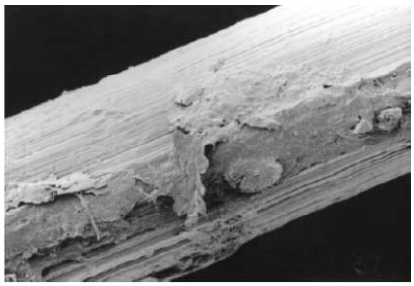
Na obr. 29 je znázorněn průběh hydrolytické degradace (vyjádřený poklesem molekulové hmotnosti) PLA jako funkce času degradace in vivo. Plná čára platí pro PLLA a čárkovaná čára je predikce pro PLDLA.



Obr. 29 Molekulová hmotnost PLA jako funkce času degradace in vivo. Plná čára PLLA, čárkovaná PLDLA [103].

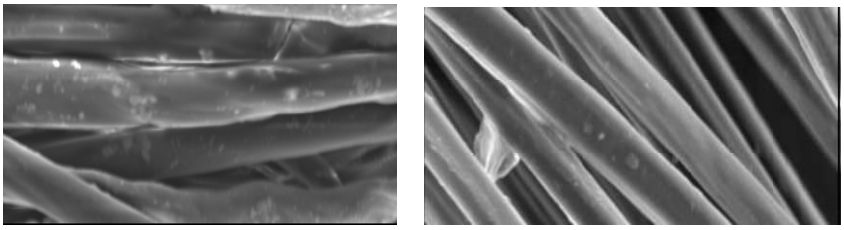
Na obr 30 je ukázán povrch dloužených PLLA vláken po 5 ti leté hydrolytické degradaci při běžné teplotě [100].

Zajímavé je také sledování změn vlastností PLA vláken v důsledku běžného praní v podmínkách snížené teploty od 35°C do 55°C. Bylo zjištěno, že nejlépe je prát při nízkých teplotách (35°C) a nízkém pH 8. Pro sušení se doporučuje 21°C a 65% relativní vlhkosti [104].



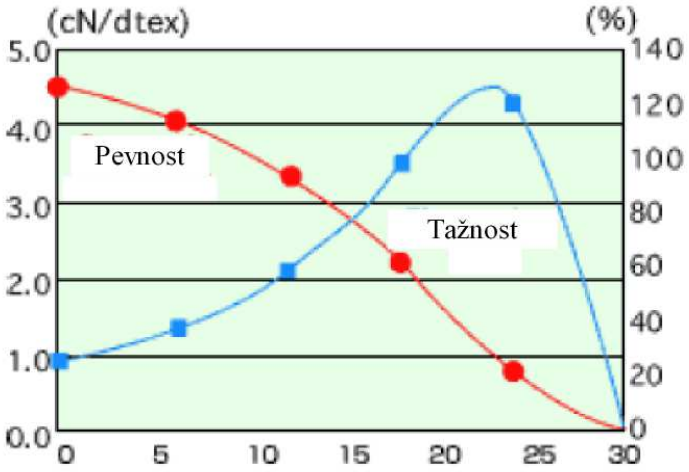
Obr. 30 Povrch dloužených PLLA vláken po 5 ti leté hydrolytické degradaci při běžné teplotě [100]

Bylo zjištěno, že po opakovaném praní PLA vláken při pH 10 a 35°C dochází k výraznému poklesu pevnosti, který je po 50 ti praních více než 50% [104]. Ke stejnému poklesu pevnosti PLA vláken dochází také po opakovaném praní při pH 8 a 55°C [104]. Na obr. 31 je ukázán povrch PLA vláken PLA před praním (b) a po 50 cyklech praní (a) při 55°C a pH 10.



Obr. 31 Povrch PLA vláken PLA a) po 50 cyklech praní (55°C, pH 10)
b) nepraných

Nevýhodou PLA vláken je zejména nízká odolnost v oděru. K hydrolýze PLA vláken dochází při 98 % relativní vlhkosti a teplotách nad 60^{o}C. Až hydrolyzovaná forma je velmi rychle mikrobiologicky rozložitelná. Kromě aplikací v medicíně se PLA vlákna začínají uplatňovat zejména pro obaly, ale také v oděvních textiliích.
Kinetika degradace PLA v zemi je znázorněna na obr 32. Nevýhodou jsou kyselé produkty rozkladu.



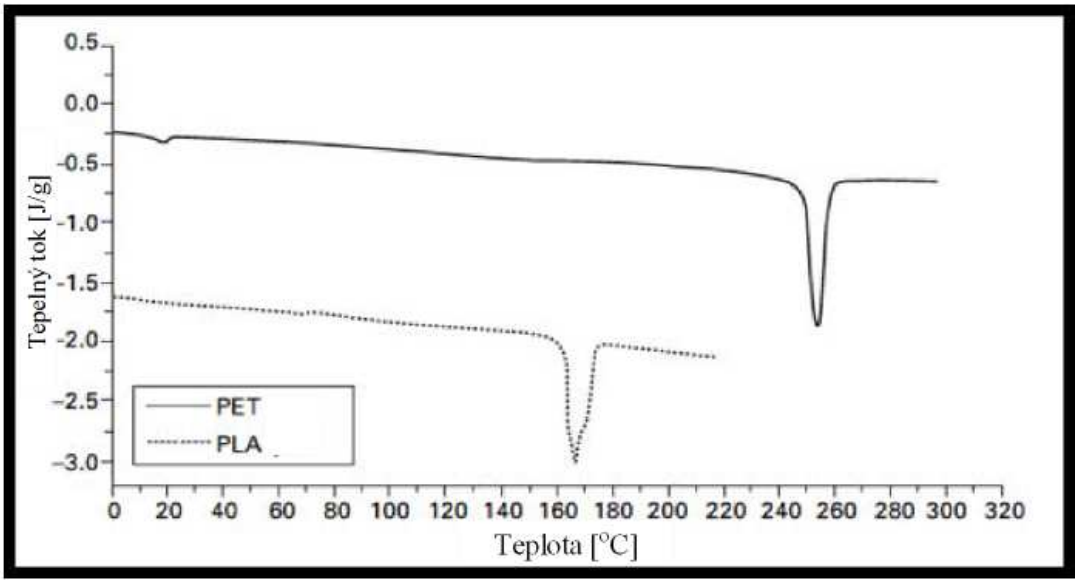
Obr. 32 Kinetika degradace PLA v zemi

Při biologickém odbourávání dochází nejdříve ke zkracování polymerních řetězců a pak rozkladu na vodu a CO_2. Jde tedy o polymery, které jsou nejen biodegradabilní, ale také bioabsorbovatelné a biokompatibilní. Používají se zejména v medicínských aplikacích jako implantáty, náhrady tkání atd., kdy dochází k postupnému vstřebání organismem.
Firma Kanebo dodává na trh PLA vlákna pod označením „Corn Fiber“. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tab. 6.

Tabulka 6 Vlastnosti PLA vláken „Corn Fiber“

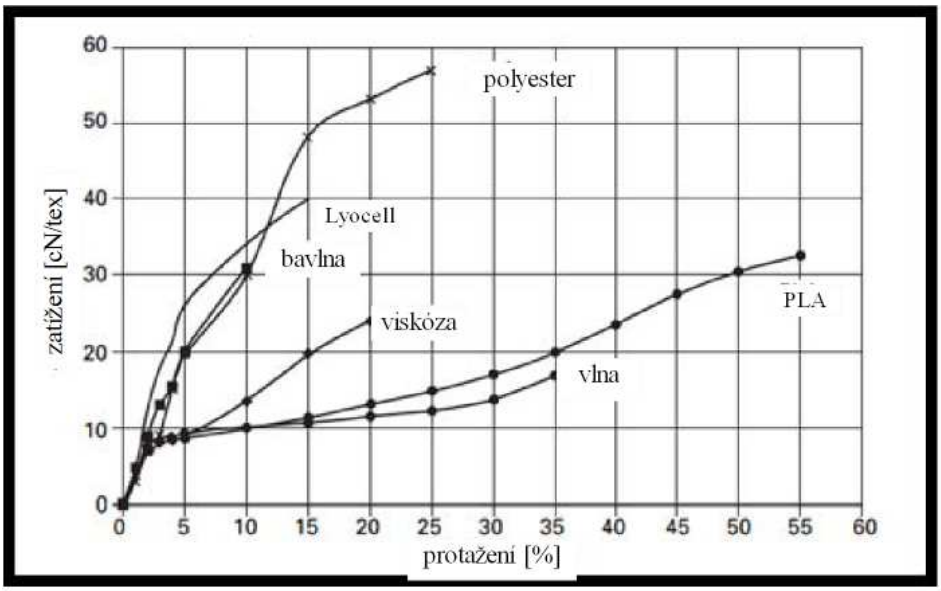
		Corn Fiber		***Polyester***
		multifil	***monofil***	
Specifická pevnost	(cN/dtex)	4,0-4,8	4,0-4,4	4,0-4,8
Tažnost	(%)	30-40	25-35	30-40
Počáteční modul	(kg/mm ^{2})	400-600	400-600	1100-1300
Krystalinita	(%)	kolem 70	kolem 70	50-60
Bod tání	(°C)	175	175	256

Je vidět, že vlastnosti „Corn“ vláken jsou srovnatelné s PES v pevnosti a tažnosti. Hlavní rozdíl je však v rychlosti odbourání: není taková jako u bavlny nebo VS, avšak již po 24 měsících dochází k prudkému poklesu tažnosti a po 30 měsících je pevnost a tažnost prakticky nulová (pevnost klesá průběžně).
Na obr. 33 jsou znázorněny DSC křivky PLA a PES. Je patrný zejména rozdíl v bodu tání.



Obr. 33 DSC křivky PLA a PET vláken

Na obr. 34 jsou porovnány typické pracovní křivky PLA s ostatními typy vláken. Zajímavé je, že PLA polymery jsou odolnější vůči hoření než klasické polyester (PET). Pomaleji se u nich šíří oheň, generuje se podstatně méně kouře (63 m^2/kg) ve srovnání s PET (394 m^2/kg). Jejich LOI je 26%, což je výrazně vice než LOI polyesteru (22%). Kanebo Gohsen, Ltd. prodává biodegradovatelné vlákno vyrobené z PLA „Lactron“. Unitika Group dodává na trh PLA pod obchodní značkou „Termac“.



Obr. 34 Pracovní křivky PLA a dalších textilních vláken.

Vlákna na bázi kyseliny glykolové mají pro řadu aplikací příliš vysokou rychlost hydrolytické degradace. Vlákna na bázi PLA jsou za běžných teplot křehká a snadno hydrolyzují při vyšších teplotách a vyšším pH. Proto se používá směsí s polymery, které jsou vzájemně mísitelné. Jedním takovým polymerem je např. polyvinylacetát, který snižuje pevnost a modul a zvyšuje tažnost [73].

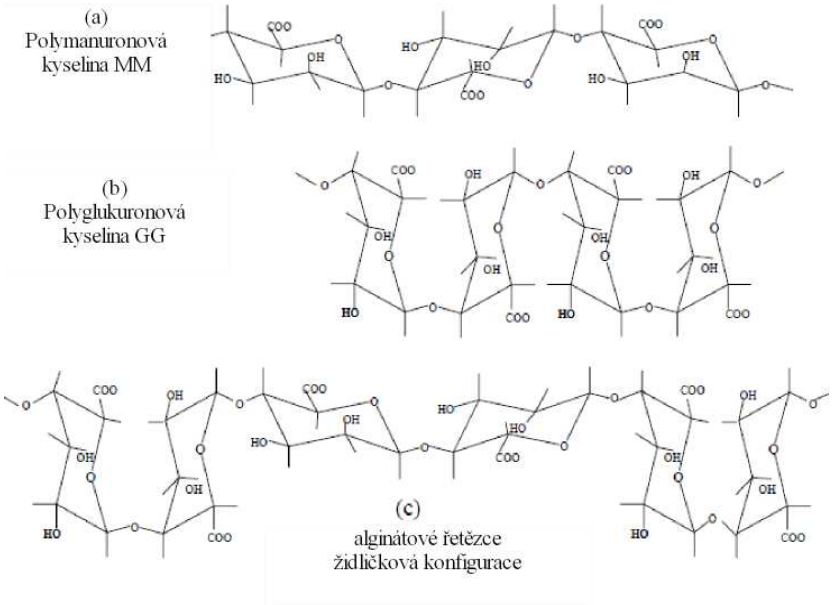
Pro interní fixaci zlomených kostí nebo jejich částečnou náhradu lze použít kompozit z hydroxiapatitových vláken (vzniklých konverzí Ca $(PO_3)_2$ vláken) a kyseliny polymléčné. Výsledný produkt má modul pružnosti 5–10 GPa.

9. Alginátová vlákna a superabsorbenty

Algináty patří do třídy nerozvětvených binárních kopolymerů (1-4) spojené kyseliny ß-D manuronové (M) a kyseliny α-L-guluronové (G). Relativní podíl obou kyselin se výrazně liší podle typu chaluh (mořských řas) resp. podle oblasti výskytu stejných chaluh. Navíc se algináty liší uspořádáním výše uvedených kyselin v polymerních řetězcích. Kromě některých bakteriálních polyuronidů, tvoří algináty blokové kopolymery složené z homopolymerních oblastí M a G jednotek, ukončené M a G bloky (obr. 35) [75].

Tento typ polyuronidu se vyskytuje běžně v alginátu z obří hnědé chaluhy *Macrocystis pyrifera*. Problém je, že pouze několik typů chaluh poskytuje algináty v množství pro praktické použití a jejich kvalita silně kolísá, začíná se čím dál tím více možností přípravy alginátů při využití baktérií.

Mikrobiálně připravené algináty se jeví výhledově jako velmi slibné. Algináty jsou syntetizovány několika typy baktérií rodu *Pseudomonas* a *Azotobacter.* S ohledem na komerční využití se jako vhodný jeví *A. vinelandii* [80].



Obr. 35 M a G bloky alginátů

Pro efektivní konverzi substrátu (cukrů) na alginát pomocí baktérií *A. vinelandii* musí být zajištěno přesné řízení tlaku rozpuštěného kyslíku. Při vyšší koncentraci kyslíku v bioreaktoru ničí substrát (vznik CO_2) a nižší koncentrace aktivuje tvorbu poly – ß-hydroxybutyrátu (PHB). Baktérie *A. vinelandii* patří do vzácné skupiny organismů fixujících dusík, které žijí aerobně. Enzym nitrogenáza je nevratně deaktivován kyslíkem, a proto musí baktérie využívat speciálních mechanismů jeho ochrany [80]. Molekulová hmotnost alginátů závisí na tom, jakým způsobem byly získány (tab. 7) [102].

Tabulka 7 Molekulová hmotnost různých alginátů

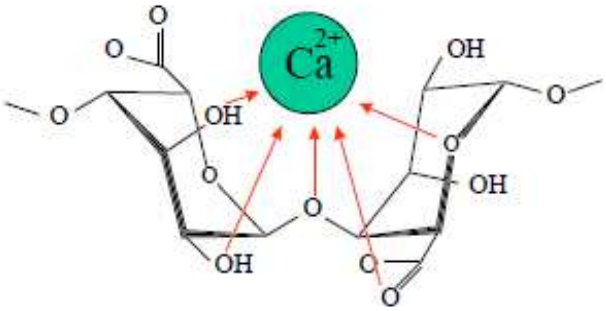
Molekulová hmotnost	Hmotnostní M_w	Četnostní M_n
Alginát z řas	4.7×10^4	1.4×10^4
Bakteriální alginát	12.7×10^4	4.3×10^4

Klasickým zdrojem alginátových vláken jsou doposud mořské řasy. Alginát se z nich získává vyluhováním v alkalickém prostředí (viz. obr. 36).



Obr. 36 Surovina pro výrobu alginátu

Základní vlastností alginát je rozpustnost ve vodě, která se omezuje vazbou různých kationtů na hydroxylové skupiny (-COOH). Při vyluhování vzniká vlastně sodná sůl, která je rozpustná ve vodě. Na druhé straně je např. vápenatá sůl ve vodě nerozpustná, protože dochází k zesítění struktury (obr. 37).



Obr. 37 Mechanismus vazby kationtů na GG sekvence v alginátu [76]

Směs vápenaté a sodné soli vede k polymeru, který bobtná a vytváří gel. Navíc se využívá možností iontové výměny, protože např. vápenatá sůl začne gelovatět v přítomnosti sodíkových iontů (např. ve formě výměšků při hojení ran). Úplnou náhradou vápenatých kationtů pomocí kationtů sodíku se alginát stane opět rozpustný ve vodě. Jde tedy o látku vhodnou zejména pro medicínské textilie v přímém styku s fyziologickými tekutinami resp. zraněními. Alginát s vysokým obsahem M bloků má odlišné vlastnosti od alginátu s vysokým obsahem G bloků. M alginát rychleji přechází v gel a je schopen rychlejší výměny iontů [2].
Existují tři základní parametry, které ovlivňují rozpustnost alginátů ve vodném prostředí [76] :

⇒ **pH prostředí**. Snížení pH vede ke srážení alginátu. Rozmezí srážení závisí na molekulové hmotnosti alginátu.

⇒ **Iontová síla prostředí**. Algináty se srážejí při vysokých koncentracích anorganických solí jako je chlorid draselný. Na druhé straně nízké koncentrace solí potlačují rozpustnost alginátu.

⇒ **Vliv gelujících iontů**. Při nízkých koncentracích Ca^{2+} je většina alginátů rozpuštěných ale při vyšších koncentracích dochází k prakticky úplnému srážení.

Zvlákňování alginátových vláken probíhá z vodného roztoku alginátu sodného (produkt vyluhování) za mokra do srážecí lázně obsahující vápenaté soli. Vlákna jsou současně protahována. Alginátové výrobky jsou schopné absorbovat až 20-ti násobek své hmotnosti. Vlákna se při styku s plamenem rozkládají. Jejich měrná hmotnost je 1740 kgm^{-3} [2]. Antibiotická vlákna se vyrábějí přidáním tetracyklinu do zvlákňovací lázně. Lze použít i jiná léčiva. Přidáním stříbrných solí vznikají komplexy stříbra, které také zlepšují zvláknitelnost a mechanické vlastnosti
Vlákenné super absorbenty jsou ve vodě nerozpustné, hydrofilní polymery schopné absorpce velkého množství vody, solných roztoků nebo fyziologických tekutin. Schopnost

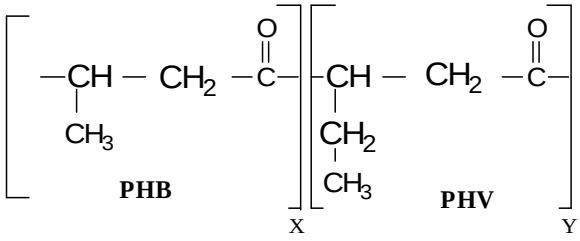
absorpce je více než 10 až 1000 násobek suché hmotnosti polymeru. Prvním superabsorbentem byl kopolymer škrob/polyakrylonitil. Podle chemické struktury se superabsorbenty dělí do dvou základních skupin:

a) zesítěné polymery (polyakryláty, polyakrylamidy);
b) hydrolyzované roubované kopolymery polyakrylnitrilu s celulózou nebo škrobem.

Zajímavou možností je použití vláken z alginátu sodného zesítěného glutaraldehydem [60]. Vynikajícím super-absorbentem jsou také vlákna na bázi karboxymetylcelulózy (její sodné soli). Při jejich výrobě se využívá speciálního způsobu zvlákňování z roztoku. Ve styku s vodou vlákna okamžitě gelovatí a jejich zbobtnání je kolem 600 %. Absorpce pro vodu činí 58 g/g vlákna a navlhavost je 12 %. Vlákna mají jemnost od 2 dtex , pevnost 2,9 cN/dtex a tažnost 13 %. Jde o hořlavá vlákna.
Jak alginátové tak i CMC vlákenné superabsorbenty dodává např. firma ACRODIS 9 (Anglie). Jako superabsorbenty se používají také zesítěné akrylátové kopolymery částečně neutralizované sodnými solemi. Při volném bobtnání jsou taková vlákna schopna absorbovat 85 g vody na g vlákna za 20 min (vlákno OASIS).

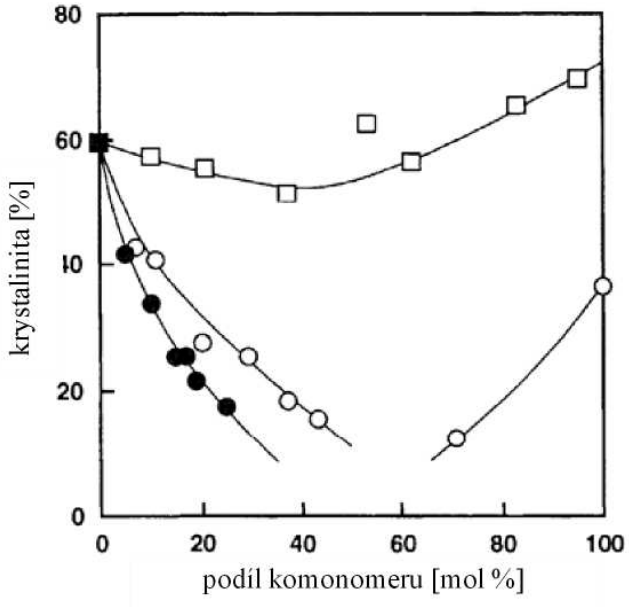
10. Vlákna z bakteriálních polymerů

Existují různé typy bakterií produkující polymery, které lze využít pro výrobu vláken. Většinou jde o polymery, které jsou jak biokompatibilní a biodegradovatelné, takže se hodí pro medicínské aplikace.
Příkladem je **bakteriální celulóza** produkovaná *Acetobacter xylium* ve formě vlákenné spleti. Tato vlákenná spleť má vysokou čistotu, je silně krystalická a absorbuje značné množství vody. Má také poměrně vysokou pevnost [72, 68]. Výchozí látky, které bakterie využívají pro biosyntézu celulózy jsou glukóza, fruktóza a kyselina octová (zdroj energie).
Pro produkci celulózy jsou rozhodující pH a úroveň rozpuštěného kyslíku. Produkce bakteriální celulózy se dá zvýšit použitím fermentačních metod.
Bakteriální celulóza ve formě vlákenné spleti se používá zejména jako přechodná náhrada lidské kůže při popáleninách, protože podporuje růst nové kůže (produkt BioFil). Hodí se také pro výrobu vodivých membrán nebo jako součást dietních potravin (produkt Cellulon).
Jsou činěny také pokusy o výrobu vláken na bázi bakteriální celulózy (využívá se zvlákňování za mokra).
Řada baktérií (např. *Alcaligenes eutrophus*) je také schopna produkovat **alifatické polyestery**. Jde o jednoduché polyestery jako je polyhydroxybutyrát (PHB) a jeho kopolymer s hydroxyvalerátem (PHV) – viz. obr. 38.



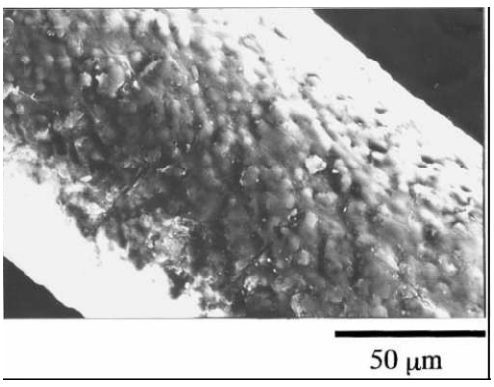
Obr. 38 Struktura polyhydroxybutyrátu (PHB) / polyhydroxyvalerátu (PHV).

Alifatické polyestery jsou snadno biodegradovatelné a jsou často náhradou syntetických termoplastických polymerů zejména v medicíně. Pro jejich biodegradaci je však nezbytná přítomnost specifických enzymů.
Při praktickém zpracování alifatických polyesterů se naráží na řadu obtíží. Při ochlazení taveniny PHB dochází k pomalé krystalizaci z malého počtu nukleačních center. To vede ke tvorbě velkých krystalitů a výsledkem je křehká struktura. Stupeň krystalinity se dá ovlivnit kopolymerizací (obr. 39).



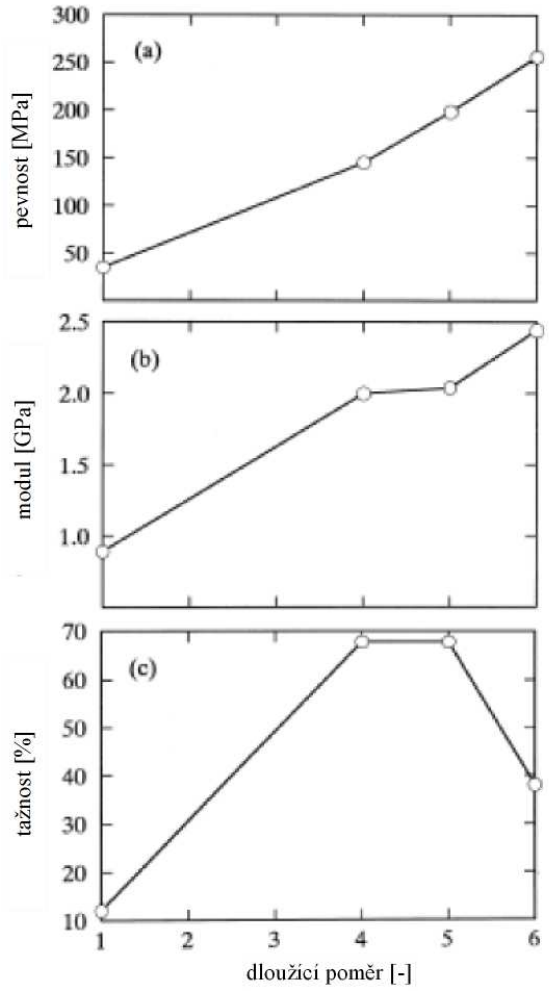
Obr. 39 Stupeň krystalinity kopolymerů PHB s různými alifatickými polyestery, (plný kroužek): kyselina 3-hydroxyhexanová, (čtverec): kyselina 3-hydroxyvalerová, (prázdný kroužek): kyselina 3-hydroxypropionová [85]

Samotná tavenina PHB je nestabilní a poměrně rychle degraduje při teplotách těsně nad bodem tání. Ke zlepšení vlastností PHB přispívá přidání plastifikátorů a nukleačních center. Také tepelné zpracování vede k částečnému omezení křehkosti. Nedloužená PHB vlákna jsou již po krátké době stárnutí křehká a silně krystalická (vznikají sférolity), což znemožňuje jejich další zpracování dloužením (obr. 40). Pevnost PHB vláken se pohybuje kolem 0,04 GPa a modul kolem 3 - 4 GPa.



Obr. 40 Povrch vláken nedloužených PHB po stárnutí jeden den při běžné teplotě [101].

Zlepšených vlastností lze docílit axiální deformací taveniny těsně po zvláknění. Dojde ke snížení velikosti krystalitů a usnadnění následného dloužení za studena. Fibrilární struktura se ustálí tepelným zpracováním.
Na obr. 41 je znázorněn vliv dloužícího poměru na mechanické charakteristiky PHB vláken.



Obr. 41 Vlastnosti PHB vláken jako funkce dloužícího poměru (a) pevnost, (b) modul a (c) tažnost [101].

K omezení tepelné degradace taveniny PHB se s výhodou používá gelového zvlákňování [69]. Pro přípravu gelu se používá dichloretan. Nejdříve se připraví cca 20%ní roztok při 80^{o}C. Vlivem dlouhodobého „zrání“ při běžných teplotách dochází k částečnému těkání rozpouštědla a vzniku pevného gelu. Gel se zvlákňuje při 170^{o}C (10^{o}C pod teplotou tání PHB). Okamžitě po zvláknění probíhá první průtah o cca 200 %. Ve druhé fázi se provádí dloužení za tepla při 120^{o}C na dloužícím poměru kolem 10. Poslední fází je tepelné zpracování při konstantní délce při teplotě 150^{o}C. Změny mechanických vlastností vlivem před-dloužení (λ = 2), dloužení (λ = 10) a tepelného zpracování (stabilizace) jsou uvedeny v tab. 8 [69].

Tabulka 8 Mechanické vlastnosti PHB vláken

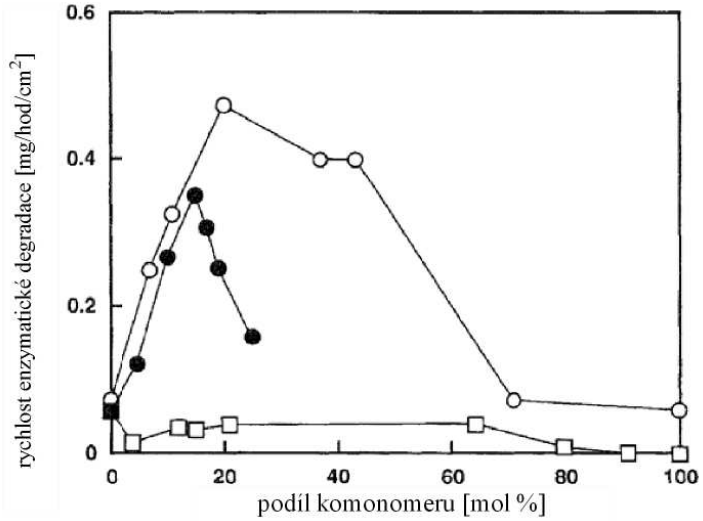
fáze	pevnost [MPa]	tažnost [%]	modul [GPa]
před dloužení	103	250	2,0
dloužení	332	104	3,8
stabilizace	360	37	5,6

Křivky napětí/deformace pro hotová PHB vlákna mají charakteristický průběh typický pro silně orientovaná vlákna. Teplota zeskelnění určená z dynamických mechanických experimentů vychází $T_g \approx 5^{O}$C. Teplota měknutí se pohybuje kolem 160^{O}C. Kopolymery (PHB) a PHV se vyrábějí pod názvem Biopol (firma Monsanto Co., St. Louis) pro medicínké účely. Tyto kopolymery jsou méně krystalické a méně křehké než PHB. V tab. 9 jsou uvedeny některé vlastnosti PHB s různým obsahem PHV [79]

Tabulka 9 Vliv obsahu PHV na vlastnosti kopolymerů s PHB.

Podíl PHV [%]	T_g [^{o}C]	T_m [^{o}C]	Modul [GPa]	Tažnost [%]
0	10	179	3,5	6
9	6	162	1,9	6
20	-1	145	1,2	6
25	-6	137	0,7	6

Enzymatická degradace PHA folie s různým obsahem alifatických polyesterů enzymem „depolymeráza“ (z Alcalzgenesfaecalis) při 37^{o}C ve vodném prostředí při pH 7.4 byla sledována v práci [85]. Bylo zjištěno, že dochází k povrchové enzymatické degradaci. Rychlost enzymatické degradace roste s růstem obsahu kopolymeru. Maximum degradace bylo nalezeno při obsahu kyseliny 3-hydroxyhexanové 14 mol% (viz. obr. 42).



Obr. 42 Rychlost enzymatické degradace kopolymerů PHB s různými alifatickými polyestery, (plný kroužek): kyselina 3hydroxyhexanová, (čtverec): kyselina 3hydroxyvalerová, (prázdný kroužek): kyselina 3hydroxypropionová [85]

Další rozvoj v oblasti mikrobiálně produkovaných polymerů lze očekávat zejména v souvislosti s využitím moderních technik kombinace působení baktérií, resp. jejich záměrných mutací.

11. Závěr

Je patrné, že i přes značný pokrok nelze prozatím očekávat, že biopolymery nahradí klasické vláknotvorné polymery při průmyslové výrobě vláken. V současné době se počet biopolymerů neustále zvyšuje a oblasti jejich uplatnění se neustále rozšiřují [79]. Jejich základní uplatnění je výhodné spíše z hlediska speciálních vlastností využitelných převážně pro medicínské účely. Zejména chitosan se používá spíše jako speciální úpravnický prostředek resp. aditivum do polymerů. Na druhé straně je tlak na využití obnovitelných zdrojů velmi silný a povede v budoucnu zřejmě cestou výroby surovin pomocí biotechnologií. Prvním průmyslově využitým polymerem pro vlákna je zřejmě polytrimetyléntereftalát. Tyto polymery však nejsou biodegradabilní.

Samotná biodegradabilita je sice výhodná při řešení problémů s odpady, ale omezuje použití výrobků v praktických aplikacích, kde např. při ošetřování (praní) jsou vlastně nastaveny podmínky pro degradační procesy.

12. Literatura

[1] Vert M. a kol. : Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters, *Journal of Materials Science*, **3,** 432 (1992)

[2] Weber, J .C.: Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Prospectives, (KVL), 1-136 (2000)

[3] Reed M. a kol. : *Polymer* 20, 494 (1981)

[4] Gooday, G.W.: Physiology of microbial degradation of chitin and chitosan, *Biodegradation*. **1,** 177-190 (1990)

[5] Scheffer M., Aneja A.: Biofibers – An Exploration in the Prediction of Innovation Diffusion, *Autex 10th World Textile Conference*, Vilnius, Lithuania, June 2010.

[6] Queiroz A. U. B., Queiroz F. P. C.: Innovation and Industrial Trends in Bioplastics, *Polymer Reviews*, **49**, No. 2, 65 – 78 (2009).

[7]. Muzzarelli R.A.A: *Chitin*, Pergamon Press, Oxford1977.

[8] Allan G.G, Fox J.R, Kong N. in *Proceedings of 1st International Conference on Chitin/Chitosan.* 1977, Muzzarelli R.A.A., Pasiser E.R (eds), MIT Sea Grant, Program 78-7, 1978, p.108.

[9] Hirano, S., Tokura S,(eds.): *Chitin and Chitosan*, Japanese Chitin Soc. Tottori.1982.

[10]. Zikakis J. P. (ed.), *Chitin, Chitosan and Related Enzymes*, Academic Press, N.Y. 1984.

[11] Muzzarelli R. A. A. , Jeuniaux C., Gooday W. (eds.): *Chitin in Nature and Technology*, Plenum Press, N. Y. 1986.

[12] Oshimoma Y, a kol.: Eur. J. Plast. Surg. **10**, 66-69 (1987)

[13] Skjak-Braek G., Sandford P. (eds), *Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, biochemistry, Physical Properties and Applications*, Elsevier, N. Y. 1989

[14] Brine C., Sandford P., Zikakis J. P. (eds.): *Advances in Chitin and Chitosan*, Elsevier Applied Science, N. Y. 1992.
[15] Tokura S., Azuma I. (eds): *Chitin Derivatives in Life Science*, Japanese Chitin Soc., Sapporo, 1992
[16] Skryabin K. G., Vikhtoreva G. A., Varlamov V. P. (eds): *Chitin and Chitosan: Production, Properties and Usage*, Nauka, Moscow, Russia, 2002.
[17] Muzzarelli R. A. A., Dimitriu,S., (eds.): *Polymeric Biomaterials*, Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1993, str. 179-197.
[18] Muzzarelli R. A. A., Salamone J. C. (eds.): *Polymeric Materials Encyclopedia*. CRC Press, Boca Raton, USA, 1996
[19] Muzzarelli R. A. A., Peter M. G. (eds): *Chitin Handbook*, European Chitin Society, Ancona, Potsdam, 1997.
[20] Tomihata K., Ikada Y.: *Biomaterials* **18**, 567-575 (1997)
[21] Lloyd L, a kol.: *Carbohydrate Polymers* **37**, 315-322 (1998)
[22] Majeti N.V., Kumar R.: *Reactive & Functional Polym.* **46**, 235-239 (2001)
[23] Kaifu K. a kol.*: Polym. J.* **13**, 241-244 (1981)
[24] Szosland L., Janowska G.: *Method of preparation of dibutyrylchitin*, Patent PL 169077 B1 (1996)
[25] Szosland L.: *Advances in Chitin Science* **1**, 297-302 (1996)
[26] Szosland L.: *J. Bioactive and Compatible Polymer* **11**, 61-71 (1996)
[27] Szosland L. a. kol (eds).: *Chitin Handbook*, Germany, 1997, str 53-60
[28] Szosland L., East G. C.: J. *Appl. Polym. Sci*. **58**, 2459-2466 (1995)
[29] Szosland L., Steplewski W.: Advances in Chitin Science **2**, 531-536 (1998)
[30]. Szosland L., Steplewski W.: *Method of manufacture of fibres from chitin esters*, Patent PL 187224, 2003.
[31] Szosland L.: *Fibre &Textiles in Eastern Europe*, **4**, 76-79 (1999)
[32] Szumilewicz J. a kol. (eds).: *Chitin and Chitosan in Life Science*, Kodansha Scientific Ltd., Tokio 2001, str 99-102.
[33] Van de Velde K. a kol.: Proc conf. Healthcare and Medical Textiles MEDTEX'03 conference, Bolton, U. K., Bolton Univeristy, 2003.
[34] Staniszewska-Kus J. a kol.: *Engn. of Biomaterials*, **II**, No 7-8, 52-60 (1999)
[35] Paluch D. a kol.: *Engn. of Biomaterials*, **III,** No 12, 17-22 (2000)
[36] Paluch D. a kol.: *Polymers in Medicine*, **30**, 3-32 (2000)
[37] Szosland L. a kol.: Fibres & Textiles in Eastern Europe, **34**, No 9, 54-57 (2001)
[38] Szosland L. a kol.: Proc conf. MEDTEX' 2002
Proceedings, Lodz, Poland, SWP,2002.
[39] Pielka S., Paluch D., Staniszewska-Kus J., Zywicka B., Solski L., Szosland L., Czarny A., Zaczynska E., *Fibres & Textiles in Eastern Europe* , **41 , No**11 , 79-84 (2003)
[40]. Roberts G. A. F.: *Chitin chemistry*, The Macmillan Press Ltd., London, UK, 1992.
[41] Terbojevich M. a kol. (eds). : *Chitin Handbook* , European Chitin Society, Ancona, Potsdam, 1997, str 87-101.
[42] Liu, X. F. a kol.: *J. Appl. Polym. Sci*. **79**, 1324 (2000)
[43] Groboillet A. F. a kol.: *Biotechnol. Bioengn*. **42**, 1157 (1993)
[44] Yen M. S., Huang K. S.: *J. Appl. Polym. Sci*. **78**, 35 (2000)

[45] Shin Y. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 2911 (1999)
[46] Sin Y. *: J. Appl. Polym. Sci*. **80**, 2495 (2000)
[47] Huh M. W. a kol.: *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 2769 (2001)
[48] Hu S. G. a kol.: *J. Appl. Polym. Sci* **88**, 2797 (2003)
[49] Nam C. W. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 2258 (1999)
[50] Kim Y.H. a kol. *: Text. Res. J.* **68**, 428 (1998)
[51] Seong H. S. a kol. : *Text. Res. J.* **69**, 483 (1999)
[52] Seong H.S. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci* **76**, 2009 (1999)
[53] Wang. X. a kol.: *Polymer Bulletin* July 2005
[54] Jeon Y. J., Kim S. K.: *Carbohydr. Polym.* **41** 133, (2000)
[55] Jazbec A. a kol.: *Proc. Conf. CEC'03*, Portorož, September 2003
[56] Li Z. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci*. **84**, 2049 (2002)
[57] Nasworth, J. a kol. : *J. Intel. Mat. Syst. and Structure* **5**, 595 (1994)
[58] Rong Ch. J. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci*. **63**, 1733 (1971)
[59] Hopp B. a kol. : *Appl. Surface Sci*. **1-15**, 7527 (2001)
[60] Kim Y. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci*. **78**, 1797 (2000)
[61] Ko F. a kol. : Proc. 16th Annual Technical Conference of ASC, 2000
[62] Wang X. O. a kol.: *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 990 (2002).
[63] Gilleh D. a kol.*: Proc.4th Autex Conference*, Roubaix, June 2004
[64] Seo H.: *Senshoku Kongyoun* **41**, 177 (1993)
[65] Yoshikawa M.: *Chemistry (Japan)* **54**, 34 (1999)
[66] Knill C. J. a kol.: *Carbohydrate Polymers* **55**, 65 (2004)
[67] Militký J.: *Textilní vlákna a speciální vlákna*, skripta TU Liberec 2005.
[68] Vandamme E.I. a kol. : *Polym. Degrad. and Stability* **59**, 93 (1998).
[69] Gordeyev S. a kol. : *J. Appl. Polym. Sci*. **81**, 2260 (2001)
[70] Auras R., a kol. (eds.) : *Polylactic acid, synthesis, structure , processing and applications*, J. Wiley, Hoboken 2010
[71] Ren J.: *Biodegradable Polylactic acid*, Springer, Berlin 2010
[72] Babel W. a kol. (eds.): *Bipolyesters, Advances in Biochemical Engineering Biotechnology,* **vol 71,** Springer, Berlin 2000
[73] Yoon J. a kol. : *Polymer* **40**, 2303 (1999)
[74] Wei Y. C. a kol.: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **30**, 2187 (1992)
[75] Wael S.: *Microaerophilic production of alginate by Azotobacter vinelandii*, Disertační práce, Braunschweig 1999
[76] Moe, S. T. a kol.: Alginates, kap. 9 v knize *Food polysaccharide and application*, M. Dekker. New York 1995
[77] Hideto T. a kol. : J. Appl. Polym. Sci. **79,** 1582-1589 (2001)
[78] Miller R. A. a kol. : Degradation rates of oral resorbable implants (polylactates and polyglycolates): Rate modification with changes in PLA/PGA copolymer ratios, *Journal of Biomedical Materials Research*, **11**, 711-719, (1977)
[79] Lendelein A., Sisson A.: *Handbook of Biodegradable Polymers*, Wiley WCH 2011
[80] Elnashar M. M.: *Biopolymers*, Sciyo, Croatia 2010
[81] Hirano S. a kol. : Chitosan staple fibers and their chemical modification with some aldehydes, *Carbohydrate Polymers* **38**, 293-298 (1999)

[82] Ginde R. M., Gupta R. K.: *In-witro* chemical degradation of poly (g1ycolic acid) pellets and fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **33,** 2411-2429. (1987)
[83] Reiner. M. The Deborah Number, *Physics Today,* **1**, 62 (1964)
[84] Barber, F.A. and Click. J. N. The effect of inflammatory synovial fluid on the breaking strength of new "long lasting" sutures, *Journa1 of Arthroscopy and Related Surgery*, **8**, 437-441, (1992)
[85] Kunioka, M., Tamaki, A. and Doi, **Y.** Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters, *Macromolecules,* **22,** 694-697, (1989).
[86] Kumagiai Y. a kol. : Enzymatic degradation of microbial poly(3-hvdroxybutyrate) films, *Makromol. Chem.,* **193,** 53- 57, (1992)
[87] Pietrzak W. S. a kol. :Bioabsorbable Polymer Science for the Practicing Surgeon, *Journal of Craniofacial Surgery, **8***, No. 2, 87-91, (1997)
[88] Park K. a kol.: *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery.* Technomic Publ., Lancaster. 1993
[89] Tokia Y., Calabia B. P.: Biodegradability and Biodegradation of Polyesters, *J. Polym. Environ.* **15,** 259–267 (2007)
[90] Pillai C. K. S., Paul W.: Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation, *Progress in Polymer Science* **34** 641–678 (2009)
[91] Mathur N. K., Narang C. K.: Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals., *J. Chem. Educ*., **67**, 938–42 (1990)
[92] Raabe D. a kol.: The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite materiál, *Acta Mater.,***53**, 4281–4292 (2005)
[93] Binias D. a kol.: Studies of the structure of polysaccharides in the process of alkaline treatment of dibutyrylchitin fibers. *Fibers. Text. East. Eur.*, **13,** 137–140 (2005)
[94] Steplewski W. a kol.: Research into the process of manufacturing alginate-chitosan fibers, *Fibers Text. East Eur.*, **14**, 25–31 (2006)
[95] Binias D. a kol.: Alkaline treatment of dibutyrylchitin fibers spun from polymer solution in ethyl alkohol, *Fibers Text. East Eur.*;**14,** 12–18, (2006)
[96] Knill C. J. a kol.: Alginate fibres modified with unhydrolysed and hydrolysed chitosans for wound dressings, *Carbohydrate Polymers* **55**, 65-76 (2004)
[97] Lunt J. Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polym Deg Stab*., **59**, 145–152 (1998)
[98] Tokiwa Y., Calabia B. P.: Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), *Appl Microbiol Biotechnol* **72**:244–251 (2006)
[99] Gupta B. a kol. : Preparation of poly (lactic acid) fiber by dry-jet-wet spinning. I. Influence of draw ratio on fiber properties, *J. Appl. Polym. Sci*., **100,** 1239 – 1246 (2006)
[100] Joziasse C. A. P. a kol. : The influence of morphology on the (hydrolytic degradation of as-polymerized and hot-drawn poly(L-lactide)) *Colloid Polym Sci* **276,** 968-975 (1998*)*
[101] Yamane H. a kol. : Mechanical properties and higher order structure of bacterial homo poly(3-hydroxybutyrate) melt spun fibers, *Polymer* **42**, 3241-3248 (2001)
[102] Lee, J.W. et al.: *Carbohydrate Polymers,* **29,** 337-345 (1996)
[103] Buchholz B., In: Planck H. a kol. Eds. *Degradation Phenomena on Polymeric Biomaterials,* Springer, Berlin 1992
[104] Karst D. a kol. : Care of PLA Textiles, *RJTA* **13** No. 4, 69-74 (2009**)**

Kapitola 2

Čedičová a keramická vlákna

Jiří Militký, Dana Křemenáková a Rudolf Šrámek[1]
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17
[1] VÚTS Liberec, a.s., Svárovská 619, Liberec IX

1. Úvod

Mezi nejběžnější horniny na povrchu Země patří čediče, které se nacházejí v několika geotektonických prostředích, např. na středo-oceánských hřbetech, ostrovních obloucích, ale i v driftových zónách. Čediče jsou převážně výsledkem tavení svrchního pláště země (v hloubkách 40 – 200 km). Z čediče, podobně jako ze skla, lze vyrobit vlákna. U nás se první čedičová vlákna začala vyrábět v roce 1952. Jejich výhodou je, že k jejich výrobě se používá výhradně domácích, velmi levných surovin. Tavení čediče je jednodušší, rychlejší a pro obsluhu hygieničtější, a rovněž spotřeba energie menší než při tavení skloviny ze skelného kmene. Nevýhodou proti výrobě skleněných vláken je však velmi krátký interval zpracování.
K přednostem čedičových vláken patří dobrá dostupnost a nenákladnost surovin, výborné tepelně izolační vlastnosti a možnost použití do 700 °C. Díky nízké ceně má široké použití v řadě technických aplikací. Standardně se čedič používá pro výrobu litých výrobku z taveniny (dlaždice, trubky) se zvýšenou odolností v oděru a dobrou tepelnou resp. chemickou odolností. Ve formě krátkých vláken se používá především pro izolační účely (čedičová vlna-„rockwool“). Čedičové multifilové hedvábí se začalo ve větší míře používat až po zvládnutí technologie kontinuálního zvlákňování a dodnes existuje jen velmi omezený počet firem nabízejících tento produkt zejména pro kompozita. Čedičová vlákna (jak komerční firem Bazaltex a Kamennyj Vek, tak vývojová Česká) se tvarem i vlastnostmi podobají standardním skleněným vláknům a jsou především určena pro vyztužování kompozit s polymerní matricí. Celá řada projevů čedičových vláken je podobná projevům ostatních keramických resp. anorganických vláken. Proto je v tomto přehledu pojednáno nejdříve o vybraných keramických vláknech a pak detailněji o vláknech čedičových.

2. Keramická vlákna

Keramické materiály mají buď amorfní strukturu (skla na bázi křemíku) nebo jsou krystalické. V krystalické keramice je buď tzv. stechiometrické zastoupení složek (odpovídá zastoupení jednotlivých prvků v krystalické mřížce), nebo častěji nestechiometrický obsah složek. Na rozdíl od kovů, kde je typická kovová vazba, jsou u keramiky běžné vazby iontové (elektrická přitažlivost kationtů a aniontů), případně vazby kovalentní. Typická vysoká pevnost a křehkost je dána právě krystalickou mřížkou, která má odolnost vůči dislokačnímu pohybu. Jako surovina pro keramická vlákna se používají především

- kysličníky jako je kysličník křemičitý, zvaný „silica“ (SiO_2), kysličník hlinitý označovaný „alumina“ (Al_2O_3) a zirkoničitý (ZrO_2)
- směsi kysličníků jako je „mullite“ ($3Al_2O_3+2SiO_2$) a „spinel“ ($MgO+Al_2O_3$),

- karbidy jako je karbid křemíku (SiC), bóru (B_4C) a titanu (TiC)
- nitridy jako je nitrid křemíku (Si_3N_4) a bóru (BN)
- prvky jako je uhlík (*C*) a bór (*B*)

Keramická vlákna se vyznačují vyšší měrnou hmotností, vysokým bodem tání, vysokou chemickou odolností ale nízkou flexibilitou a tedy zpracovatelností textilními technologiemi. Pro omezení tohoto problému je třeba volit dostatečnou jemnost vláken (malý průměr) což vede k použití multifilů. Vybrané vlastnosti některých keramických materiálů jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 Vybrané vlastnosti keramických materiálů

materiál	měrná hmotnost [kg/m^3]	bod tání [^{0}C]	modul pružnosti [GPa]
Al_2O_3	3900	2050	380
SiC	3200	–	420
Si_3N_4	3100	–	310
Mullite	3200	1850	140

V této části je pojednáno o vybraných přírodních a syntetických keramických vláknech. Vlákna čedičová jsou popsána v odstavci 3.
Pro přípravu keramických vláken existuje celá řada způsobů. Obyčejně se vyrábějí jako krátká vlákna vhodná jako zesílení do kompozit nebo jako nekonečné hedvábí. Pokud je průměr hedvábí dostatečně malý, je možné použít textilní technologii pro výrobu textilních struktur. Proces tvorby vláken ovlivňuje jak vlastnosti, tak i cenu keramických vláken. V řadě případů se používá prekursorů, což jsou vlákna jiného chemického složení, která se teplem, působením chemikálií nebo jiným způsobem převedou na keramická vlákna. Keramická vlákna lze vyrábět těmito základními postupy:

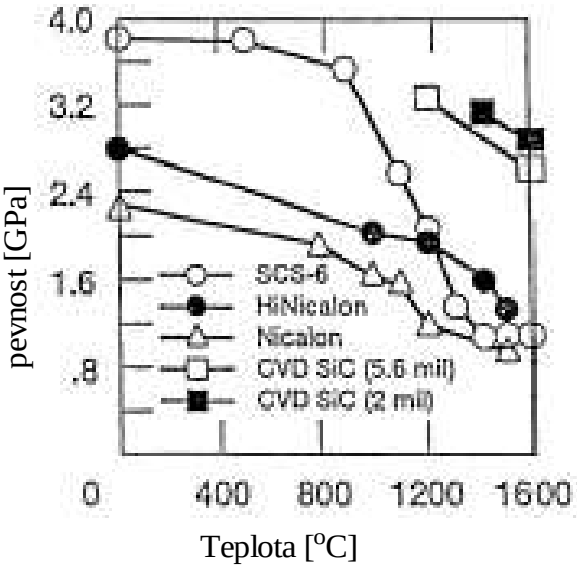
1. zvlákňování z taveniny — vzhledem k nutnosti použití vysokých teplot a malé viskozitě taveniny se používá jen zřídka;
2. chemická nebo tepelná konverze prekursorů — obyčejně se používá tepelný rozklad anorganických polymerů;
3. sol/gel metoda — jde o modifikaci tepelného rozkladu. Z disperse (solu) se částečným těkáním rozpouštědla připraví gel, který se zvlákňuje a rozkládá za tepla. Výchozí je obyčejně kovový alkoxid, který se polymeruje v roztoku a převádí na gel. (příkladem je vlákno NEXTEL obsahující Al_2O_3, SiO_2 a B_2O_3);
4. zvlákňování z disperze — výchozí je disperze částic keramiky v polymerní kapalině, která se zvlákňuje a následně rozkládá teplem. Příkladem je vlákno ALMAX na bázi Al_2O_3;
5. chemické ukládání par — na vhodný nosič (obyčejně uhlíkové nebo wolframové vlákno) se ukládá z plynné fáze vhodný prostředek, který se chemickou reakcí převede na keramiku;

6. růst monokrystalů — buď z taveniny, nebo plynné fáze na vhodném zárodku. Rychlost růstu je kolem 15 cm/min.

Mezi výhody keramických vláken patří:

- vysoká pevnost a počáteční modul;
- relativně nízká (v porovnání s kovy) měrná hmotnost;
- malá tepelná roztažnost;
- vysoká tepelná vodivost;
- výjimečná odolnost vůči chemikáliím;
- odolnost vůči vysokým teplotám (i když je u některých keramických vláken tato odolnost na vzduchu snížena díky termooxidaci).

Na obr. 1 jsou ukázány závislosti pevnosti některých keramických vláken na teplotě. Je patrný výrazný pokles při vyšších teplotách.



Obr. 1 Vliv teploty na pevnost keramických vláken

Azbesty patří mezi krystalické přírodní keramické materiály. Jde o třídu minerálů, které krystalizují ve vláknité formě. Jsou obecně výborně odolné vůči působení vysokých teplot chemikálií a mikroorganismů. Jejich pevnost se pohybuje kolem 0,5 až 3 GPa a počáteční modul je 150–180 GPa. Představitelem asbestů je Chryostil, který má složení $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Problémem je, že se z azbestových materiálů snadno oddělují tenká a tuhá vlákénka (o průměru 1–3 μm), která se vznáší ve vzduchu a při vdechnutí se zabodávají do plic. To je jedna z příčin různých nádorových onemocnění, resp. rakoviny. I přes možné omezení vzniku těchto vlákének při manipulaci s azbestem (např. slepením pomocí křemičitanu sodného a následným tepelným zpracováním) se azbest nahrazuje jinými typy vláken (aramidy atd.), kde toto nebezpečí nehrozí. Dalším představitelem vláken z přírodních surovin jsou čedičová vlákna.

Většina keramických materiálů taje při vysoké teplotě a reologické vlastnosti taveniny jsou nevhodné pro tavné zvlákňování. Proto se používá celá řada triků, které umožňují přípravu buď polykrystalických vláken nebo monokrystalických whiskerů. Charakteristickými zvláštnostmi keramických vláken je nízká tepelná vodivost, nízká tepelná kapacita a vysoká chemická odolnost. Hodí se tedy především jako tepelně izolační materiály pro extrémně vysoké teploty a filtry pro agresivní prostředí, resp. vysoké teploty. Lze je využít pro tepelné bariéry pracující při teplotách do 1600^0C (Al_2O_3, resp. ZrO_2), resp. zachycující tepelné šoky až do 1800^0C (desky „Altra boards“ firmy Rath Co). Keramické vlákenné hořáky usnadňují přenos tepla radiací, což umožňuje snížení teploty hořlavého plynu a snížení emisí oxidu dusíku. Pro svoji vysokou tuhost se používají keramická vlákna také jako zesílení do kompozit s polymerní, keramickou i kovovou matricí.

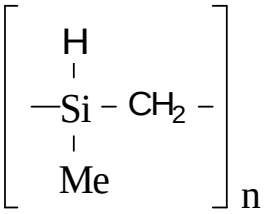
Keramické whiskery jsou monokrystalická krátká vlákna, kde je v maximální míře využito pevnosti výchozí chemické sloučeniny. Jejich pevnost se blíží teoretické pevnosti materiálů, protože zde prakticky neexistují poruchy krystalické mřížky a slabá místa na hranicích krystalitů (typická pro polykrystalické systémy). Typický whisker má průměr několika µm a délku několika milimetrů. Jejich poměr A_R=*délka/průměr* se pohybuje od 50–10000. Hodí se speciálně jako zesílení do kompozitních struktur. Pro růst monokrystalů se používá techniky růstu z parní fáze. Typická je příprava SiC whiskerů z odpadu po mletí rýže. Tento odpad obsahuje celulózu a kysličník křemičitý ve vhodném poměru pro přípravu SiC. Tato surovina se zahřívá bez přítomnosti kyslíku na teplotu cca 700^0C a pak v atmosféře dusíku při 1500–1600^0C. Vzniká karbid křemíku jak ve formě částic, tak i whiskeru ($A_R \approx 75$). Pro přípravu SiC whiskerů s délkou kolem 10 mm a tloušťkou 6 µm se volí tzv. VSL metoda (vapour-liquid-solid). Používá se par jednotlivých.složek (SiO_2 a CO) ve vhodné atmosféře (CH_4), které se rozpouštějí v kapalném katalyzátoru (železná kapka) na přesycenou taveninu. Z ní vyrůstá monokrystal SiC. Takto připravené whiskery mají průměrnou pevnost 8,6 GPa a počáteční modul 581 GPa. Jejich nevýhodou je značná variabilita charakteristik způsobená tím, že růst monokrystalů není stejný.

Bórová vlákna se vyrábějí technikou CVD (chemical vapor deposition) bóru na vhodném substrátu. *Jde tedy* o kompozitní vlákna, kde v jádře je buď wolframové, nebo uhlíkové vlákno a plášť tvoří bór. Vychází se z chloridu bóru BCl_3, který se pomocí plynného vodíku rozkládá na bór a kyselinu chlorovodíkovou. Odporově ohřívané wolframové vlákno prochází komorou, kde je plynná směs BCl_3 a vodíku. Optimální mechanické charakteristiky vláken se získají při teplotě 1000^0C. Vzniká mikrokrystalický bór s velikostí krystalitů 2–3 µm. Na mezipovrchu mezi wolframovým jádrem a bórovým pláštěm vzniká řada sloučenin wolframu a bóru. Povrch takto vyrobeného bórového vlákna má typickou „zrnitou“ povrchovou strukturu (modulární) s řadou radiálních a axiálních poruch. Pro zlepšení mechanických vlastností se používá ještě vysokotepelného zpracování kombinovaného s chemickou úpravou povrchu. Tímto způsobem lze docílit pevnosti až kolem 4 GPa. Bórové vlákno s wolframovým jádrem má měrnou hmotnost 2600 kg/m^3 (samotný bór 2340 kg/m^3) a teplotu tání 2040^0C. Průměr vláken je kolem 100 µm. Jemnější vlákna se připravují poněkud jinou technikou (odporový ohřev je nahrazen laserovým ohřevem). Takto lze připravit vlákna s průměrem pod 25 µm. Nevýhodou je malá odolnost vůči oxidaci. Příkladem je vlákno TEXTRON.

Vlákna z kysličníků mají základní výhodu v tom, že nejsou náchylná k termooxidaci. Základním představitelem je „Alumina“, tj. Al_2O_3. Tento kysličník je polymorfní. Stabilní je krystalická α-forma. Vlákna na bázi této formy vyráběla firma DuPont technikou přípravy prekurzoru obsahujícího sloučeniny Al_2O_3. Z tohoto prekurzoru se připravilo vlákno a vlastní alumina se získala „spékáním“ za vysokých teplot. Výsledkem bylo polykrystalické vlákno s velikostí zrn kolem 5 µm. Firma 3M používá k výrobě vlákna NEXTEL techniku sol/gel. Vychází se z roztoku organické soli Al_2O_3, který se koncentruje na gel schopný vytvořit vlákno. Tepelným rozkladem při 1400^0C se uvolní z vlákna organické zbytky a zůstane Al_2O_3. Pro zlepšení vlastností vláken na bázi Al_2O_3 se přidávají další kysličníky, které ovlivňují vzniklé krystalické struktury a tím i mechanické vlastnosti. Přídavek SiO_2 snižuje počáteční modul, zirkonium (resp. ZrO_2) zvyšuje houževnatost a pevnost. Tak např. vlákno NEXTEL 720 obsahuje 15% SiO_2 a má dvoufázovou krystalickou strukturu složenou z globulárních protažených zrn (délka pod 100 µm) z α-modifikace Al_2O_3 a „mullite“ a velkých globulárních mosaikových krystalů velikost 0,5 µm z „mullite“. Typický průměr vláken NEXTEL je 10–12 µm, což umožňuje výrobu tkaných a pletených struktur. Jejich měrná hmotnost se pohybuje od 2700 do 3700 kg/m^3, pevnost od 1,7 do 2,1 GPa a modul od 150 do 370 GPa. Zajímavá jsou také krátká vlákna (3–5 mm dlouhá a 3 µm silná) z δ-modifikace Al_2O_3 vyráběná pod názvem SAFIL. Vlákna obsahují 4 % SiO_2 a vyrábějí ze sol/gel metodou. V první fázi probíhá mísení $Al_2(OH)_5Cl$ s polyvinylalkoholem. Tento roztok se koncentruje postupným odpařováním vody, zvlákňuje, suší a tepelně zpracovává při 800^oC. Vlivem odstranění organických zbytků vzniká silně mikroporézní struktura (15% objem pórů). Vlákna v této fázi jsou vhodná pro filtrační účely. Dalším zkompaktněním při $1400–1500^0$C dochází k 3–4 %-nímu srážení a vzniklá vlákna jsou vhodná jako zesílení do kompozit. Existuje také řada možností jak připravit monokrystaly na bázi Al_2O_3 (safírové monokrystaly). Při použití metody EFG (edge defined film feed) se kapilárou z molybdenu dodává roztavený Al_2O_3 k mezipovrchu, kde roste monokrystal. Na hraně kapiláry je vytvořen film roztavené keramiky. Jako zárodečný krystal se používá zrno safíru. Tvar monokrystalu lze ovlivnit tvarem hrany a otvoru kapiláry. Rychlost růstu mono krystalu je až 200 µm/min. Další možností je využití laseru k lokálnímu tání keramiky v místě, kde se tvoří monokrystal.

Společnou výhodou všech vláken na bázi kysličníků je výborná termooxidační stabilita. Při vyšších teplotách však dochází ke creepu (tečení). Jeho rychlost je řízena difúzí na hranici zrn (rychlost tečení je přímo úměrná působícímu napětí). Nejméně náchylný na tento typ deformace je NEXTEL 720. Vlákna z karbidu křemíku se standardně vyrábějí chemickým ukládáním par při teplotách 1300^oC. Nosičem, na který se ukládají páry, je wolframové nebo uhlíkové vlákno. Reaktivní směs plynů obsahuje vodík a alkylsilany. Opět vzniká nodulární (zrnitá struktura). Jako vhodný silan se používá metyltrichlorsiloxan, který se v parách vodíku (ve stochiometrickém poměru) rozkládá na karbid křemíku a HCl. Obvyklá tloušťka vláken je kolem 100–150 µm z toho je pouze 13 µm jádro z wolframu nebo uhlíku. Pro výrobu tenkých vláken z karbidu křemíku se využívá prekurzorových vláken z polykarbosilanů. Výchozí dimetylchlorsilan se rozkládá a polymerizuje při 470^oC v argonové atmosféře po dobu 8–14 hod. Následuje vakuová destilace při 270^oC. Vzniklý polymer se zvlákňuje z taveniny při 350^oC v atmosféře dusíku. Prekurzorové vlákno se pyrolyzuje na vzduchu při 550^oC, dodatečně se zpracovává při 1000^oC v atmosféře dusíku a finálně se protahuje v dusíkové atmosféře při 1300^oC. Z prekurzoru se vyrábí vlákno NICALON firmy Nippon Carbon o

průměru 10–20µm. Vlákno obsahuje větší procento uhlíku, než odpovídá stechiometrii SiC a navíc obsahuje zhruba 10 % kyslíku. Nejde tedy o čistý karbid křemíku. Vlákno se vyrábí z polykrabosilanu obsahujícího kov (Me) s polymeračním stupněm alespoň 1000.



Obr. 2 Polykarbosilan s kovem Me

Polykarbosilan se zvlákňuje z taveniny při 350°C. Vlákno se stabilizuje ohřevem na vzduchu při 190°C. Následuje pyrolýza při teplotách 1100–1300°C, při které dojde k transformaci na keramiku. Vlákna vyrobená tímto postupem mají pevnost 3,25 GPa a modul 200 GPa. Základní vlastnosti vláken vyráběných firmou NEXTEL jsou v tab. 2.

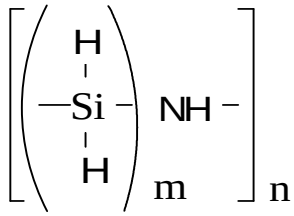
Tabulka 2 Základní charakteristiky vláken Nicalon.

vlastnost	jednotky	NEXTEL 610	NEXTEL 650	NEXTEL 720
složení	[%]	>95%Al_2O_3	89% Al_2O_3 10% ZrO_2	85 % Al_2O_3 15%SiO_2
bod tání	[°C]	2000	1710	1800
průměr vlákna	[µm]	10–12	10–12	10–12
hustota	[kg m^{-3}]	3900	4100	3400
pevnost	[GPa]	3,1	2,55	2,1
modul	[GPa]	380	358	260

Vlákna z karbidu křemíku odolávají termooxidaci i přes povrchovou tvorbu SiO_2. Vlákna obsahující karbid křemíku a 1–4 % titanu dodává pod názvem Tyranno firma Ube. Polykarbosilan se mísí s organickou sloučeninou titanu a po polymeraci vzniká polytitanokarbosilan s polymeračním stupněm 1700 a bodem měknutí 200°C. Následuje zvlákňování a pyrolýza při 1300–1400°C. Tato vlákna jsou amorfní při teplotách do 1300°C a mikrokrystalická při 1400–1500°C.

Zlepšení termostability těchto vláken se dociluje použitím technik snižujících obsah zbytkového kyslíku (např. pomocí radiačního ozařování). Příkladem je vlákno Hi-Nicalon. Pro zlepšení uspořádání krystalitů a jejich velikostí se používá dopování např. bórem. Při vhodné kombinaci přípravy prekurzoru a tepelného zpracování lze v širokých mezích řídit krystalinitu vláken. Např. při 1600°C vzniká kubická mřížka SiC s modulem 430 GPa a měrnou hmotností 3151 kg/m^3, která se blíží teoretické hodnotě 3210 kg/m^3. Vlákno Sylramic (Dow Chem.) je nanokrystalický karbid křemíku (velikost krystalitů je 0,5 µm) v jemnostech umožňujících textilní způsob zpracování (tkaní, pletení). Jeho měrná hmotnost je 3000 kg/m^3, pevnost 3,15 GPa a modul 405 GPa. Z dalších typů keramických vláken se často používají nitridy křemíku Si_3N_4 a bóru BN.

Vlákna z nitridu křemíku se vyrábí chemickým usazováním par na uhlíkových nebo wolframových nosičích. Reaktivní atmosféra obsahuje $SiCl_4$ a NH_3. Vlákna mají dobré mechanické vlastnosti, ale jejich průměr je příliš veliký. Vlákna obsahující převážně amorfní nitrid křemíku se vyrábějí z perhydropolysilazanu smíšeného s polyetylénoxidem.



Obr. 3 Struktura perhydropolysilazanu

Zvlákňování probíhá z roztoku za mokra. Vlákno je stabilizováno při 100°C po dobu 3 hodin v dusíkové atmosféře. Následuje spékání při 1050°C po dobu 5 hodin v dusíkové atmosféře. Výsledné vlákno obsahuje 62,5 % křemíku, 34,3 % dusíku, 0,4 % uhlíku a 3,1 % kyslíku. Jeho průměr je 10–30 µm, pevnost 0,35–2,13 GPa a modul 83–268 GPa. Při teplotách nad 1200°C přechází amorfní nitrid křemíku na polykrystalický materiál s vyšším modulem a nižší pevností.

Dá se také použít metod řízené pyrolýzy polyorganosiloxanů při teplotách 500–800°C v dusíkové atmosféře nebo atmosféře obsahující NH_3. Výsledné vlákno obsahuje směs nitridu a karbidu křemíku. Vlákna na bázi nitridu bóru mají měrnou hmotnost kolem 2200 kg/m^3, podobně jako vlákna uhlíková, ale výrazně lepší odolnost vůči termooxidaci a výborné dielektrické vlastnosti. Vychází se z prekurzorového vlákna z kysličníku bóru (B_2O_3) získaného tavným zvlákněním. Transformace na nitrid se provádí reakcí s amoniakem. Finální tepelné zpracování odstraní zbytky kysličníku a stabilizuje vlákno.

Skleněná vlákna patří k nejběžnějším anorganickým vláknům. Sklovitý stav je charakteristický nekrystalickou křehkou strukturou. Amorfní strukturu lze získat také rychlým chlazením tavenin kovů a keramických materiálů. Samostatnou skupinu tvoří také optická vlákna. Klasická příprava skleněných vláken je poměrně jednoduchá. Standardně se používá tavného zvlákňování a dloužení za tepla rychlostí až 2 km/min. Používá se zvlákňovacích trysek s 200–400 otvory. Finální vlákno se ještě podrobuje povrchovému zpracování, které přilepuje jednotlivé fibrily (5–20 µm) a omezuje porušení vláken způsobené povrchovými defekty. Přímé tavení skla má řadu nevýhod. Především je nutná vysoká teplota, která způsobuje částečné těkání některých součástí skla. Díky vysoké viskozitě taveniny vznikají také problémy s její homogenizací. Pro odstranění těchto potíží se používá sol/gel metoda. Sol je vlastně koloidní suspensí tak malých částic, že nedochází k jejich sedimentaci. Velikost částic v solu je od 1 do 100 nm. Gel je suspense, kde je kapalné médium tak viskózní, že se materiál chová jako pevná látka. Tepelným zpracováním dochází ke zkompaktnění struktury a vzniku skleněných vláken. Výchozí surovinou pro přípravu solu je $SiCl_4$, který reaguje s etylalkoholem za vzniku tetraetoxysilanu [$Si(OC_2H_5)_4$]. Pro přípravu gelu se pak používá buď destabilizace (zvýšením teploty nebo přídavkem elektrolytu) nebo hydrolýzy a polykondenzace. Ohřátím gelových vláken za současného dloužení se získají vlákna skleněná. Podle složení se skla liší v některých vlastnostech:

E-skla obsahující 55 % SiO_2, 8 % Al_2O_3, 18 % CaO a 4,6 % MgO (obsah ostatních kysličníků je pod 5 %) mají dobré elektroizolační vlastnosti, vysokou pevnost a postačující modul pružnosti;
C-skla obsahující 65 % SiO_2, 14 % CaO, (5 % Li_2O) a 8,5 % Na_2O (obsah ostatních kysličníků je pod 5 %) odolávají dobře chemické korozi.
S-skla obsahující 65 % SiO_2, 25 % Al_2O_3 a 10 % MgO (obsah ostatních kysličníků je pod 5 %) mají vysoký obsah křemíku a odolnost vůči vyšším teplotám.

Skleněná vlákna se většinou vyrábějí z E-skel. Strukturně tvoří SiO_2 síť křemíkových atomů obklopených kyslíkovými atomy, které sdílejí. Tato zřetězená struktura je isotropní. Základní výhodou křemíkových skel je velmi nízká měrná hmotnost, poměrně vysoká pevnost a nízký modul pružnosti (viz tab. 3).

Tabulka 3 Mechanické charakteristiky skleněných vláken

typ skla	měrná hmotnost [kg/m^3]	pevnost [GPa]	modul [GPa]
E	2540	1,7–3,5	69–72
S	2480	2–4,5	85
C	2480	1,7–2,8	70

Skleněná vlákna odolávají ohni a řadě chemikálií. Přítomnost vlhkosti ve vláknech však silně snižuje jejich pevnost. K absorpci vlhkosti dochází zejména u čerstvě zvlákněných skel. Jejich další nevýhodou je nízká odolnost vůči statickému dlouhodobému namáhání (statická únava). Bod měknutí se pohybuje kolem 700^{0}C a maximální teplota pro dlouhodobé použití je 450^{0}C. Skleněná vlákna se používají především jako zesílení do kompozit, izolační materiály, filtrační textilie a nehořlavé dekorační a bytové textilie. Jejich výhodou je dostatečně nízká jemnost umožňující použití textilních technik (tkaní) pro výrobu plošných a prostorových útvarů.

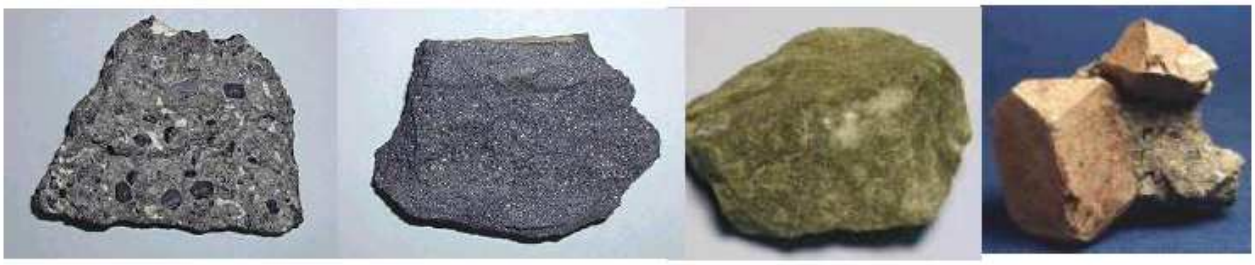
3. Čedičová vlákna

Čedič je vlastně ztuhlá láva některých sopek. Jde o generický název pro skupinu hornin, která obsahuje řadu kysličníků. Čediče jsou tvořeny vyrostlicemi, mezi které patří:

- pyroxeny (50 hm %),
- magnetit (10 hm %),
- olivín (15 – 20 hm %),
- plagioklas (30 hm %).

Čediče tvoří základní hmota, ve které se uplatňují výše uvedené nerosty, rudné materiály (např. ilmenit) a zejména sklo. Pyroxeny patří do velké skupiny horninotvorných nerostů. Typická je pro ně pravoúhlá štěpnost a dobrá tavitelnost. Jedním z hlavních představitelů pyroxenů je augit. Augit má černohnědou až černou barvu, tvoří krátké sloupcovité krystaly s osmiúhelníkovým průřezem. Obsahuje kysličníky kovů a SiO_2. (obr. 4a). Magnetit se řadí mezi těžce tavitelné nerosty. Má zrnitou strukturu s černým lesklým vzhledem. Jde o směs

FeO a Fe_2O_3 (obr. 4b). Olivín je žlutozelený až olivově zelený nerost se skelným leskem a krystalovým povrchem. Je to křemičitan, který má proměnlivý podíl hořčíku a železa. Stejně jako magnetit je olivín těžce tavitelný nerost. *Složení:* $(Mg, Fe)_2SiO_4$. (obr. 4c) Plagioklasy tj. sodnovápenaté živce jsou směsi albitové a anortitové složky. Tvoří v hornině větší krystaly, které jsou známé svými vícenásobnými změnami ve složení od středu k okraji. *Složení:* albit - $NaAlSi_3O_8$, anortit - $CaAl_2Si_2O_8$ (obr. 4d)



a b c d

Obr. 4 Horninové nerosty: a) Augit, b) Magnetit, c) Olivín, d) Plagioklas

V Čechách se vyskytují čediče v třetihorních útvarech Českého středohoří. Většinu z nich tvoří alkalické čediče a jejich deriváty nevhodné pro výrobu vláken. Rozptyl chemického složení českých čedičů je uveden v tab. 4.

Tabulka 4 Typické složení Českých čedičů

Složení	Český čedič
SiO2	42 – 52,5
TiO2	1,5 – 3,5
Al2O3	15 – 19,5
FeO	6,5 – 11,5
MnO	0,25 – 0,35
MgO	2,6 – 5,2
CaO	6 – 11,3
Na2O	3,8 – 20,3
K2O	2 - 4
P203	0,4 – 0,8

Čedičové horniny tají přibližně v rozmezí teplot 1500–1700°C. Při dostatečně rychlém chlazení vzniká sklovitá, přibližně amorfní struktura. Pomalé chlazení vede ke vzniku krystalické struktury směsi minerálů. Základní jsou plagiocen (teplota krystalizace T_c=1010°C) a pyroxen (teplota krystalizace T_c=830°C), které tvoří kolem 80% čedičů. Z jednotlivých složek čediče dominuje kysličník křemičitý SiO_2 (optimální rozmezí 43,3–47 %), následuje $Al_2 O_3$ (optimální rozmezí 11–13 %), CaO (optimální rozmezí 10–12 %) a MgO (optimální rozmezí 8–11 %). Ostatní kysličníky jsou obsaženy v koncentracích pod 5%. Čedičové horniny vhodné pro výrobu vláken, obsahují obvykle dva základní minerály tj.

olivín ($2(MgFe)\cdot O\cdot SiO_2$) a nefelin ($Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$). Podle obsahu SiO_2 se čediče klasifikují do tří skupin:

1. alkalické čediče s obsahem SiO_2 do 42%;
2. slabě kyselé čediče s obsahem SiO_2 od 43 do 46%
3. kyselé čediče s obsahem SiO_2 nad 46%.

K výrobě vláken se používají kyselé čediče. Porovnání složení typických čedičových a skleněných vláken je uvedeno v tab. 5.

Tabulka 5 Složení typických skleněných čedičových vláken (hm. %)

	E-sklo	S- sklo	C- sklo	Čedič
SiO_2	52 - 56	65	64 - 68	51,56
Al_2O_3	12 - 16	25	3 - 5	18,24
CaO	16 - 25	-	11 - 15	5,15
MgO	0 - 5	10	2 - 4	1,3
B_2O_3	5 - 10	-	4 - 6	-
Na_2O	0.8	0.3	7 - 10	6,36
K_2O	0.8	0.3	7 - 10	4,5
TiO_2	-	-	-	1,23
Fe_2O_3	-	-	-	4,02
FeO	-	-	-	2,14
MnO	-	-	-	0,28
H_2O	-	-	-	0,46
P_2O_5	-	-	-	0,26

Čedičové horniny vhodné pro přípravu vláken musí splňovat tyto požadavky:

(i) obsah SiO_2 kolem 46 % a konstantní chemické složení;
(ii) schopnost tání bez pevných zbytků;
(iii) optimální viskozita směsi;
(iv) schopnost tuhnutí bez výrazné krystalizace.

Základní technologickým kritériem pro selekci čediče vhodného pro výrobu vláken je tzv. koeficient kyselosti M_k definovaný vztahem

$$M_k = (SiO_2 + Al_2O_3) / (CaO + MgO)$$

Hodnota M_k se musí pohybovat v rozmezí od 1.1 do 3.0. Ideální technologické podmínky pro výrobu vláken jsou při M_k = 1.65 [6]. Komplexnější kritéria, která zohledňují vliv jednotlivých oxidů na viskozitu taveniny jsou publikována v práci [6]. Vhodnost basaltických hornin pro výrobu vláken souvisí nejen s chemickým a mineralogickým složením, ale také s texturou hornin [7].

Surovinou k výrobě čedičových vláken je přírodní čedič, který se drtí na kamenivo o velikosti 8 – 10 cm pro klasickou pec a 0,6 – 0,8 cm pro mikrovlnnou pec. Důležité vlastnosti čedičové horniny pro výrobu vláken:

1) konstantní složení výchozí horniny a poměry jednotlivých složek se nesmí příliš lišit,
2) snadná tavitelnost výchozí horniny bez zbytků původní krystalické fáze,
3) dostatečný obsah kyselých kysličníků, především SiO_2 a Al_2O_3,
4) vhodné mineralogické složení výchozí horniny zaručující snadné a kompletní tavení,
5) chemická homogenita roztaveného materiálu (čerstvé horniny beze stop zvětrávání).

Kvalitu čedičových vláken ovlivňuje úroveň technologického zařízení a celý technologický proces výroby. V průběhu procesu je důležité sledovat fyzikálně - chemické vlastnosti roztavené horniny. Mezi tyto vlastnosti patří:

- viskozita taveniny
- teplota liquidu
- schopnost krystalizace

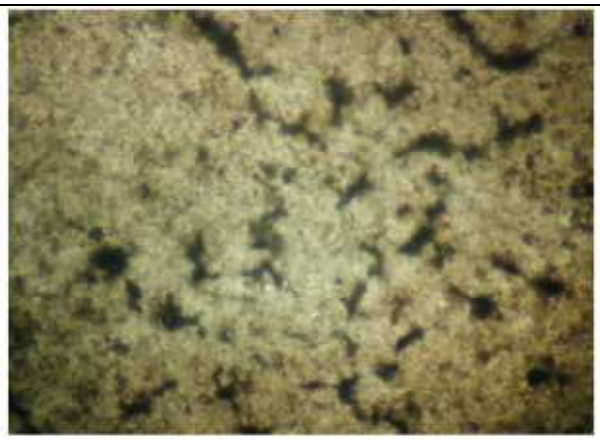
Viskozita taveniny je funkcí chemického složení a teploty. Její závislost na teplotě je exponenciálně klesající. Viskozita je důležitá vlastnost ovlivňující chladnutí taveniny a solidifikaci roztavené horniny. Souvisí s vývojem určité krystalické fáze, což je nežádoucí jev. Má vliv na proces tvarování vlákna. S rostoucí viskozitou schopnost krystalizace taveniny postupně klesá. Viskozitu ovlivňují tři základní vlastnosti:

1) chemické složení taveniny,
2) teplota taveniny,
3) obsah těkavých komponent.

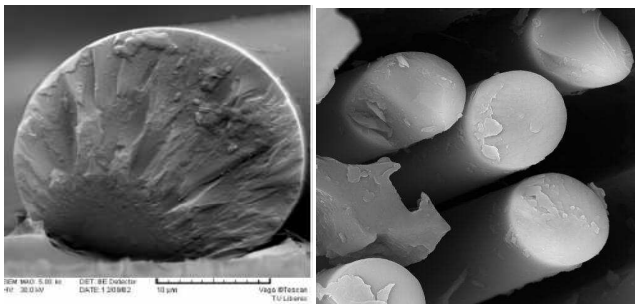
Teplotou liquidu se rozumí teplota, pod kterou nedochází v silotvorných soustavách ke spontánní krystalizaci jako např. u látek krystalických. Čedičové taveniny mají vysokou teplotu liquidu. Z technologického hlediska je dobré udržovat interval mezi pracovní teplotou a teplotou liquidu roztavené horniny v rozmezí 50 – 100 °C, někdy dokonce i vyšší.
Stupeň a průběh krystalizace a zejména způsob ochlazování, silně ovlivňují vlastnosti získaného materiálu. Často se stává, že za stejných teplot probíhá tvorba vláken různě. Každé porušení technologie výroby se projeví jak ve způsobu ochlazování, tak i ve vlastnostech čedičových vláken.
V procesu výroby čedičových vláken je třeba zachovat amorfní skelný stav bez krystalické fáze. Z tohoto důvodu se pro čedičová vlákna teplota zvyšuje nad teplotu liquidu, a tím se ničí krystalizační zárodky.
Čedičová vlákna mohou být vyrobena v klasické peci převážně ve formě krátkých vláken (odstředivý způsob nebo rozfukování).

Multifilová čedičové hedvábí se vyrábí buď v peci s odporovým ohřevem, následným tažením tryskami o malém průměru a navíjením na kotouč nebo s ohřevem pomocí mikrovlnné technologie. Porovnání klasické a mikrovlnné technologie je uvedeno v tab. 6.
U mikrovlnné pece hraje důležitou roli vedení tepla ze středu k povrchu a kvalita obložení pece. Nedochází tak k úniku tepla a je urychlen proces tavení. V mikrovlnné peci se hornina taví kontinuálně a stává se tak rychleji homogenní. Po 5 minutách v klasické peci je patrné, že u horniny nastávají pomalé změny v tavení, zatímco u mikrovlnné pece je po 5 minutách hornina téměř roztavená. Mezi hlavní výhody mikrovlnné pec patří krátký čas předehřívání a levný materiál potřebný pro výrobu pece.
Čedič je stabilnější v silně alkalickém prostředí než skla. Na druhou stranu je stabilita v kyselém prostředí nižší. Čedičové produkty se mohou použít od velmi nízkých teplot (kolem –200 °C) až do poměrně vysokých teplot 700–800 °C.
Při vyšších teplotách (nad 300 °C) dochází ke vzniku krystalické struktury, která je důvodem snížení pevnosti. Teplota zeskelnění z termomechanických křivek je T_g=596 ^{o}C.
Tepelná roztažnost pod T_g *je* $a_1 = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$ deg^{-1} a nad touto teplotou je $a_2 = 19{,}1 \cdot 10^{-6}$ deg^{-1}.
Čedičová vlákna se vyrábějí tavným zvlákňováním při 1500–1700 ^{o}C. Vlákna mohou být dále dloužena při teplotách kolem 1300^{0}C. Měrná hmotnost je 2733 kgm^{-3} a teplota měknutí je kolem 960 °C. Průměr vláken je v rozmezí kolem 9–12 μm.

Tabulka 6 Porovnání klasické a mikrovlnné technologie

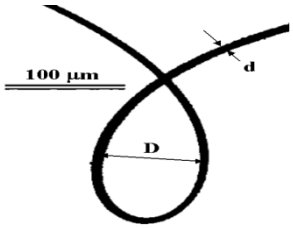
Klasická pec	Mikrovlnná pec
vedení tepla z povrchu do středu	vedení tepla ze středu k povrchu
vysoký příkon (4 kWh kg^{-1})	nízký příkon (1 kWh kg^{-1})
obložení pece slouží jako ohřevný prvek, neizoluje	obložení pece slouží jako izolátor
čas přehřívání je dlouhý (8 hodin)	čas přehřívání je krátký (3 hodiny)
materiálové požadavky: platina, rhodium (drahé)	potřebný materiál: keramika (levné)
 Tavenina 5 minut, 1300°C	 Tavenina 5 minut, 1300°C

Z příčného řezu prasklých vláken (obr. 5) je patrný křehký lom způsobený heterogenitami struktury.



Obr. 5 Lomy čedičových vláken.

Pevnost čedičových vláken se pohybuje kolem 1,1-1,5 GPa., smykový modul kolem 21,76 GPa a tažnost kolem 2%. Modul pružnosti v axiálním stlačení je 112 GPa. Pro hodnocení křehkosti se používa tzv. smyčkový test (obr, 6). Zde je křehkost vláken, definovaná jako poměr průměru, na jaký lze vlákno bez porušení ohnout, ku průměru vláken.



Obr. 6 Smyčkový test pro zjištění křehkosti vláken

Některé mechanické charakteristiky čedičových a skleněných vláken jsou uvedeny v tab 7.

Tabulka 7 Mechanické charakteristiky čedičových a skleněných vláken

vlákno	hustota	E-modul	pevnost	tažnost	křehkost	tepelná roztažnost	tepelná odolnost
jednotka	$kg \cdot m^{-3}$	GPa	GPa	%	-	$10^{-6}K^{-1}$	ºC
A-sklo	2440	69	3,31	4,80	21	7,3	705
čedič	2680	90	3,58	3,98	17	5,5	1100

Porovnání pevnosti čedičových vláken se skleněnými vlákny je uvedeno v tab. 8.

Tabulka 8 Porovnání mechanických vlastností čedičových a skleněných vláken

Mechanické vlastnosti	Čedičové vlákno	Skleněné vlákno
průměr vlákna [µm]	9 - 13	6 -17
jemnost vlákna [tex]	28 - 120	17 -480
teplotní stabilita pevnosti [%]		
20 °C	100	100
200 °C	95	92
400 °C	82	52

Čedičová vlákna mají pozitivně zešikmené rozložení pevnosti do přetrhu v tahu, které lze

popsat Weibulovým rozdělením.

$$F(\sigma) = 1 - exp[-R(\sigma)] \;\; kde \; R(\sigma) = [(\sigma - A)/B]^C$$

kde *F(σ)* je kumulativní pravděpodobnost porušení, A je dolní limita pevnosti, B je parametr měřítka a C je parametr tvaru. Pro křehké materiály vychází často A=0. Veličina *R(σ)* se označuje jako specifická funkce risku.
Pro odhad parametrů Weibulova rozdělení lze přímo použít naměřené pevnosti do přetrhu σ_i, i = 1,...N o nichž se předpokládá, že to jsou nezávislé náhodné veličiny s rozdělením charakterizovaným hustotou pravděpodobnosti $f(\sigma) = F'(\sigma_i, a)$. Logaritmus odpovídající věrohodnostní funkce má tvar

$$ln\, L = \sum_i ln\left(f(\sigma_i, \mathbf{a}) \right)$$

kde **a** jsou parametry funkce risku. Maximalizací věrohodnostní funkce při použití Weibulova rozdělení lze pak získat odhady parametrů *A, B, C*. Tyto odhady jsou pro experimentální čedičová vlákna vyrobená z čediče z Vřešťan uvedeny v tab. 9.

Tabulka 9 Parametry Weibullova rozdělení z maximalizace věrohodnostní funkce

Model	A [GPa]	B [GPa]	C [-]	ln L(a^*)
WEI3	0,5327	0,431	6,5470	59,51
WEI2	-	0,965	15,975	57,61

Jednoduchá grafická technika ověření vhodnosti Weibullova rozdělení pro popis pevnosti je tzv. Q-Q graf porovnávající experimentální kvantily $\sigma_{(i)}$ $i = 1 \ldots N$ (vzestupně setříděné hodnoty) s kvantily Weibullova rozdělení. Po úpravách resultuje v Q-Q grafu lineární závislost typu: $y = a\,x + b$
Pro dvou parametrové Weibullovo rozdělení je:

$$y = ln[-ln(1-p_i)] \;, \quad x = ln\,(\sigma_{(i)}), \quad a = C \;\; and \; b = -\,ln(B)\,C \,.$$

kde

$$p_i = F(\sigma_i) = \frac{i - 0.5}{N + 0.25}$$

Tento Q-Q graf je znázorněn pro čedičová vlákna firmy KAMENNIY VEK - Rusko na obr 7a. Z parametrů regresní přímky vyšlo *B* = 3.796 a *C* = 3.6. Pro tří parametrové Weibullovo rozdělení je

$$y = ln[-ln(1-p_i)] \;, \; x = ln\,(\sigma_{p(i)} - A), \; a = C \; and \; b = -\,ln(B)\,C \,.$$

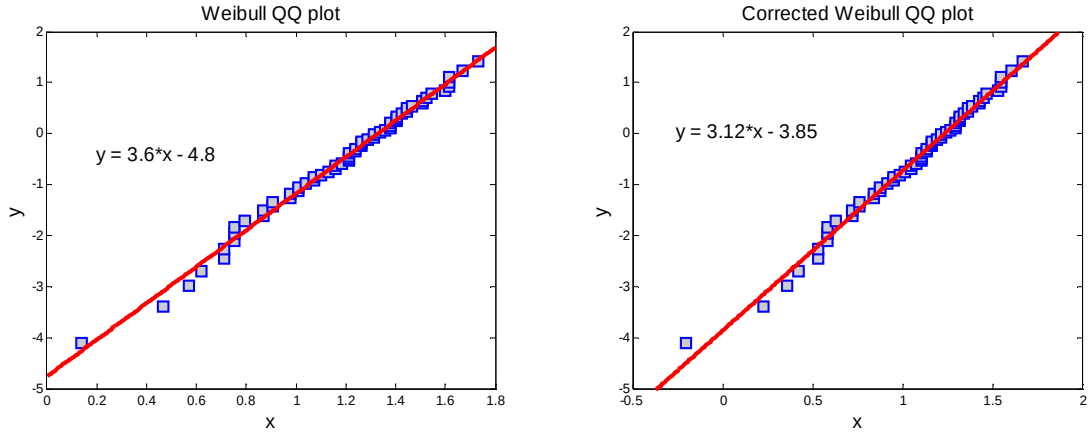
Pro tento případ je třeba získat odhad parametru A. Jednoduchou možnosti je použití momentového odhadu

$$A = \frac{m_1 m_4 - m_2^2}{m_1 + m_4 - 2m_2}$$

kde pro jednotlivé Weibullovy momenty platí, že

$$m_r = \sum_{i=0}^{N-1} \left(1 - \frac{i}{N}\right)^r \left[x_{(i+1)} - x_{(i)}\right]$$

Pro $i = 0$ se formálně dosazuje $x_{(0)}=0$. Pro čedičová vlákna firmy KAMENNIY VEK - Rusko vyšlo A=0,3391. Odpovídající Q-Q graf je na obr. 7b. Z parametrů regresní přímky vyšlo B = 3,435 a C = 3,12.



a) b)

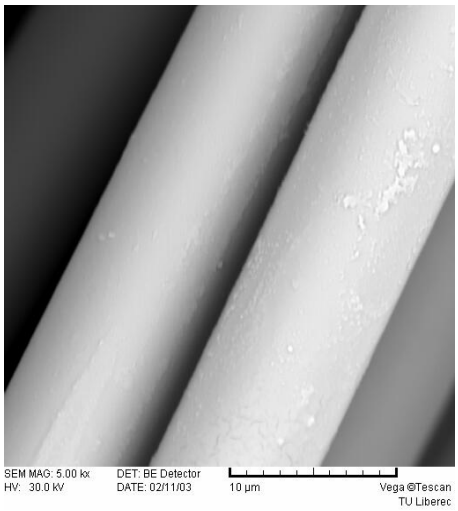
Obr. 7 Weibullův Q-Q graf pro: a) dvou parametrové rozdělení, b) tří parametrové rozdělení.

SEM fotografie podélného úseku čedičového vlákna firmy KAMENNIY VEK - Rusko v oblasti přetrhu je na obr. 8a (zvětšení 10 000). Je patrný hladký povrch bez trhlin. SEM fotografie úseku čedičového vlákna firmy KAMENNIY VEK - Rusko je na obr. 8b (zvětšení 10 000). Jsou patrné nehomogenity pravděpodobně u malých krystalů.

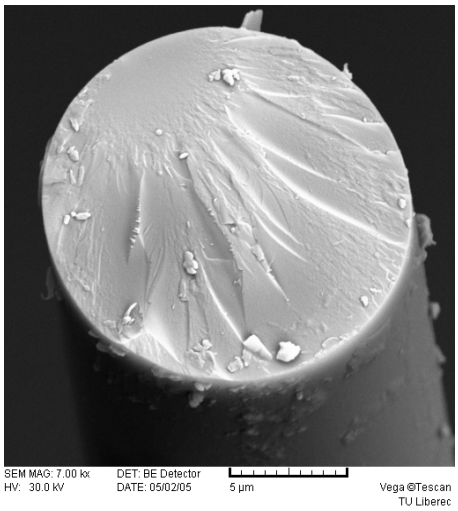
Čedičová vlákna jsou tedy porušována mechanismem křehkého lomu v závislosti na defektech ve vlákně a na povrchu vlákna.

Mezi hlavní vlivy působící na pevnost vláken patří teplota. Podstatně menší vliv má působení vody a chemický charakter prostředí. Pevnost čedičových vláken nejvíce ovlivňuje teplota nad 700 °C.

Problémem při použití čedičových vláken při vyšších teplotách je zejména částečná krystalizace, která způsobuje pokles pevnosti. Pro kvantifikaci těchto projevů byla experimentální čedičová vlákna vyrobená z čediče z Vřešťan podrobena tepelné expozici při teplotách T_T = *20, 50, 100, 200, 300, 400 a 500* °C po doby t_T = *1, 15,a 60* min.



Obr. 8a Podélný pohled na čedičová vlákna.



Obr. 8b Porušené čedičové vlákno

Pevnosti a směrodatné odchylky pevnosti po temperancích jsou uvedeny v tab. 10

Tabulka 10 Pevnosti multifilu po temperaci

t_T [min]	1		15		60	
T_T[°C]	σ_p [GPa]	s^2[GPa^2]	σ_p [GPa]	s^2[GPa^2]	σ_p [GPa]	s^2[GPa^2]
20	1,01	,0075	1,01	,0075	1,01	,0075
50	,997	,0110	1,05	,0110	1,07	,0150
100	1,03	,0095	,991	,0140	1,01	,0100
200	,986	,0091	1,01	,0083	1,09	,0110
300	,893	,0140	,743	,0150	,424	,0100
400	,743	,0061	,701	,0091	,112	,0015
500	,254	,0048	,348	,0026	,0940	,0030

Bylo zjištěno, že závislost pevnosti multifilu na teplotě má dva přibližně konstantní úseky spojené přímkovou přechodovou oblastí s rychlým poklesem pevnosti. První konstantní úsek je do teploty 180°C, kdy zůstává pevnost prakticky sejná jako za studena. Druhý konstantní úsek začíná při teplotě 340°C, kdy je pevnost velmi nízká a s růstem teploty již klesá pomalu. Pomocí úsekové regrese byly určeny pevnosti σ_1 pro teplotu T_1 =180°C a σ_2 pro teplotu T_2 = 340°C. Rychlost poklesu pevnosti v přechodové oblasti byla určena ze vztahu

$$D = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{160} \quad [GPa\ deg^{-1}]$$

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. 11.

Tabulka 11 Teplotní závislost pevnost čediče

t_T [min]	σ_1[GPa]	σ_2[GPa]	D[GPa deg^{-1}]
1	1,0074	0,756	0,0016
15	1,1070	0,343	0,0048
30	1,1750	0,158	0,0064

V závislosti na podmínkách temperace se mění také další mechanické vlastnosti. V tab. 12 jsou uvedeny hodnoty poklesu smykových modulů určené z metody torzního kmitání.

Tabulka 12 Smykový modul čedičových vláken.

T_T [°C]	t_T [min]	G [GPa]
-	-	21,76
100	15	19,43
100	60	11,34
250	15	18,04
250	60	12,76

Je patrné, že v závislosti na podmínkách temperace smykový modul silně klesá. Ke změně pevnosti vláken dochází i vlivem času. Vlákno pevnostně stárne a stárnutí souvisí s těmito faktory:

- nedokonalosti povrchu vláken,
- prachovými částicemi,
- adsorbovanou vlhkostí.

Nedokonalost povrchu vláken je dána nehomogenitou povrchové struktury. Snížení pevnosti je také způsobeno povrchově adsorbovanou vlhkostí, jejíž destrukční účinek s teplotou roste. Navlhavost čedičových vláken je kolem 1 %. Čedičová vlákna jsou vysoce odolná vůči vlhkosti a vodě (teplé i studené), neboť obsahují málo OH-skupin. Dále výborně odolávají louhům, a to i koncentrovaným. Ve srovnání se skleněnými vlákny jsou však méně odolná vůči kyselinám (tab. 13).

Tabulka 13 Porovnání chemické odolnosti čedičových a skleněných vláken

Chemická odolnost	Čedičové vlákno + lubrikace	Skleněné vlákno + šlichta
Ztráta za varu v čase 3h [hm%] v:		
H2O	1,6	6,2
NaOH	2,75	6,0
HCL	2,2	38,9

Čedičový multifil jemnosti 2,44 dtex vyrobený na Ukrajině byl podroben degradaci při běžné teplotě v 10 % ním roztoku HCl, NaOH a $Ca(OH)_2$. Byl sledován úbytek hmotnosti v závislosti na čase. Relativní hmotnost po degradaci byla určena ze vztahu

$$R_Z = \frac{M_K}{M_P} \cdot 100 \ [\%]$$

kde M_K [g] je hmotnost po degradaci a M_P [g] je původní hmotnost. Byla určena také relativní rychlost degradace definovaná vztahem

$$K_P = \frac{M_P - M_K}{t_P \cdot M_P} = \frac{100 - R_Z}{t_P} \ [\%.\text{hod}^{-1}]$$

kde t_P je čas degradace [hod]. Vyšší relativní rychlost degradace odpovídá silnějšímu působení odpovídajících činidel. Hodnoty R_Z a K_p pro HCl jsou v tab. 14 a pro alkálie v tab. 15.

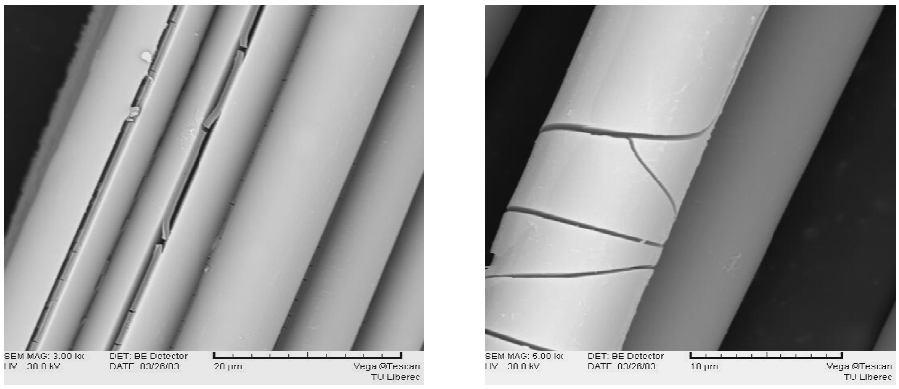
Tabulka 14 Degradace v kyselině

t [hod]	R_Z [%] 10% HCl	K_P [%.hod^{-1}] 10% HCl
0	100,000	0,000
2	94,713	2,640
5	90,436	1,913
10	80,936	1,906
15	67,080	2,195
24	66,982	1,376

Tabulka 15 Degradace v alkáliích

t [hod]	R_Z [%] 10% NaOH	K_P [%.hod^{-1}] 10% NaOH	R_Z [%] 10% $Ca(OH)_2$	K_P [%.hod^{-1}] 10% $Ca(OH)_2$
0	100,000	0,000	100,000	0,000
2	96,889	1,556	100,000	0,000
5	95,845	0,831	99,888	0,022
24	94,968	0,2097	99,278	0,030

Na obr. 9 jsou uvedeny snímky povrchů vláken degradovaných v HCL po různých časech působení

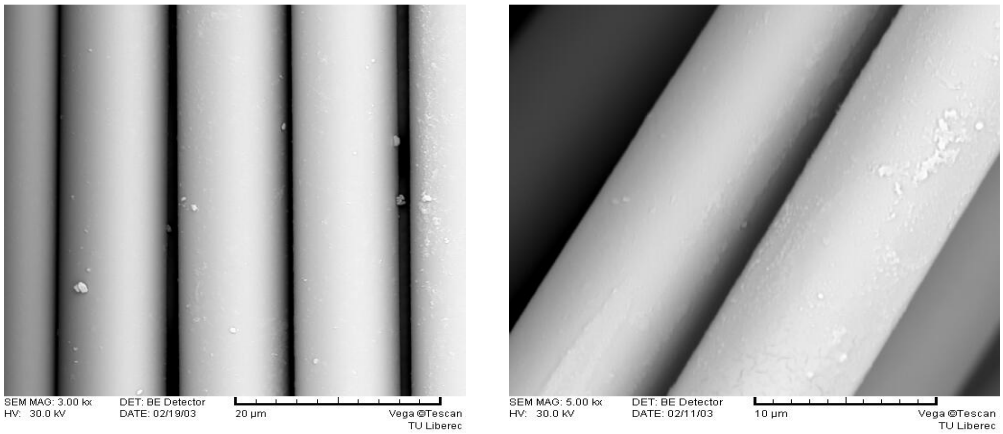


A *B*

Obr. 9 Čedičová vlákna po degradaci v 10% HCl po 5 hod. (A) , po 15 hod. (B)

Jsou patrné výrazné praskliny a poruchy zejména po delším působení. Dochází také k růstu pH, protože HCl reaguje s kationy a narušuje strukturu. Chloridy, které nahrazují oxidy MnO_2, Fe_2O_3 a Al_2O_3. jsou silně rozpustné ve vodě, což způsobuje progresivní degradaci vláken.

Na obr. 10 jsou uvedeny snímky povrchů vláken degradovaných v HCL po různých časech působení



A B

Obr. 10 Čedičová vlákna po degradaci v 10% $Ca(OH)_2$ po 24 hod. (A), v 10% NaOH po 24 hod. (B)

Je patrná relativně nízká degradace. Alkálie napadají přímo křemíkovou síť porušováním Si-O-Si vazeb. Přítomnost kysličníků MnO_2, Fe_2O_3 a Al_2O_3 způsobuje zlepšení odolnosti vůči alkáliím [8].

Čedičová vlákna se řadí mezi výborné tepelnými izolátory. Jsou nehořlavá, silně tlumí pronikající oheň a plameny. Lze je dlouhodobě používat při teplotách do 700 °C. Jejich tepelná vodivost se pohybuje v rozmezí 0,03 až 0,04 $W.m^{-1}K^{-1}$ při teplotě 20 °C. Čedičová vlákna mají trojnásobně lepší tepelně izolační vlastnosti než vlákna vyrobená z azbestu. Oproti skleněným vláknům mají čedičová vlákna širší rozpětí operační teploty (viz. tab. 16).

Tabuka 16 Porovnání tepelných vlastností čedičových vláken a skleněných vláken

Tepelné vlastnosti	Čedičové vlákno	Skleněné vlákno
Operační teplota [°C]	-260 až 700	-60 až 460
Tepelná vodivost [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	0,031 – 0,038	0,034 – 0,4

Čedičová vlákna jsou dobrým zvukově izolačním materiálem. Jejich vynikající zvuková pohltivost je dána vysokou pórovitostí vlákenné spleti. Koeficient zvukové absorpce čedičové spleti je 0,9 – 0,99 a skleněné spleti je 0,8 – 0,93.

Čedičová vlákna mají některé projevy podobné azbestu, a proto je důležité zabývat se jejich také karcinogenitou. Rozměry vlákenných úlomků s ohledem na jejich zdravotní závadnost byly definovány v [8].

a) Vlákenné úlomky jsou vdechnutelné. Průměry úlomků menší než 3,5 µm umožňují jejich setrvání ve vzdušném prostředí.

b) Vdechnutelné částice mají poměr R = délka / průměr, menší než 3.

c) Vdechnutelné částice setrvávají v plících. Jestliže se vlákna v plících rozloží, nejsou problematická s ohledem na jejich karcinogenitu.

Vlákna s významně větším průměrem než 3,5 μm se mohou dále lámat na jemné částice. Pro ověření možné karcinogenity byla provedena analýza velikosti částic získaných oděrem čedičových textilií (obr.11). Bylo zjištěno, že částice čediče se neštěpí a jejich průměr je prakticky shodný s průměrem původních vláken. Experimentálně byla určena průměrná tloušťka úlomků D_M = 11.08 μm , odpovídající směrodatná odchylka σ_M = 2.12 μm, šikmost g_1 = 0.641 a špičatost g_2 = 2.92. Rozdělení délek úlomků vyšlo asymetrické.



Obr. 11 Distribuce délek čedičových úlomků (hladká čára-Weibulovo rozdělení, zvlněná křivka-neparametrický Rosemblattův pohyblivý histogram)

Experimentálně byla určena průměrná délka úlomků L_M = 230,51 μm, odpovídající směrodatná odchylka σ_L = 142,46 μm, šikmost g_1 = 0,969 a špičatost g_2 = 3,97.
Poměr

R = 230,51/11,08 = 20,8

je tedy příliš veliký a nedojde pravděpodobně ke vdechnutí. Přesto je třeba při manipulaci s výrobky z čedičových vláken postupovat opatrně.
Z čedičových multifilů lze připravit tkaniny a pleteniny. Pro šicí nitě dochází k častějšímu praskání, a proto se osvědčilo povléknutí povrchu polyesterem. Porovnání výsledků takto upravených čedičových nití se skleněnými je v tab. 17.

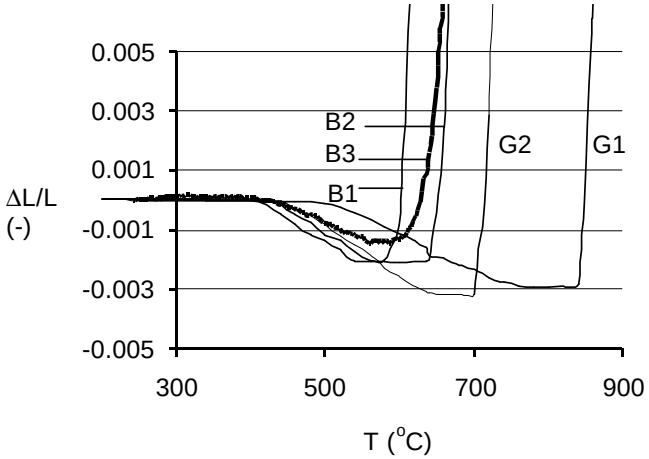
Tabulka 17 Vlastnosti čedičových a skleněných šicích nití

Vlastnost	Skleněná šicí nit	Čedič/Polyester
Jemnost [tex]	284 ± 2	283,3 ± 1,6
Průměr [mm]	0,56 ± 0,02	0,72 ± 0,05
Pevnost [$N.tex^{-1}$]	0,32	0,34
Pevnost ve smyčce [%]	49,81	33,35
Tažnost [%]	1,87 ± 0,16	2,3 ± 0,2
Oděr [cykly]	1214 ± 178	180 ± 498
Počet přetrhu při šití	8	0

Je patrné, že modifikované čedičové šicí nitě lze bez problémů použít pro spojování materiálů šitím.

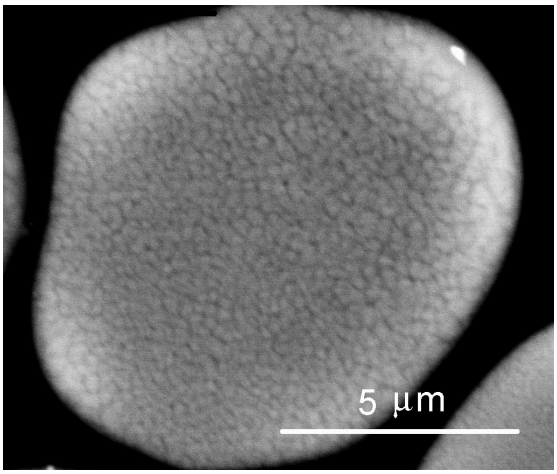
4. Využití čedičových multifilů

Čedičové multifily (jak komerční Bazaltex a Kamennyj Vek, tak i vývojová) se tvarem i vlastnostmi podobají standardním skleněným vláknům a jsou především určena pro vyztužování kompozitů s polymerní matricí. Na základě výsledků mechanických zkoušek při zvýšené teplotě mohou být použitelná (v závislosti na typu vlákna) až do 550 – 600°C. Výrazný krip čedičových vláken (obr. 12) nastává při 580°C (Basaltex) či 640°C (Kamenny Vek), tedy při významně nižších teplotách než u vláken skleněných (700 – 840°C podle typu vlákna).



Obr. 12 Creepové chování vláken při tahovém napětí 10 MPa a rychlosti ohřevu 15 K/min čedičových vláken (B1…Bazaltex, B2…Kamennyj vek, B3…vývojové MDI) a skleněných vláken Saint Gobain Vetrotex (G1…Stratifil RC10, G2…E – vlákno RO99) [13]

U čedičových vláken je také třeba počítat s podstatným poklesem tahového modulu nad 400°C. Tahový modul multifilů Kamenny Vek ztrácí při 400°C 4 % své počáteční hodnoty při laboratorní teplotě a při 450°C již 10 %. Multifily Basaltex vykazují již při 450°C pokles tahového modulu o 13 %. Teplota, při níž nastává zhoršování mechanických vlastností čedičových vláken, pravděpodobně souvisí s nástupem jejich krystalizace. Rentgenové difraktogramy obou studovaných vláken žíhaných při 750°C obsahují (vedle difusních maxim typických pro uspořádání řetězců -Si-O-Si- na krátkou vzdálenost) zřetelná difrakční maxima krystalických fází. Ty byly identifikovány jako klinopyroxen a spinel u vláken Basaltex, resp. spinel u vláken Kamenny Vek. K vzniku difrakčních maxim u skleněných vláken přitom nedochází ani při 750°C. Submikronová nehomogenita hustoty vlákna Basaltex žíhaného na 750°C byla zjištěna také SEM technikou zpětně rozptýlených elektronů (BE) (obr. 13). Tato technika je schopna detekovat kontrast oblastí s odlišným chemickým složením, které mohou vznikat při krystalizaci sklovitého materiálu vlákna.



Obr. 13 Snímek nábrusu čedičového vlákna Kamenny Vek pyrolyzovaného v dusíku při 750°C pořízený v režimu odražených elektronů (BE). [13]

5. Literatura

[1] Douglas R. W. Ellis B.: *Amorphous Material*s, Wiley, London, 1972
[2] Kopecký L. - Voldán J.: *Crystallization of melted rocks*, CSAV, Prague, 1959
[3] Rubnerová J.: *Thermomechanical properties of inorganic fibers*. (Diploma work), TU Liberec, 1996
[4] Militký J. et. all : Proc. Int. Conf. Special Fibers, Lodz 1997
[5] Morse S. A.: *Basalts and Phase Diagrams*, Springer Verlag, New York 1980
[6] Krutsky N., et all : *Geol. Pruzkum* **22**, 33 (1980)
[7] Slivka M., Vavro M. *: Ceramics* **40**, 149 (1996)
[8] Weddell J.K.: Continuous Ceramic Fibers. J. *Text. Inst*. No. 4, 333, 1990
[9] Weibull W.: J.Appl. Mech. **8**,293 (1951)
[10] Lehner J.: *Skleněná, horninová a strusková vlákna*, SNTL, Praha, 1960
[11] Lehner J., Surý L.: *Silikátová vlákna*, SNTL, Praha, 1975
[12] Militký J., Kovačič V.: Ultimate mechanical properties of the basalt filaments, *Textile Research Journal*, **66** (4), str. 225 – 229, 1996
[13] Závěrečná zpráva projektu GAČR, 106/531/2005
[14] Militký J.: *Textilní vlákna klasická a speciální*, skripta TUL 2012

Kapitola 3

Nanočástice a jejich využití v textilu

Jiří Militký, Vijay Baheti a Dana Křemenáková
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Samotné slovo "nano", které je základem slova nanotechnologie, pochází z řeckého slova „nanos", což znamená trpaslík. Předpona nano odpovídá jedné miliardtině tj. nanometer je 10^{-9} metru. Je zajímavé, že 1 nm je např. tloušťka vodního filmu na hladkém povrchu.

Nanotechnologie je zaměřena na záměrné řízené manipulaci s atomy molekulami a sub mikronovými částicemi, která umožňuje přípravu materiálů se speciální strukturou a novými nebo výrazně lepšími vlastnostmi. Nanotechnologie jsou založeny na faktu, že vybrané vlastnosti materiálů a struktur se výrazně mění, pokud se jejich velikost pohybuje v rozmezí nanometrů. Pokud se materiály rozdělí na částice s jedním nebo více rozměry (délka, šířka tloušťka) velikosti nanometrů až stovek nanometrů dochází k tomu, že částice mají zvláštní chování výrazně odlišné od chování výchozích materiálů. Nanometrická oblast je charakteristická tím, že zde dochází k přechodu od diskrétních energetických stavů typických pro atomy a molekuly, ke spojitým energetickým změnám typickým pro velké (mikro a makroskopické) objekty. Nanomateriály se obecně specifikují typickou velikostí jednoho nebo více rozměrů v zadaném rozmezí velikostí. Toto rozmezí je typicky 1–100 nm [3, 4] (British Standards Institution 2007; ISO 2008) nebo 0.1–100 nm [7], méně než 100 nm [5] a méně než 500 nm [6]. Stále by mělo platit, že ve zvoleném rozmezí velikostí se vlastnosti nanomateriálů liší od vlastností mikro a makro materiálů stejného složení [8].

Evropská komise doporučuje tuto definici nanomateriálů: "Nanomateriál je přírodní nebo uměle připravený objekt, který obsahuje částice nebo jejich agregáty a aglomeráty kde je 50% nebo více velikostí v alespoň jednom rozměru (délka, šířka tloušťka) v rozmezí velikostí 1 nm –100 nm" [9].

Nanomateriály se z geometrického hlediska dělí do tří skupin:

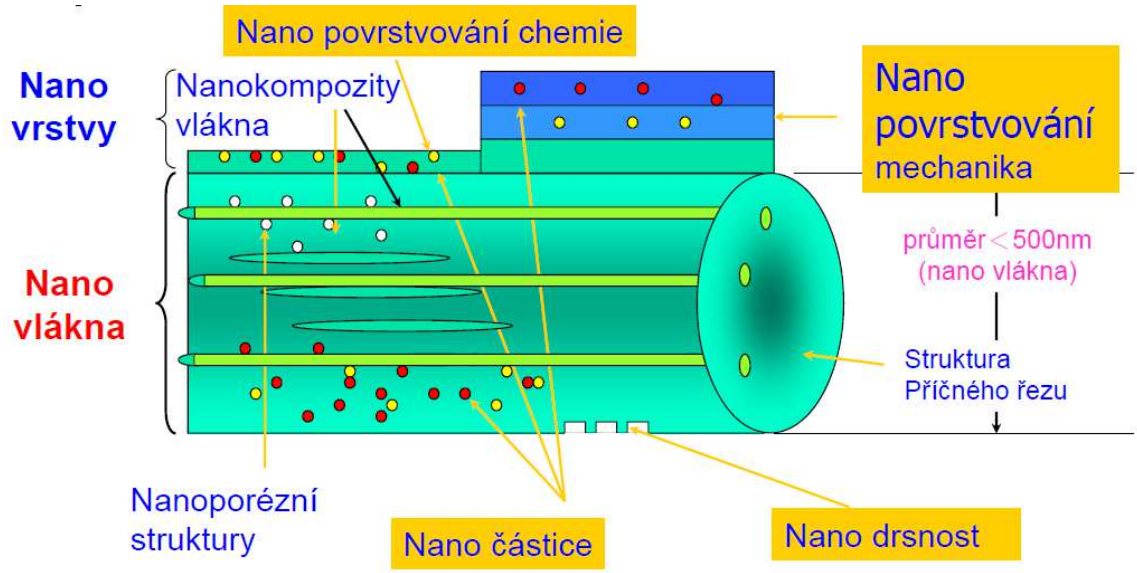
- Materiály s jedním rozměrem v řádu nanometrů s tím, že ostatní dva rozměry mohou být větší (např. vrstevnaté křemičité materiály s tloušťkou vrstvy několik nanometrů ale ostatními rozměry kolem 1000 nm).
- Materiály s dvěma rozměry v řádu nanometrů s tím, že zbylý rozměr může být větší (např. uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna).
- Materiály se třemi rozměry v řádu nanometrů (např. různé typy nanočástic)
- Nanostrukturované materiály, kde alespoň jeden strukturní prvek má význačný rozměr v nanometrech. To jsou např. aerogely, nanoporézní membrány, nanokrystalické struktury, blokové kopolymery atd.

Nanotechnologie mají neobyčejně významný vliv na funkčnost a úroveň procesů a produktů v řadě technických oborů, biologii a medicíně, což je dokladováno také extrémním množstvím odborných publikací [1]. Je zajímavé, že z hlediska materiálového složení činí největší podíl

nanomateriálů využívaných průmyslově nano stříbro (47%), následované nano uhlíkem včetně nanotrubic (16%), Ti/TiO_2 (11%), nano Zn/ZnO (10%), nano Si/SiO_2 (9%) a nano zlato (7%). Ostatní nanomateriály jsou využívány v omezeném rozsahu.
Agentura Luxresearch (*www.luxresearchinc.com*) zveřejnila odhad, že v r. 2015 bude celková cena vyrobených produktů využívajících nanotechnologií kolem 2,44 trilionů US dolarů.
V textilní oblasti se v řadě případů pracovalo na nano úrovní ještě před rozšířením tohoto pojmu. Příkladem je barvení disperzními barvivy, tepelná fixace a řada jiných operací, kde změny začínají na úrovni desítek a stovek nanometrů. Je pravdou, že řada těchto efektů se projevuje i na mikro a makro úrovni a nano úroveň nebyla řízeně měněna. Nanomateriály se v textilním oboru používají zejména jako:

- nanovlákna nanopříze a nanovlákenné spleti vyrobené především technologií zvlákňování v elektrostatickém poli,
- nanočástice (antimikrobiální úpravy, odolnost vůči oděru, samo čištění - lotosový efekt),
- nanoporézní materiály (aerogely),
- nanokompozita (zlepšení mechanických vlastností a tepelné odolnosti vláken),
- uhlíkové nanotrubičky (zlepšení mechanických a elektrických vlastností).

Nanomateriály jsou v textilu využívány od úrovně polymerních řetězců, přes vlákna až k textilním strukturám. S ohledem na umístění nano struktur postačí obyčejně sledovat úroveň vláken (viz. obr. 1).



Obr. 1 Nano struktury na úrovni vláken

V řadě oblastí použití nanočástic se využívá jejich extrémně vysoké relativní povrchové plochy (řádově 10-1000 m^2/g), vysoké povrchové energie, nízkých koncentrací postačujících pro dostatečně vysoké zaplnění daných objemů, nízkých perkolačních prahů a lepších interakcí s textiliemi [2]. Většinou se dosahuje také vyšší trvanlivosti funkcí a lepších stálostí v údržbě oproti mikro a makro částicím. Na druhé straně je omezujícím faktorem oděr, kdy

může při použití textilii s nanomateriály dojít ke ztrátám efektů díky odstranění např. nano nánosů.
V této práci je uveden přehled vlastností nanočástic a možnosti jejich využití v textilním oboru. Další detaily o aplikaci nanočástic v textilu lze nalézt např. ve studii [30].

2. Klasifikace nanočástic

Nanočástice se využívají pro technické aplikace již více než 100 let jako součásti koloidů a solů. Faraday [16] popsal chování koloidů a jejich vlastnosti při výzkumu částic zlata. Pro tyto částice zavedl pojem "divided metals". Zsigmondy [17] popsal tvorbu červeného zlatého solu, který měl vlastně velikost částic kolem 10 nm. Koloidní chemie a fyzika se od té doby neustále vyvíjela a byla základem pro řadu produktů zahrnujících kovy, jejich kysličníky a organické/anorganické nanočástice. Nanočástice mohou být amorfní nebo krystalické, případně semikrystalické. Jejich vysoký měrný povrch umožnuje interakce s kapalinami a plyny.
Nanočástice (pevné látky) jsou vždy dispergovány v nějakém prostředí tj. ve spojité fázi (pevná, kapalná a plynná). Nanočástice v pevné fázi tvoří *pevné soly* (keramika, sklo, polymery). Nanočástice v kapalné fázi tvoří *suspenze.* Pokud je kapalinou voda jde o *hydrosoly* (inkousty, nátěry). Nanočástice ve vzduchu tvoří aerosoly (kouř, prach).
Při manipulaci s nanočásticemi se obyčejně používá suspenzí ve vhodné kapalině. Poměrně podrobně jsou klasifikovány aerosoly, které nemusí být nutně složené z nanočástic [18], do těchto skupin:

1. *Hrubé částice* velikosti kolem 1 mm tvořené procesy zmenšování rozměrů;
2. *jemné aerosoly* s částicemi menšími než 1 μm tvořené obyčejně kondenzací nebo koagulací;
3. *ultra jemné aerosoly* s částicemi menšími než 100 nm tvořené obyčejně nukleací;
4. *nano aerosoly,* s částicemi menšími než 20 nm;
5. *extrémně malé aerosoly*, s částicemi menšími než 5 nm, kde převažují povrchové efekty a počet molekul je menší než 500;
6. *molekulární aerosoly* s částicemi menšími než 1 nm, které obsahují méně než 10 molekul.

U *extrémně malých aerosolů* je vysoký podíl molekul na povrchu a chování částic závisí na konfiguraci (uspořádání) a elektronickém stavu molekul [18]. Aerosolové částice mohou být inhalovány a tedy potenciálně nebezpečné pro lidské zdraví. Pro charakterizaci míry inhalace částic aerodynamického průměru D [µm] se používá veličina E_I definována vztahem [19]

$$E_I = 50\ (1 + \exp(-0{,}06\ D)) \qquad (1)$$

Využití E_I pro charakterizaci podílu inhalovatelných částic je uvedeno v práci [19].

3. Vybrané charakteristiky nanočástic

Velikost nano částic obecně vyvolává řadu zajímavých efektů:

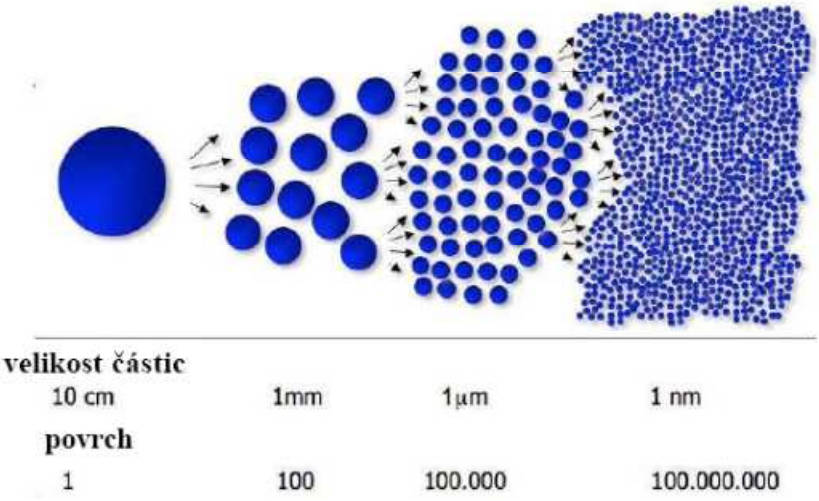
- Extrémně veliká specifická povrchová kontaktní plocha spojená s tím, že většina atomů je na povrchu (obr. 7).

- Rozměrová podobnost s délkou UV a viditelného záření. Absorpce záření, rozptyl a barva pak závisí na velikosti částic.
- Kritické délky (střední volná délka pohybu) u transportních vlastností jako je difuze, jsou srovnatelné nebo vyšší než rozměr nano částic.
- Toxicita částic roste s poklesem velikosti částic.

Tyto částice se běžně označují jako sub-mikronové. Nevýhodou všech částic menších než jeden mikrometr je jejich poměrně vysoká cena ve srovnání s hrubšími částicemi. Na druhé straně dochází k většímu využití aktivních atomů a molekul na jejich povrchu.
Částice velikosti 100 nm obsahují kolem milionu atomů. Částice o poloměru 1 nm již obsahují jen kolem 25 atomů. Monomolekulární vrstva má tloušťku kolem 2-3 nm. Je tedy patrné, že podíl atomů resp. molekul v povrchové vrstvě částic silně narůstá (viz. rov. 6).
Účinnost částic pro zajištění speciálních efektů souvisí v naprosté většině s jejich relativní povrchovou plochou a koncentrací (resp. počtem). Je známo, že snížením rozměrů částic se relativní povrchová plocha rychle zvyšuje. Pro kulovité částice je poměr mezi povrchem částice a jejím objemem *P* roven

$$P = \frac{3}{r} \qquad (2)$$

kde r je poloměr částice. Tedy např. pro částici velikosti 10 μm je $P = 0.3\ \mu m^{-1}$ a pro částici velikosti 100 nm je $P = 30\ \mu m^{-1}$. Pro určení relativní povrchové plochy je třeba ještě dělit *P* odpovídající měrnou hmotností.
Je tedy zřejmé, že nanočástice mají řadu výhod spojených s extrémním relativním povrchem, přítomností většího podílu molekul na povrchu a výrazně vyšším počtem částic v jednotce objemu. To prakticky znamená, že stejný efekt lze docílit při výrazně snížené koncentraci nanočástic.
Vliv velikosti částic na zaplnění a měrný povrch je schematicky znázorněn na obr. 2.



Obr. 2 Vliv velikosti částic na zaplnění a měrný povrch

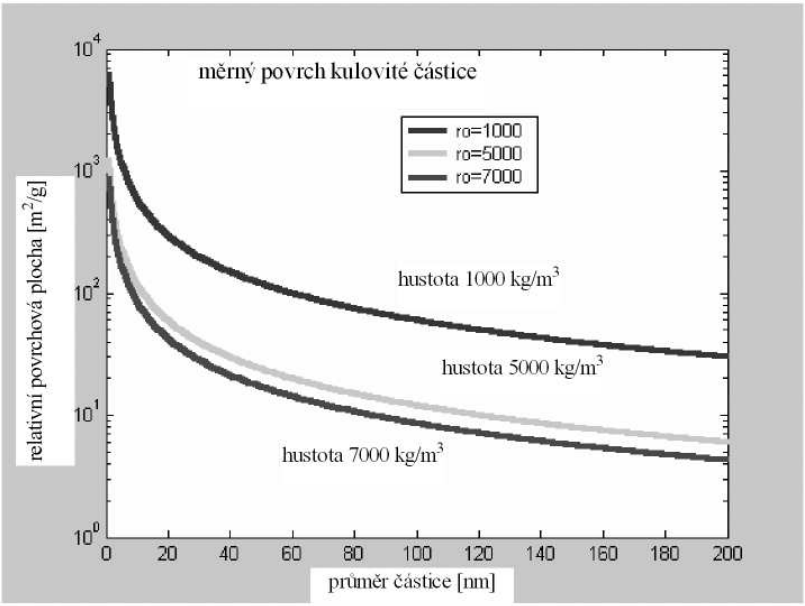
Nanočástice obyčejně umožňují zvýraznění efektů a tedy zvýšení užitných vlastností výrobků. Navíc je jejich koncentrace potřebná pro docílení řady efektů (např. elektrické vodivosti) řádově menší než u klasických mikronových částic.
Částice v nano měřítku se obecně dále dělí do těchto skupin:

- Shluky (klástry) jsou uspořádané jednotky (do cca 50) z atomů nebo reaktivních molekul.
- Koloidy jsou stabilní částice v kapalné fázi v rozmezí od jednotek do tisíce nanometrů.
- Nanočástice jsou tuhé částice o rozměrech od 1 do 100 nm. Mohou to být nekrystaliké materiály, agregáty krystalických materiálů.
- Nanokrystaly jsou pevné částice tvořené jedním krystalitem.

Speciálně u **nano částic** závisí jejich chování kriticky na jejich velikosti. Obyčejně to plyne z toho, že závislost řady fyzikálních vlastností částic je úměrná reciproké hodnotě mocniny jejich průměru. Při malých rozměrech částic pak tyto hodnoty těchto vlastností extrémně narůstají. Je poměrně jednoduché určit vliv velikosti částic na jejich geometrické charakteristiky, zejména pro případy, kdy se uvažuje stejná velikost a stejný tvar. Zde se omezíme na kulovité částice. Měrná povrchová plocha S_a ideální kulovité částice mající průměr D a hustotu ρ je rovna

$$S_a = \frac{A}{\rho\, V_o} = \frac{\pi\, D^2}{\rho\, \pi\, D^3/6} = \frac{6}{\rho\, D} \qquad (3)$$

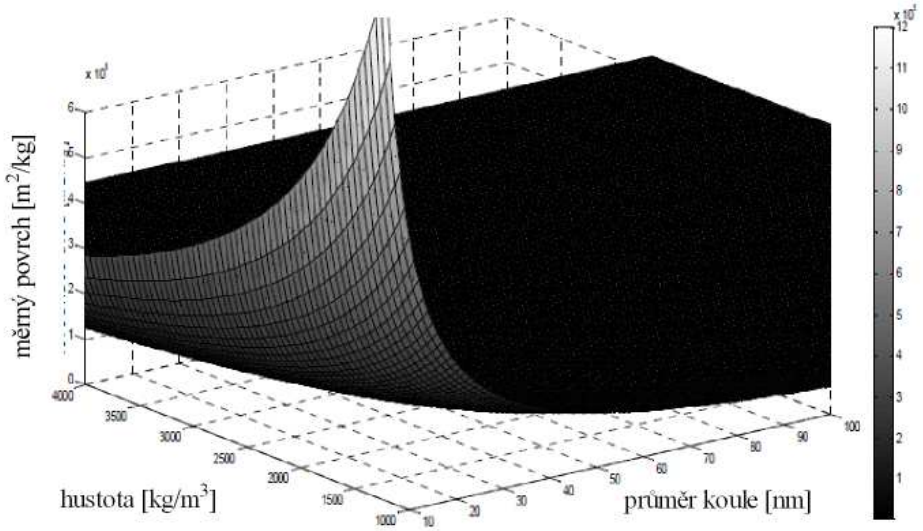
Zde $A = \pi D^2$ je povrch částice a $V_o = \pi D^3/6$ je její objem. Závislost měrné povrchové plochy na průměru částice je na obr. 3.



Obr. 3 Závislost měrné povrchové plochy na průměru částice pro tři vybrané hustoty ρ = ro

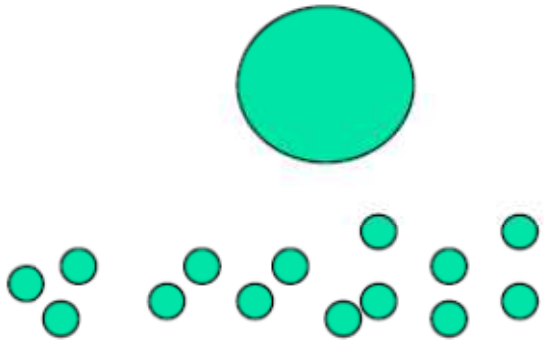
Na obr. 4 je znázorněna závislost měrné povrchové plochy na průměru částice a její hustotě. Z obou obrázků je patrné, že měrná povrchová plocha dramaticky roste pro částice velikostí pod

20 nm. Podobné trendy lze nalézt pro související geometrické charakteristiky jako je podíl atomů v povrchové vrstvě nanočástic.



Obr. 4 Závislost měrné povrchové plochy na průměru a hustotě částice

Je zajímavé také sledovat, jak se mění geometrické charakteristiky a počet částic velikosti *d* vytvořených dělením částice velikosti *D* při zachování hmotnosti (obr. 5).



Obr 5 Dělení částice velikosti *D* na *n* částic velikosti *d*

Platí tedy

$$\rho \pi \frac{D^3}{6} = \sum_{i=1}^{n} \rho \pi \frac{d^3}{6} = n \, \rho \pi \frac{d^3}{6} \qquad (4)$$

Z tohoto vztahu přímo plyne, že počet jemnějších částic velikosti *d* vzniklých dělením částice velikosti *D* je roven podílu třetích mocnin jejich průměrů.

$$n = \frac{D^3}{d^3} \tag{5}$$

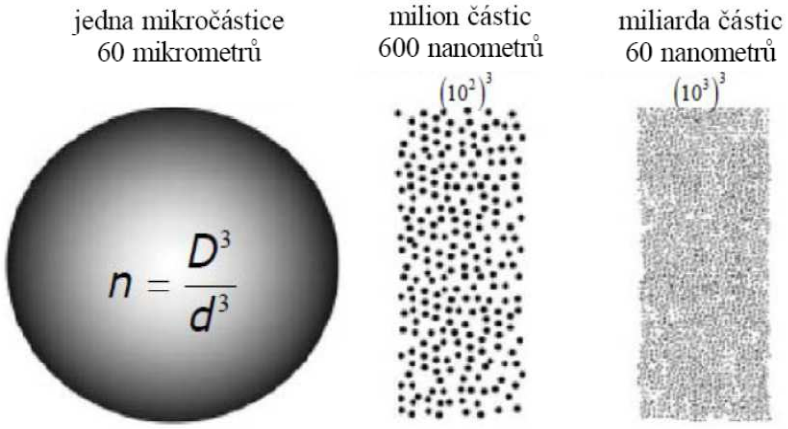
Je patrné, že pro malé velikosti jemnějších částic *d* roste jejich počet velmi rychle. Předpoklad stejné hmotnost velké částice o průměru *D* a *n* malých částic o průměrech *d* vede k tomu, že celkový povrch *n* malý částic $S = n\ \pi\ d^2$ je větší než povrch velké částice $S_0 = \pi\ D^2$. Relativní přírůstek povrchové plochy S_R je pak roven

$$S_R = (S - S_0)/S_0 = (n\ \pi\ d^2 - \pi\ D^2)/S_0 = \left(\frac{D}{d} - 1\right) \tag{6}$$

Pokud se tedy z kulovité částice např. velikosti D = 10 μm vyrobí stejné kulovité částice velikostí d = 10 nm je počet částic roven $n = 10^9$ a relativní přírůstek plochy je SR = 999. Je možné také určit navýšení plochy S_n podle vztahu

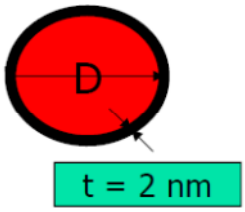
$$S_n = S/S_0 = D/d = \sqrt[3]{n} \tag{7}$$

Na obr. 6 je ukázáno, jak se mění počet částic vytvořených dělením jedné částice se snižováním jejich velikosti.



Obr. 6 Počet částic různé velikosti majících stejnou celkovou hmotnost (objem)

Počet menších částic při stejném celkovém objemu (hmotnosti) je tedy podstatně vyšší (obr. 5) a dochází ke snížení velikosti volných objemů ve struktuře stejné velikosti, tedy k vyššímu zaplnění objemu částicemi. Pro určení podílu hmoty (objemu) v povrchové vrstvě částic je možné použít jednoduchého modelu, kdy je na částici objemu V_o nanesena vrstva ze stejného materiálu tloušťky *t* a objemu V_S (obr. 7).

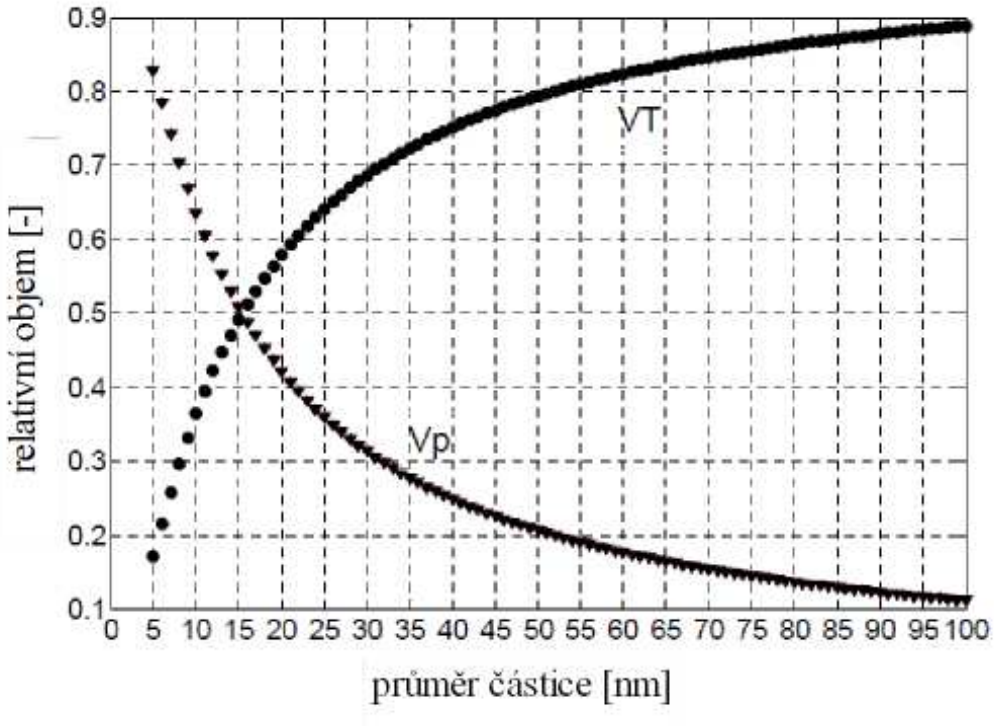


Obr. 7 Částice průměru *D* s povrchovým nánosem tloušťky *t*

Celkový objem částice s povrchovou vrstvou je pak $V_{c.} = V_o + V_{S.}$ Snadno lze pak určit relativní objem povrchové vrstvy *V*p ze vztahu

$$V_p = (V_c - V_o)/V_c = \frac{(4/3)\,\pi\,(D/2+t)^3 - (4/3)\,\pi\,(D/2)^3}{(4/3)\,\pi\,(D/2+t)^3} = 1 - \frac{(D/2)^3}{(D/2+t)^3} \qquad (8)$$

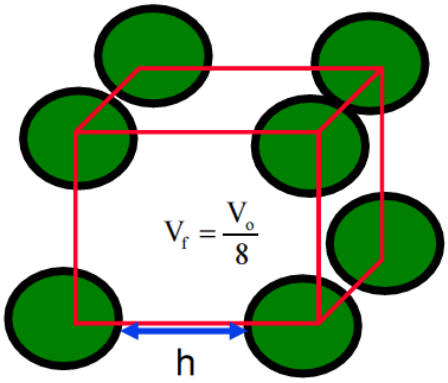
Relativní objem "jádra" (původní částice) V_T je pak jednoduše $V_T = 1 - V_p$. Závislost relativních objemů povrchové vrstvy V_p a "jádra" V_T na velikosti částice vyjádřené průměrem *D* pro případ, kdy je tloušťka povrchové vrstvy *t* = 2 nm je ukázána na obr. 8.



Obr. 8 Změny relativních objemů povrchové V_p a "jádra" V_T částic

Pro částici velikosti *D* = 100 nm a tloušťku povrchové vrstvy *t* = 2 nm vyjde V_p = 0,11, tedy podíl povrchové vrstvy činí přibližně 11 %. Pro částice větší než cca 10 μm vyjde V_p zanedbatelně malé a podíl jádra je tedy prakticky roven jedné.

Pro případ, kdy se požadují vlastnosti související s mezi povrchy mezi částicemi a okolím (transportní jevy na povrchu částic, povrchové reakce jako je lokální oxidace při odstraňování nečistot a likvidaci baktérií atd.) hraje roli jen povrchová vrstva a „jádro“ částic je pouze pasivní (nepřináší žádný efekt). U nanočástic se pasivní objem (netvořící povrchovou vrstvu) rychle snižuje. Také částice větší než 100 nm mají stále poměrně vysokou relativní povrchovou plochu a využívají se pro zvýraznění různých efektů.
Předpokládejme, že částice jsou umístěny v zadaném objemu V_a pravidelně. Počet částic a jejich vzájemné vzdálenosti v objemu V_a ovlivňuje různé transportní procesy a procesy šíření energie (tepelné, elektrické).
Pro odvození vztahů mezi koncentrací částic, mezi-částicových vzdálenosti a velikostí částic je výhodné zvolit idealizované rozložení částic ve vhodné mřížce. Jednoduché je zvolit kubickou mřížku, kde jsou částice umístěny v rozích krychle. Mezi jednotlivými částicemi velikosti D jsou stejné vzdálenosti h (viz obr. 9).



Obr. 9 Ideální uspořádání částic v kubické mřížce

Podíl každé částice v elementární krychli (viz obr. 8) je roven $V_f = V_o /8$, kde V_o je objem částice. Objemový podíl částic ϕ v zadaném celkovém objemu V_a je definován vztahem

$$\phi = \frac{objem\ částic}{celkový\ objem} = \frac{V_o}{V_a} \qquad (9)$$

Objemová koncentrace částic c [%] je vlastně objemový podíl vyjádřený v procentech, tedy

$$c = 100\ \phi \qquad (10)$$

Z geometrických poměrů na obr. 8 lze snadno určit, že

$$V_0 = (4/3)\,\pi\,(D/2)^3 \quad \text{and} \quad V_a = (D+h)^3 \qquad (11)$$

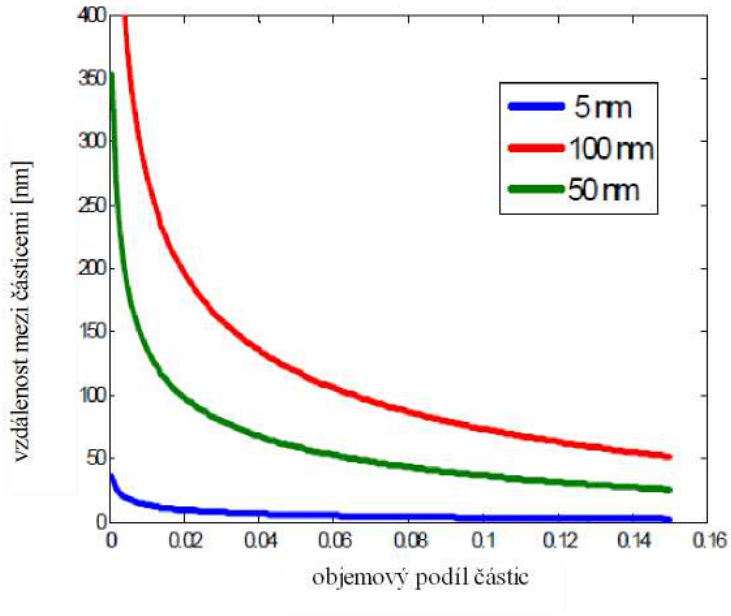
Poměr mezi skutečným objemovým podílem ϕ a limitním objemovým podílem ϕ_m (pro h = 0) je roven

$$\frac{\phi}{\phi_m} = \frac{D^3}{(D+h)^3} \quad \text{and } \phi_m = \frac{\pi}{6} = 0.524 \tag{12}$$

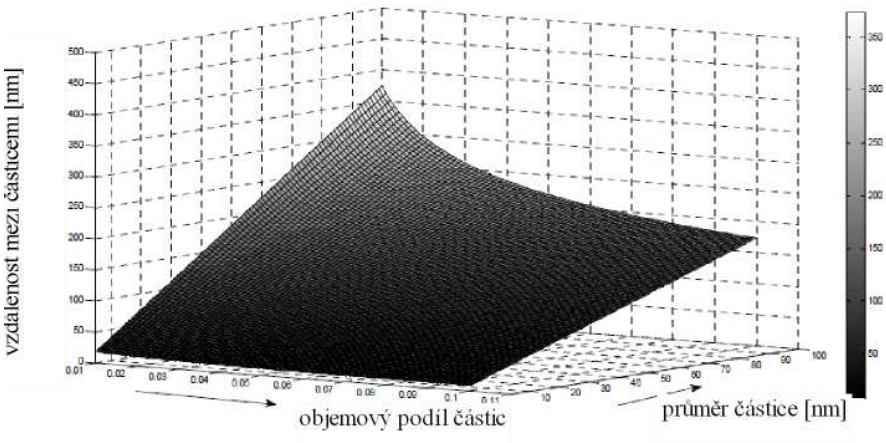
Z tohoto vztahu vychází vzdálenost *h* mezi částicemi závislá na jejich velikosti a koncentraci

$$h = D\left(\sqrt[3]{\frac{\phi_m}{\phi}} - 1\right) \tag{13}$$

Graficky je tato závislost znázorněna na obr. 10 a obr. 11.



Obr. 10 Vztah mezi objemovým podílem částic a jejich vzájemnou vzdáleností pro vybrané průměry částic.



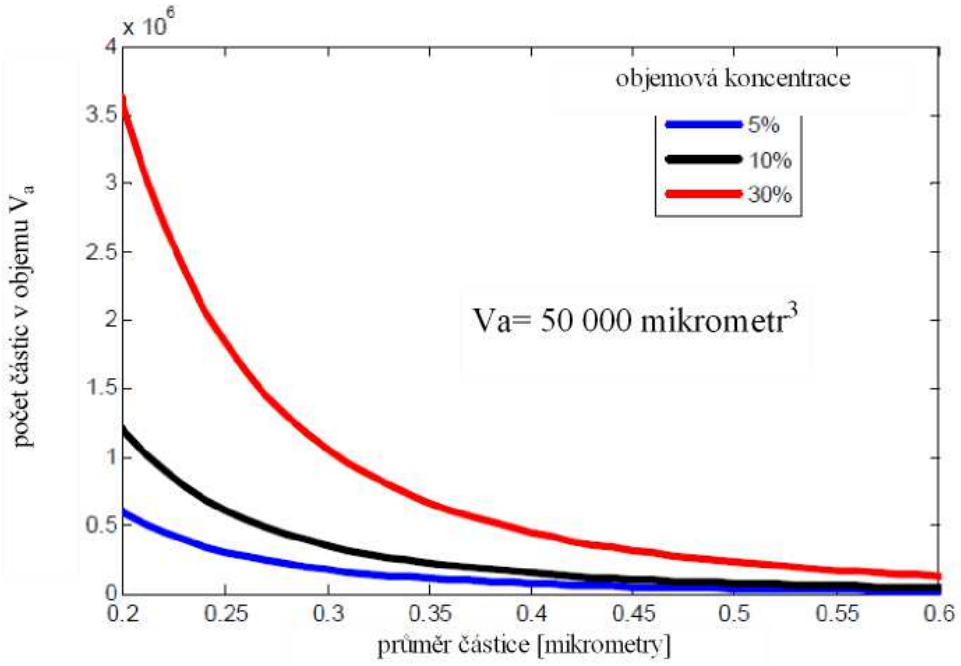
Obr. 11 Vliv objemového podílu a velikosti částic na jejich vzájemnou vzdálenost.

Pro **nanočástice** s typickým průměrem D = 6 nm je vzdálenost mezi částicemi pro objemovou koncentraci 1% rovna h (1%) = 16.4 nm a pro koncentraci 5 % je vzdálenost mezi částicemi rovna h (5%) = 7,13 nm. Je vidět, že již při nízkých koncentracích kolem 1%, je vzdálenost mezi nanočástice zhruba dvojnásobek jejich průměru.
Pro **větší (koloidní) částice** s typickým průměrem D = 600 nm je vzdálenost mezi částicemi pro objemovou koncentraci 10% rovna h (10%) = 441,9 nm a pro koncentraci 50 % je vzdálenost mezi částicemi rovna h (50%) = 9,3 nm. Je vidět, že pro dosažení dostatečně malé vzdálenosti mezi většími částicemi je již nutné použít výrazně vyšší koncentrace.

Stupeň zaplnění daného objemu částicemi ϕ je možno charakterizovat také jejich počtem

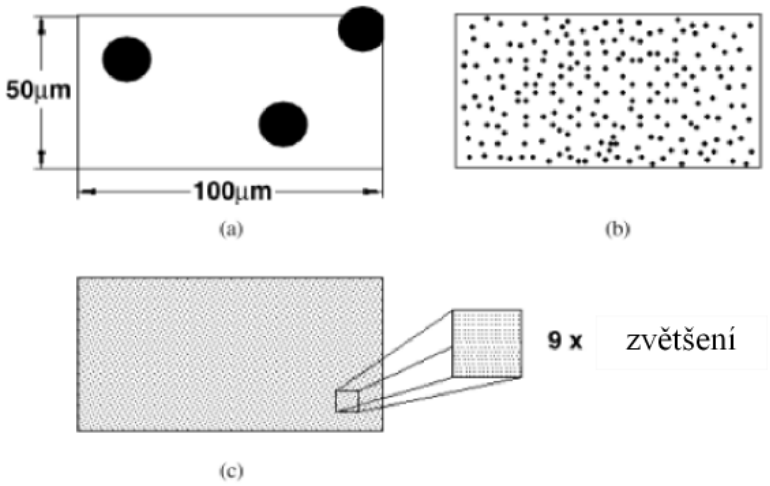
$$\phi = \frac{\text{particles volume} = N\, V_e}{\text{total volume } V_a} \qquad N = \frac{6\,\phi\, V_a}{\pi\, D^3} \tag{14}$$

kde V_e je objem jedné částice, V_a je celkový objem systému a N celkový počet částic v objemu V_a. Závislost celkového počtu částic v objemu V_a = *50 000* μm^3 na jejich průměru pro různé objemové koncentrace je na obr. 12.



Obr. 12 Vliv průměru částic na jejich počet v objemu V_a = 50 000 μm^3 pro různé objemové koncentrace

Je patrný vysoký vzrůst pro průměry částic pod 0.3 μm. To ukazuje na vysoké zaplnění celého dostupného objemu a velmi malé vzdálenosti mezi nimi. Lze tedy očekávat, že pro docílení stejných efektů bude postačovat výrazně nižší koncentrace.
Stupeň pokrytí objemu V_a částicemi různého průměru je schematicky znázorněn na obr. 13.



Obr. 13 Stupeň pokrytí daného objemu částicemi různého průměru *D*

Nano částice, mají řadu vlastností závislých na jejich velikosti:

- Nižší bod tání, nižší teplota spékání.
- Posun optického spektra k malým vlnovým délkám.
- Větší šířka mezi pásy u polovodičů.
- Změna magnetických vlastností. (magnetický moment).
- Vyšší katalytická aktivita.
- Vyšší tendence k agregaci a degradaci.

Pro odhady základních charakteristik nanočástic lze použít poměr $L = D/d$ průměru částice D a průměru atomu resp. molekuly d, které jsou jejich základní jednotkou. Platí tyto jednoduché vztahy (analogie s dělením větší částice na N menších) :

- Počet atomů v částici $n = L^3$.
- Hmotnost částice $M_c = M_h L^3/6.022\ 10^{23}$, kde M_h je molekulová hmotnost materiálu částice.
- Objem částice $V_c = \pi d^2 * L^3 / 4$.

Snadno lze pak vypočítat hustotu částice. Vliv velikosti částic na jejich vybrané geometrické vlastnosti je uveden v tab. 1.

Tabulka 1 Vybrané geometrické charakteristiky nanočástic

Průměr částice [nm]	Plocha příčného řezu [10^{-18} m^2]	Hmotnost [10^{-25} kg]	Počet molekul [-]	% molekul na povrchu
0,5	0,2	0,65	1	-
1	0,8	5,2	8	100
2	3,2	42	64	90
5	20	650	10^3	50
10	80	5,2 10^3	8 10^3	25
20	320	4,2 10^4	6,4 10^4	12

Velmi rozšířeným omylem je, nanočástice samotné mají lepší mechanické vlastnosti ve srovnání s většími (mikronovými) částicemi. Charakteristikou soudržných sil, které drží atomy v částici pohromadě je kohezní energie. Kohezní energie potřebná ke změně částice na atomy E_n je úměrná přírůstku povrchové plochy atomů (uvažujme koule o průměru *d)* oproti povrchové ploše částice (uvažujme kulovitou částici o průměru *D).*

$$E_n = \pi\, \gamma_0\, (nd^2 - D^2) \tag{15}$$

kde γ_o je povrchová energie na jednotkovou plochu. Kohezní energie na jeden atom je rovna

$$E = \pi\ \gamma_0(d^2 - D^2/n) = \pi\ \gamma_0 d^2(1 - d/D) \tag{16}$$

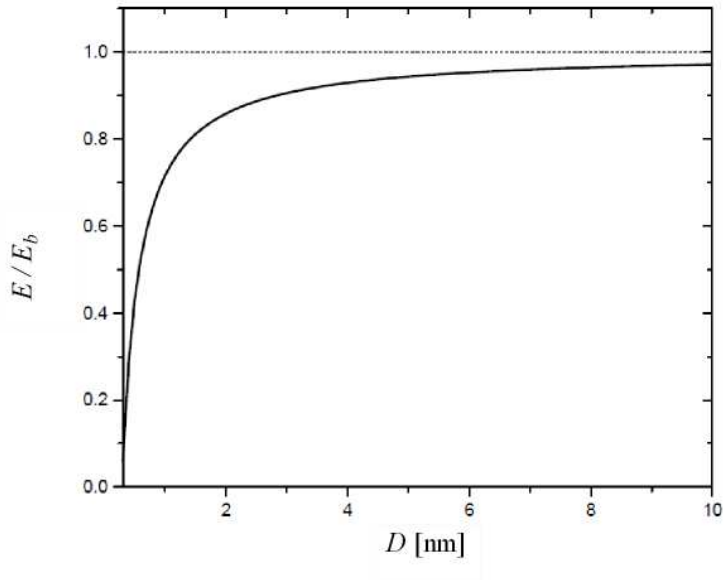
Limitní kohezní energie materiálu (objemné částice) E_b , od přibližně d/D $=10^{-5}$ je pak nezávislá na její velikosti a rovna

$$E_b = \pi\ \gamma_0 d^2 \tag{17}$$

Tedy kohezní energie na atom (průměr *d*) pro částic velikosti *D* je dána vztahem

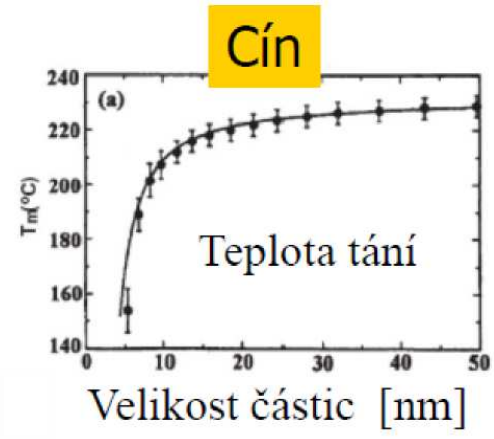
$$E\ = E_b \cdot \left(1 - \frac{d}{D}\right) = E_b \cdot \left(1 - \frac{1}{L}\right) \tag{18}$$

Pro nanočástice je poměr *d/D* v rozmezí 0,1-0,01 a tedy kohezní energie klesá s poklesem velikosti částic hyperbolicky. Kohezní energie přímo souvisí s teplotou tání. Tedy nanočástice velikostí pod 10 nm mají výrazně menší teplotu tání než částice větších rozměrů a od rozměrů cca 100 nm je $E = E_b$, tj. velikost částic nehraje roli.



Obr. 14 Vliv průměru částic na jejich kohezní energii

Pro ilustraci je na obr. 15 znázorněna závislost teploty tání cínu na velikosti jeho částic.

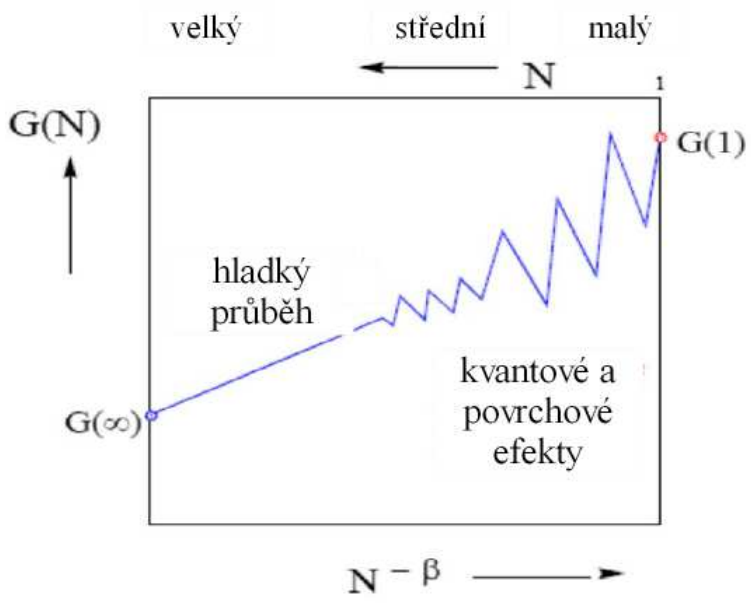


Obr. 15 Závislost teploty tání cínu na velikosti částic

Pro větší shluky molekul (molekulární klástry) a odpovídající rozměry nanočástic se řada vlastností mění hladce (bez fluktuací) s počtem molekul v částici (např. ionizační energie, elektronová afinita, teplota tání a kohezní energie – viz rov. (13)). Obecně se dá vlastnost *G* vyjádřit jednoduchým modelem [31]

$$G(N) = G(\infty) + bN^{-\beta} \tag{19}$$

kde *N* je počet molekul v částici (charakterizující její velikost) a konstanta $\beta = 1/3$. Pro malé molekulární klástry a malé nanočástice (obyčejně pod 10 nm) dochází k vysokým oscilacím hodnot vlastností *G*, což se přičítá kvantovým (ukončení elektronických vrstev) a povrchovým (geometrické ukončení vrstev) efektům v částicích (viz obr. 16) [31].



Obr. 16 Vliv počtu molekul v částici na její vlastnosti G.

Je tedy zřejmé, že řada vlastností materiálů se v nano měřítku chová odlišně od mikro a vyšších měřítek.
Nad gravitačními silami dominují síly elektrostatické. Povrchové efekty a tření resp. viskozita obklopujícího prostředí jsou významné. Platí obecně, že vlastnost *G1(A)* související s povrchovou plochou se mění pomaleji než vlastnost *G2(V)* související s objemem *V*. Platí tedy pravidlo poměru mocnin

$$\frac{G1(A)}{G2(V)} = \frac{L^2}{L^3} = \frac{1}{L} \tag{20}$$

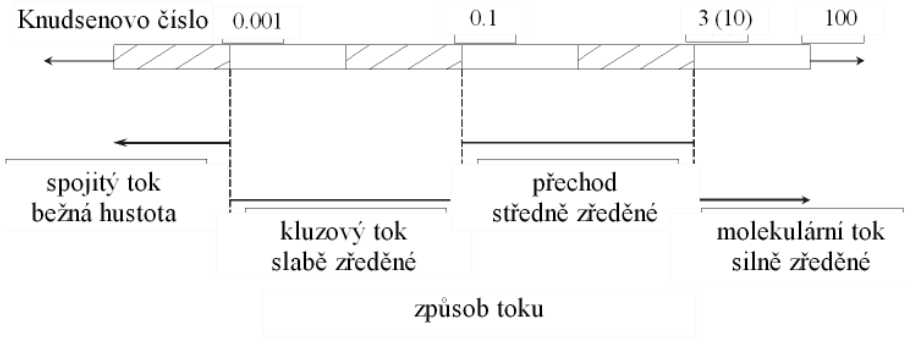
kde L je charakteristický rozměr (průměr částice).
Nanočástice jsou obvykle obklopeny tekutinou (plyny resp. kapaliny) a jejich transportní chování závisí na průměrné volné dráze molekul tekutiny l_g (dráze do kolize s jinou částicí) a velikostí nanočástic d_p. Je výhodné zavést bezrozměrné Knudsenovo číslo *Kn*

$$Kn = \frac{2l_g}{d_p} = \frac{1{,}4}{d_p \pi d_g^2 n_m} \tag{21}$$

kde d_g je průměr molekul tekutiny. Pro plyny platí, že při nízkých tlacích p je na průměrná volná dráha molekul v řádech centimetrů. Pro tlak 0,133 Pa je průměrná volná dráha molekul vzduchu cca 1 cm. Molekulová hustota plynů n_m souvisí přímo s jejich tlakem a nepřímo s jejich teplotou.

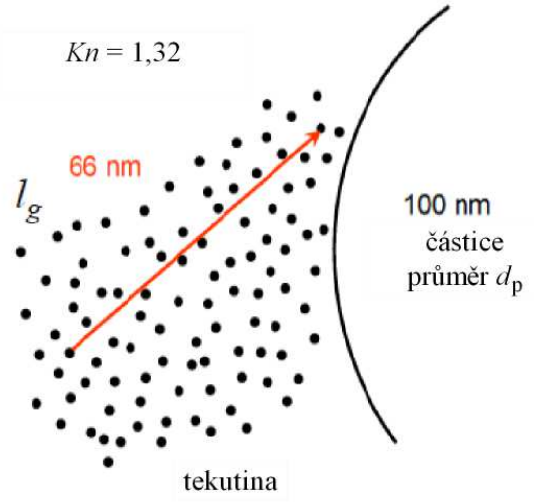
$$n_m = \frac{p}{kT} \tag{22}$$

Na obr. 17 jsou uvedeny základní režimy toku částic podle velikosti *Kn* .



Obr. 17 Různé režimy toku částic v tekutinách

Schematicky jsou znázorněny poměry při toku nanočástic v plynu (vzduch) na obr. 18.



Obr. 18 Tok nanočástice v tekutině (plynu)

Zjednodušeně lze definovat tři základní oblasti toku částic v plynech:

- ***Molekulární tok*** pro *Kn* větší než 1. Částice jsou dostatečné malé a interakce s molekulami plynu se počítají stejně jako interakce molekul plynů na základě pravděpodobnosti vzájemné kolize molekul.
- ***Spojitý tok pro*** *Kn* menší než 1**.** Na povrchu částic se tvoří oblast nulové rychlosti částic plynů. Atomy plynů opouštějící povrch částic interagují silně s molekulami plynů, které se usazují na povrchu částic. Dochází ke zvýšenému tření při toku částic.
- ***Přechodová oblast*** pro *Kn* blízké k 1. Chování systému se spojitě mění podle přibližování ke krajním oblastem.

Difúze kulovitých částic průměru d_p v tekutině, mající viskozitu η, při teplotě T se dá vyjádřit obecně vztahem

$$D = \frac{kT}{f} \tag{23}$$

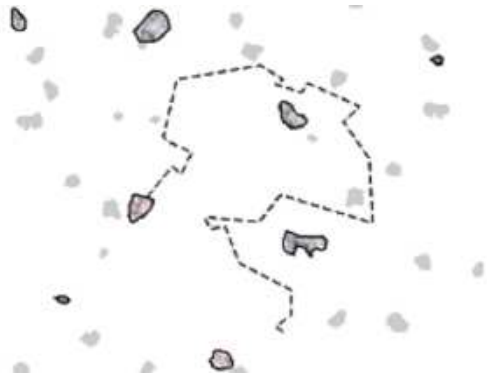
kde *D je* difúzní koeficient, k je Boltzmanova konstanta.
Pro kulovité částice a *Kn* << 1 (velké částice ve spojité oblasti toku) je koeficient tření f vyjádřen Stokesovým zákonem

$$f = 3\,\pi\,\eta\,\mathrm{d_p} \tag{24}$$

Koeficient tření je konstanta úměrnosti mezi třecí silou F_d a relativní rychlostí mezi částicemi a tekutinou *v*, tedy $F_d = f\,v$. Průměrná difúzní dráha je pak dána vztahem

$$\langle x \rangle = \sqrt{2\,D\,t} \tag{25}$$

kde *t* je čas toku. V plynech dochází k typickému Brownovu chaotickému toku částic (viz. obr. 19).



Obr. 19 Brownův pohyb nanočástice v tekutině (vzduchu)

Pro kulovité částice a *Kn* >> 1 (molekulární tok) se využívá kinetické teorie plynů a definuje se koeficient akomodace α odpovídající podílu molekul plynu opouštějící povrch částice (typicky α ~ 0.9 pro nanočástice). Koeficient tření *f* pro tuto oblast je roven

$$f = \frac{2}{3} C_0 \, d_p^2 \left[1 + \frac{\pi d}{8}\right] \tag{26}$$

Pro kulovité částice a *Kn* blízké 1 (přechodová oblast) je koeficient tření *f* roven

$$f = 3 \, \pi \, \eta \, d_p / \, \mathrm{c} \tag{27}$$

Zde *c* je korekční faktor související s hodnotou *Kn*. Při znalosti koeficientu tření pro dané podmínky je možné počítat střední volnou dráhu l_p (nano) částic ze vztahu

$$l_p = \frac{\sqrt{k \, T \, m}}{f} \tag{28}$$

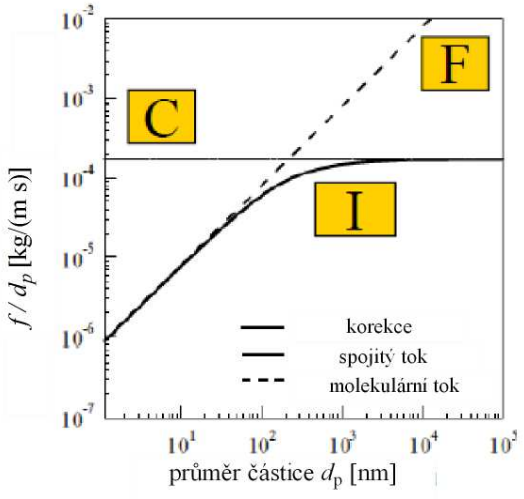
kde *m* je hmotnost částice, **k je** Boltzmanova konstanta. Pro nanočástice, kdy je d_p menší než 100 nm (oblast F na obr. 20) je

$$l_p \sim \frac{1}{\sqrt{d_p}} \;\; protože \; je \; f \sim {d_p}^2 \;\; a \;\; m \sim {d_p}^3 \tag{29}$$

Pro velké částice, kdy je d_p větší než 1000 nm (oblast C na obr. 20) je

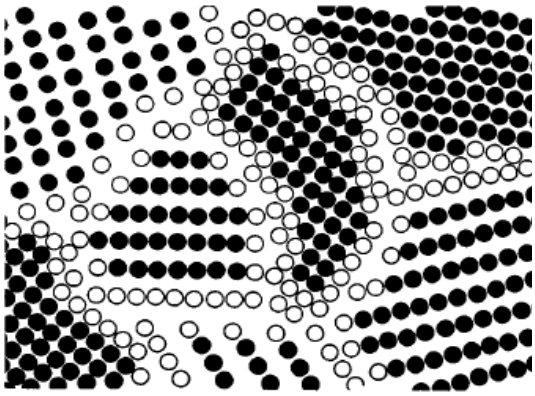
$$l_p \sim \sqrt{d_p} \;\; protože \; je \; f \sim d_p \;\; a \;\; m \sim {d_p}^3 \tag{30}$$

Pro středně velké částice (oblast I na obr. 20) je použito vhodné korekce pro výpočet *f*. Na obr. 20 je znázorněna závislost logaritmu podílu koeficientu tření a průměru částice na logaritmu jejího průměru.



Obr. 20 Závislost logaritmu podílu koeficientu tření a průměru částice na logaritmu jejího průměru po různé režimy toku.

Nanočástice mohou být také dispergovány v pevné fázi ve formě nano krystalických oblastí (zrn). To je časté u kovů a slitin, které mohou mít velikost zrn 200 nm a méně. Nano krystalické kovy obsahují značný počet mezi-povrchů se zrny kulovitými nebo kubickými (obr. 21). Objemový podíl nano krystalických materiálů na hranicích zrn je $C = 3T/d$, kde T tloušťka hraniční vrstvy zrn a d je průměr zrn.
Platí, že pro 5 nm zrna je C = 50%, pro 10 nm zrna je C = 30% a pro 100 nm zrna je C = 3%. Pro zrna velikosti1000 nm, tedy mikronové částice je C zanedbatelné.

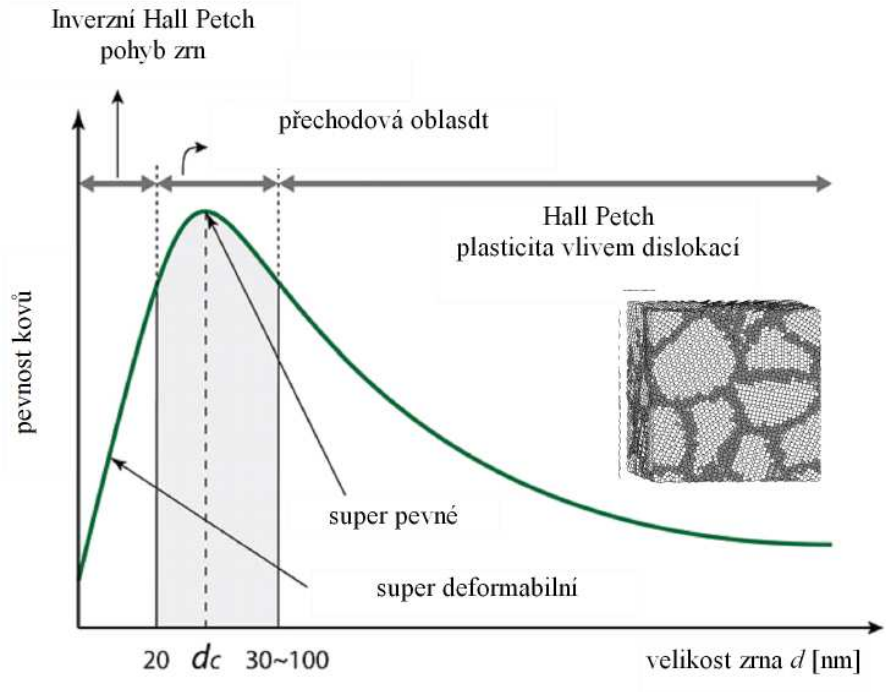


Obr. 21 Struktura nanokrystalických materiálů

Přítomnost zrn velikosti pod mikrometry vede ke zvýšení pevnosti, tvrdosti, tuhosti a houževnatosti. Projeví se také zvýšení difuzivity, elektrického odporu a tepelné roztažnosti. Na druhé straně se sníží hustota a elastický modul. Pevnost na mezi kluzu σ_y (tzv. Hall Petchův efekt) se zvyšuje s poklesem velikosti zrn d.

$$\sigma_y = \sigma_0 + C/\sqrt{d} \tag{31}$$

kde σ_0 a C jsou konstanty. Je zajímavé, že zvýšení pevnosti se projeví pouze do kritické velikosti zrn d_c a pak dochází k jejímu snižování (viz obr. 22)



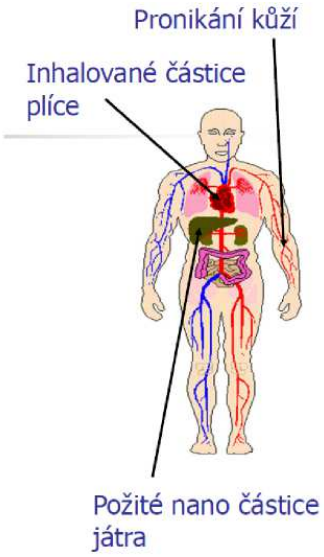
Obr. 22 Vliv velikosti zrn na mez kluzu

Toxicita nanočástic je ovlivněna těmito faktory:

- Nanočástice jsou extrémně malé (mohou pronikat stěnami buněk).
- Jejich chemické a fyzikální vlastnosti závisí na jejich velikosti.
- Nanočástice mají vysokou povrchovou plochu (vysokou reaktivitu – oxidační porušení buněk).

Chemické vlastnosti povrchů a absorbovaných částic mohou ovlivňovat jejich toxicitu. Rozhoduje celková povrchová plocha částic. Nanočástice mají větší oxidační schopnosti a podporují zánětlivé procesy (TiO_2, uhlíková čerň).
Člověk během 24 hod spotřebuje na dýchání cca 20 m^3 vzduchu. Běžné znečištění je 20-30 $\mu g/m^3$. Množství inhalovaných částic je tedy 0,6-0,9 mg denně. Nano částice ve vzduchu, které jsou větší než 5 nm, se ukládají zejména v plicních sklípcích a v oblasti nosu. Odstranění nano částic z plic je pomalejší než větších částic. Mnoho nano částic se přemísťuje do lymfatických uzlin. Inhalované nano částice mohou migrovat do krevního oběhu. Kromě inhalace mohou nanočástice pronikat do lidského těla kůží nebo zažívacím traktem (viz. obr. 23).

Uhlíkové nano trubičky (5 μg/ml) a uhlíková čerň (10 μg/ml) jsou téměř stejně cytotoxické jako azbest. Agregáty nanočástic stříbra jsou ještě více cytotoxické než asbest. Na druhou stranu jsou agregáty TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 a ZrO_2 méně cytotoxické.

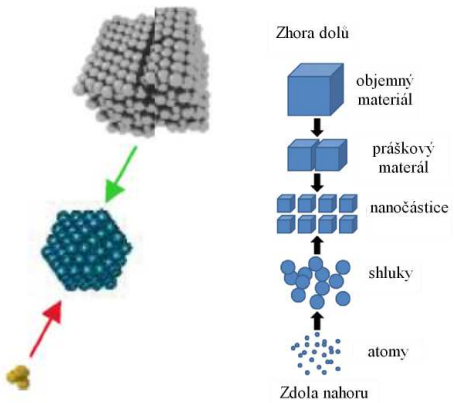


Obr. 23 Cesty pronikání nanočástic do lidského těla

4. Příprava nanočástic

Pro přípravu nanočástic se používá celé řady fyzikálně chemických postupů. Vlastnosti nanočástic se také řídí pomocí teploty, pH, koncentrace, chemického dopování, povrchové modifikace a postupů přípravy [26]. Pro přípravu nanočástic se používá dvou základních strategií tj. "shora-dolů" a "zdola nahoru" (viz. obr. 24). Specialitou je tzv. molekulární manipulace

- **Shora dolů** (od větších k menším objektům – Freymam "There is a plenty of room at the bottom"). Odleptávání laserem, svazkem elektronů resp. iontů. Mletí a mechanické dělení, oddělování částic termicky atd.
- **Zdola nahoru** řízené shlukování (molekulární biologie a molekulární chemie). Samo uspořádání – spontánní přechod od neuspořádaného k uspořádanému.
- **Molekulární manipulace** (speciální mikroskopy). Oddělování nano částic z povrchů



Obr. 24 Techniky přípravy nanočástic

Výběr způsobu přípravy nanočástic je ovlivněn jejich chemickým složením, požadovanou geometrií a speciálními vlastnostmi (povrch, porózita atd.).

Přehled základních postupů výroby nanočástic je uveden např. v práci [26]. Mezi základní postupy výroby nanočástic patří:

a) Procesy v plynné fázi - pyrolýza v plameni, odpařování při vysokých teplotách, syntézy v plasmě

Jde o homogenní nukleaci v přesycené parní fázi (ohřev pevné fáze a odpaření) s následným růstem díky kondenzaci, koagulaci a zachycování molekul. Mezi základní techniky patří:

- pyrolýza v plameni (laciná metoda používaná pro výrobu TiO_2 a SiO_2 oxidací odpovídajících chloridů),
- průtokové pícky a reaktory, kdy je materiál v proudu inertního nosného plynu, výroba Ag, Al, Si,
- laserem indukovaná pyrolýza (používá se RF plasma pro výrobu nano částic kovů a oxidů kovů),
- odpařování laserem,
- vysoko tepelná plasma,
- mikrovlnná plasma,
- tepelné naprašování,
- rozrušování laserem,
- odpařování kapek.

Je možné řídit velikost částic, stupeň aglomerace, čistotu atd.

b) Techniky založené na ukládání par ve vhodné matrici nebo na vhodných místech (CVD - chemical vapor deposition)

Metoda CVD se využívá standardně pro výrobu polovodičů (ukládání křemíkových a dalších polovodičů na speciální destičky. Páry jsou tvořeny v reakční komoře pomocí pyrolýzy, redukce, oxidace resp. nitridace. Dochází k postupnému ukládání atomů na povrch matrice. Ukládání je řízeno systémem stejným jako v litografii (obrazce vyleptané v destičce). CVD se používá pro výrobu TiO_2, ZnO a SiC nano částic. Nejdůležitější je výroba uhlíkových nano trubiček.

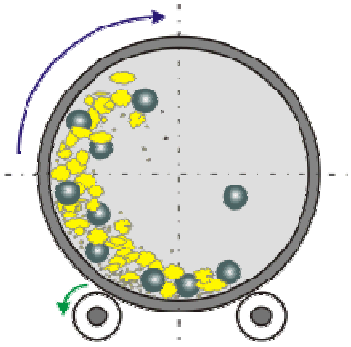
c) Koloidní techniky (v kapalné fázi)

Vlivem chemických reakcí se v roztocích tvoří koloidní částice. Jde o srážecí procesy, kde roztoky s obsahem různých iontů jsou za řízených podmínek (teplota, tlak) míseny, což vede ke tvorbě nerozpustných částic. Jako první byly tímto postupem připravovány koloidní roztoky kovů. V současnosti se používá této techniky pro výrobu částic z oxidů kovů, organických látek atd. Zajímavou variantou jsou sonochemické postupy, kdy se využívá ultrazvukového záření (tvorba a kolaps bublin v roztoku doprovázené velkými teplotními změnami). Kromě kovů, slitin a keramiky lze sonochemicky připravit i uhlíkové a titanové nano trubičky. Výhodou je možnost použití přímo koloidních roztoků resp. příprava částic in situ.

d) Mechanické procesy zahrnující mletí a drcení

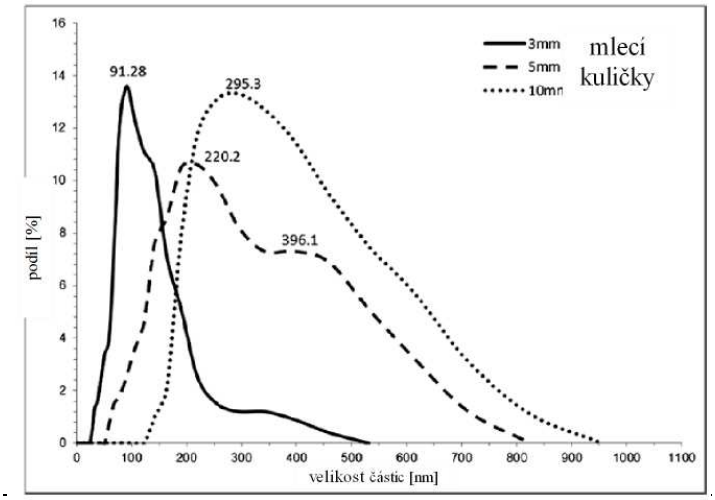
Procesy odírání jsou tradičním příkladem technik „zhora dolů“. Produkční rychlost je velmi vysoká (tuny za hodinu). Pro výrobu nano částic se používá suspenzní mletí využívající

rotující perforované desky. Vzhledem k vysoké aglomerační tendenci jemných částic je třeba volit vhodné stabilizátory resp. vhodné pH.
Takto lze připravit nano částice průměru až 170 nm. (technika ultra jemného obrušování). Poměrně jednoduché je mletí. Vysoké síly mletí lze docílit použitím vysokých frekvencí a malých amplitud vibrací. Kulové mlýnky (obr. 25) jsou výhodné pro malé objemy nanočástic (kolem 1 dl). Jsou však energeticky náročné. Rychlost získávání produktu je řádově vyšší ve srovnání s ostatními mlýnky.



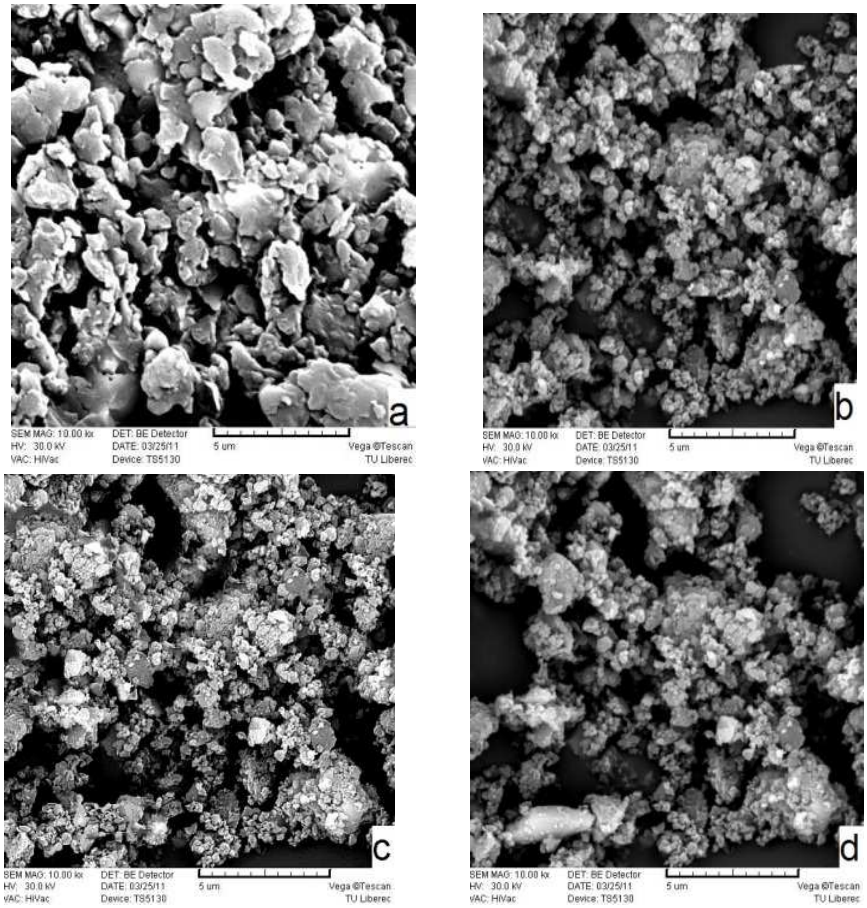
Obr. 25 Kulový mlýnek pro mletí nanočástic

Kinetická energie mlecích kuliček závisí na jejich hmotnosti a rychlosti. Pro materiály s vyšší hustotou jsou výhodnější keramické kuličky. V průběhu mletí dochází k výrazným plastickým deformacím spojeným s mechanickým oděrem. Výsledkem je pak kontinuální zjemňování částic až do nano úrovně. Výsledky mletí jsou výrazně závislé na průměru mlecích kuliček. Na obr. 26 jsou demonstrovány rozdíly mezi distribucí nanočástic polypyrrolu (PPy) v závislosti na použitém průměru mlecích kuliček (z karbidu wolframu) získané při mletí na planetovém mlecím zařízení FRITSCH PULVERISETTE-7 [27]. Pro částice získané při použití mlecích kuliček velikosti 3mm vyšla nejnižší polydisperzita, pro částice získané při použití mlecích kuliček velikosti 5mm vyšlo bimodální rozdělení velikostí částic a pro částice získané při použití mlecích kuliček velikosti 10 mm vyšla nejvyšší polydisperzita velikostí částic.



Obr. 26 Rozdělení velikostí částic PPy po 300 min mletí při 800 otáčkách pro různé průměry mlecích kuliček [27]

Na obr. 27 jsou obrázky částic PPy ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) pro různé velikosti mlecích kuliček.

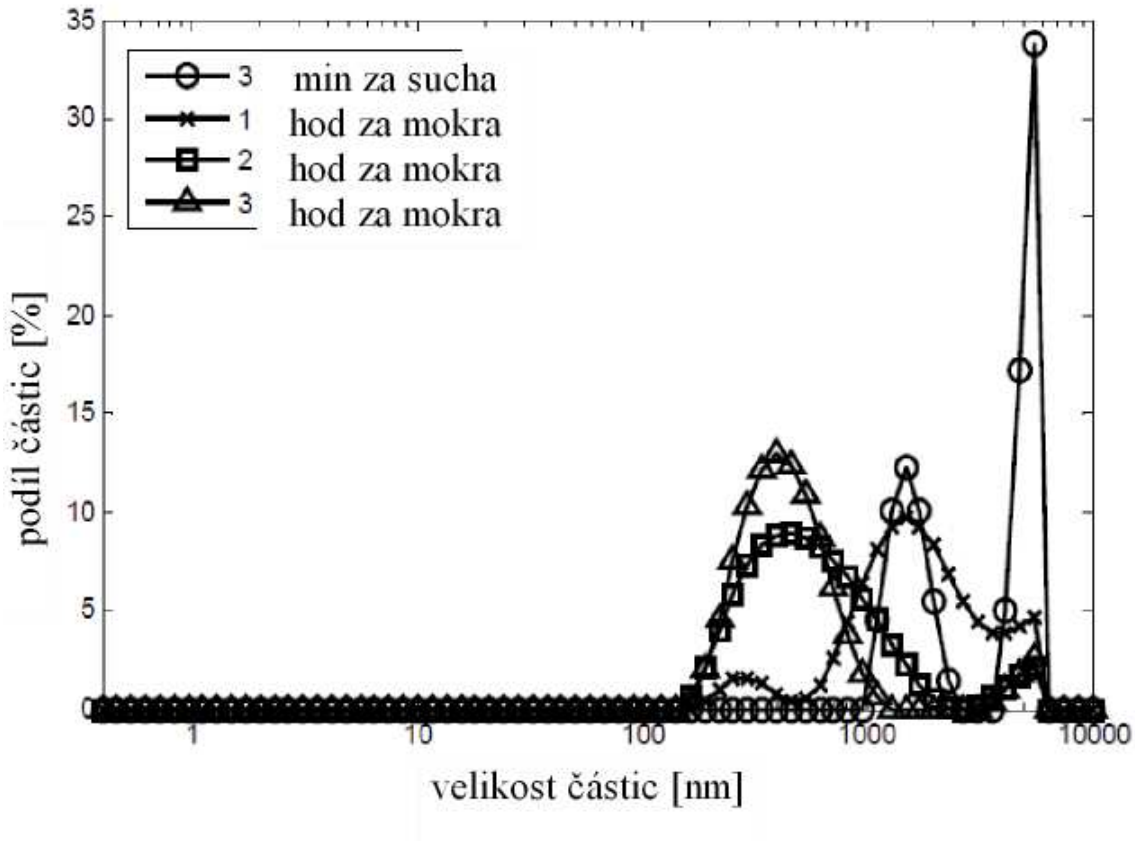


Obr. 27 SEM obrázky PPy částic (a) původní (b), (c) a (d) po mletí po dobu 300 min při 800 otáčkách pro velikosti mlecích kuliček 3 mm, 5 mm a 10 mm [27]

Je patrné, že pro mlecí kuličky velikosti 3 mm a 5 mm vznikají poměrně úzce rozdělené nekulovité nanočástice (obr. 3(b) a 3(c)).
V řadě případů se kombinuje mletí s chemickým a fyzikálním působením na makro částice. Např. při přípravě nano celulózových částic z juty se používá tento postup:

1. Mercerizace 2 hod v NaOH při koncentraci 18 % za běžné teploty.
2. Zpracování 1 hod v 1M roztoku H_2SO_4.
3. Alkalické zpracování 1 hod. ve 4 %- ním NaOH.
4. Vysoce energetické nano mletí za mokra.

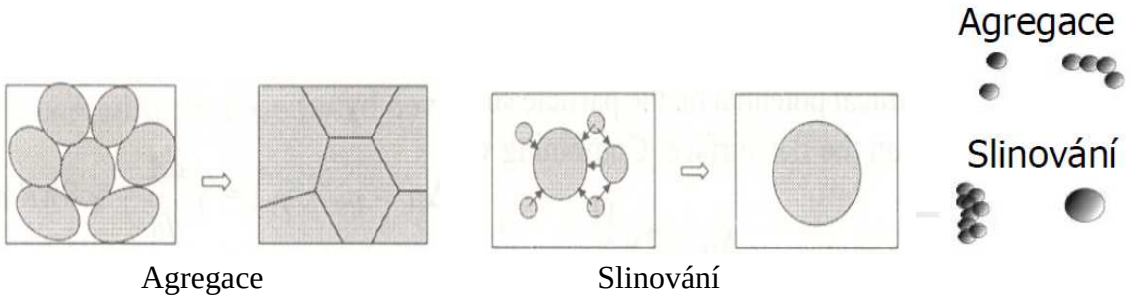
Pro přípravu celulózových nanočástic se s výhodou používá mletí za mokra [32]. Voda zde nejen omezuje ukládání částic na stěnách, ale také snižuje tepelné efekty v důsledku mletí. Pomocí metody dynamického rozptylu světla byla nalezena průměrná velikost celulózových částic 443 nm po třech hodinách mletí za mokra. Navíc se původně multimodální rozdělení částic změnilo ze silně multimodálního na přibližně unimodální (viz. obr. 28).



Obr. 28 Vliv doby mletí na rozdělení velikostí celulózových částic

5. Stabilizace nanočástic

Nanočástice se běžně aplikují z disperzí ve vhodném prostředí. Klíčovým problémem je vhodná stabilizace zamezující jejich spojení kohezními silami, která je u nanočástic výrazná. V závislosti na chemickém složení, velikosti a externích podmínkách se tvoří agregáty nebo dochází ke slinování nanočástic do objemnějších struktur (viz. obr. 29).



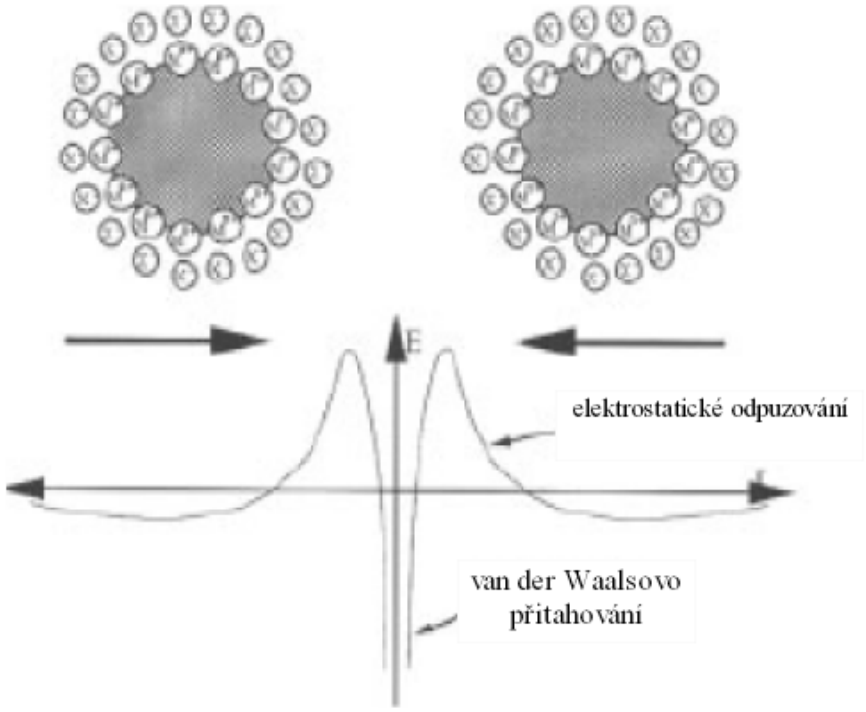
Obr. 29 Zvětšování velikosti nanočástic

Jednoduchou možností stabilizace nanočástic je zapouzdřování, tj. pokrytí povrchu částic vhodnou polymerní vrstvou [11]. Také výběr vhodného média pro vytvoření disperze nanočástic může omezit jejich agregační tendenci.

Pro částečně vodivé a kovové nanočástice lze použít vhodné povrchově aktivní prostředky [12] nebo povrchovou oxidaci [13]. Pro stabilizaci uhlíkových nanotrubiček se používá řada postupů od funkcionalizace povrchů až k mechanické ultrazvukové sonifikaci disperzí se speciálními povrchově aktivními prostředky [14]. Základní postupy stabilizace jsou:

a)Elektrostatická stabilizace

Elektrostatistická stabilizace zahrnuje Coulombovské odpuzování mezi částicemi způsobené elektrickou dvojvrstvou vytvořenou ionty adsorbovanými na povrchu částic (např. citrát sodný) a příslušnými proti ionty (viz. obr. 30). Příkladem je zlatý nanoprášek připravený redukcí [$AuCl^{4-}$] pomocí citrátu sodného.

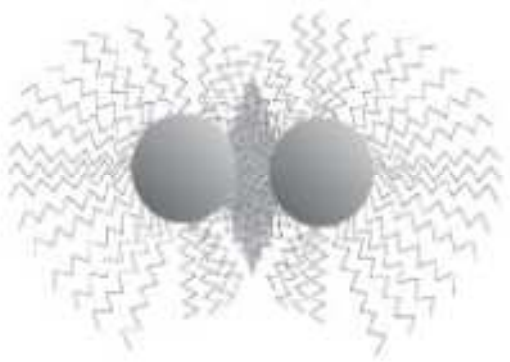


Obr. 30 Elektrostatické odpuzování

Přitahování nanočástic v suspenzi způsobené van der Waalsovými silami se dá omezit již vhodnou volbou pH umožňující vznik elektrické dvojvrstvy. Velikost těchto odpudivých sil se dá měřit pomocí zeta potenciálu.

b) Stérická stabilizace

Je zajištěná pomocí uspořádaných organických molekul tvořících ochrannou vrstvu na povrchu částic (obr. 31). Vlastní nano částice jsou vzájemně odděleny a je zabráněno jejich aglomeraci. Základní typy ochranných molekul jsou: polymery a kopolymery, fosfiny, aminy, thioétery, rozpouštědla, vyšší alifatické alkoholy, povrchově aktivní látky a organo kovy.



Obr. 31 Stérická stabilizace

Kombinací obou mechanismů je tzv. elekrostatická stabilizace, kdy jsou polyelektrolyty adsorbovány na povrch nanočástic [15].

6. Použití nanočástic v textilu

Některé prášky s nano rozměry se používají v textilu již dlouhou dobu (uhlíková čerň, kaolíny, oxidy kovů). Nanočástice, nabízejí řadu nových nebo zlepšených možností:
elektrická vodivost, antistatické vlastnosti povrchová struktura (hydrofobní/hydrofilní) ochrana proti UV, pronikání plynů, elektromagnetickému smogu, hoření, mikrobům, zlepšení barvitelnosti, odolnosti v oděru, mechanických vlastností atd. [10].
Nanočástice jako plniva do zátěrů a polymerů mají řadu výhod:

- interakce mezi částicemi vznikají při nízkých koncentracích (< 0.1 %),
- nízký perkolační práh (1 %),
- vysoký počet částic (10^{30} v 1 cm^3),
- vysoká mezipovrchová plocha s matricí (polymerní),
- malé vzdálenosti mezi částicemi,
- optická propustnost,
- speciální dielektrické vlastnosti,
- elektrická vodivost,
- biologická aktivita,
- fotokatalytická aktivita (TiO_2 , MgO),
- blokování UV.

Nano částice kysličníků kovů jako jsou TiO_2, $A1_2O_3$, ZnO, a MgO mají celou řadu vlastností, které je předurčují pro využití v textilních aplikacích. Jsou elektricky vodivé, absorbují UV záření, jsou fotokatalyticky aktivní a jsou schopné fotooxidovat chemické a biologické struktury. Hodí se tedy pro přípravu antimikrobiálních, samočistících, UV blokujících a antistatických vláken resp. úprav. Je např. popsáno vlákno obsahující nanočástice TiO_2 a MgO, které má samo sterilizující funkci [33]. Zlepšenou elektrickou vodivost mají také uhlíkové nanočástice, které zvyšují houževnatost a odolnost v oděru struktur, ve kterých jsou rozptýleny.
Použití anorganických nanočástic jako přísad polymerních tavenin a roztoků je často využívaným postupem pro docílení antibakteriálních, antistatických a dalších efektů. Nejčastěji se používá nano zinek, nano kysličník titaničitý a nano stříbro ve formě částic nebo

se nanočástice připravují až ve vlákně („in situ“) např. z roztoků obsahujících ionty kovů [20]. Při použití nanočástic jako přísad je základním problémem jejich agregační tendence způsobená jejich extrémním měrným povrchem. To vede často k problémům při zvlákňování a zhoršuje mechanicko-fyzikální vlastnosti výsledných vláken. Jeden z prostředků, který je vhodný pro získání stabilních vodných disperzí anorganických nanočástic je polyetylénimid (PEI). Důvodem je to, že polyetylénimid (molekulové hmotnosti 10 000) je polyelektrolyt, který má elektrosterické stabilizační schopnosti. Ve vodném prostředí se PEI ionizuje a adsorbuje na povrch částic v důsledku elektrostatické přitažlivosti. Kolem částic se tedy vytvoří elektrická dvojvrstva, která zabraňuje agregaci. Navíc se molekuly PEI v roztoku poněkud napřímí, což působí jako mechanická zábrana agregace. Poměrně dobré výsledky byly získány při koncentraci 8% PEI.

Ochrana vůči baktériím, plísním a houbám se obyčejně realizuje pomocí anorganických částic využívajících stříbro. Jejich nevýhodou je to, že jsou aktivní pouze vůči omezenému počtu baktérií, ztrácejí oxidací (např. po praní) svojí účinnost a jsou poměrně drahé. Antibakteriální prostředky na bázi mědi jsou účinné pro široké spektrum baktérií, plísní, virů a roztočů. Jsou podstatně stabilnější vůči oxidaci při praní a cenově podstatně výhodnější. Cupron Inc. patentovala technologii antimikrobiální úpravy založené na mědi, resp. oxidu měďnatém CuO, který lze použít jako přísady do polymerních tavenin a roztoků nebo přídavek do zušlechťovacích lázní [34]. Již po 2 hodinách dochází u materiálů obsahujících CuO k redukci bakterií E. Coli o 99,9%. Také antivirální aktivita je výborná. Měď má obecně nízké riziko škodlivého účinku na kůži [35, 37]. Výhodou CuO je to, že ho lze pro jeho všestranné antibakteriální, antifungální a aracidální účinky spojení se zlepšením hojivosti ran použít od ložního prádla, přes ponožky a oděvní textile až ke speciálním technickým textiliím a textiliím pro vojáky.

Přítomnost fotosenzitivních substancí v povrchových oblastech textilií má antimikrobiální efekt při ozáření. Je to zřejmě důsledek vzniku singletového kyslíku a volných radikálů při interakci slunečního, resp. UV záření s fotosenzitivní látkou [38, 40]. Tímto postupem lze likvidovat také některé kmeny stafylokoků odolných vůči antibiotikům. Rychlost působení závisí na intenzitě osvětlení a za normálních podmínek je dosti nízká (hodiny a desítky hodin).

Pomocí fotokatalýzy v kombinaci TiO_2 resp. ZnO s částicemi SiO_2 a dalšími jsou také realizovány efekty deaktivace pachů, uvolňování aktivního kyslíku a aktivní čištění povrchu [41].

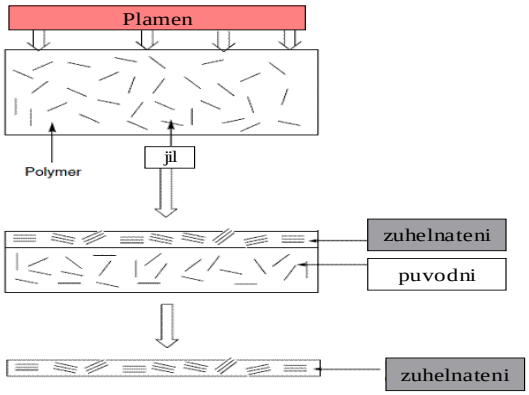
TiO_2 se běžně vyskytuje v tetragonální (rutil, anatas) a ortorhombické (brookit) modifikaci. Běžně se používá tepelně stabilní rutil (bod tání 1858^{o}C). Pro účely fotokatalýzy je výhodnější anatas, který přechází při vysokých teplotách na rutil. Minimum světelné energie potřebné k přeskoku elektronů z valenčního do vodivostního pásu je pro anatas 3,2 eV (odpovídá vlnové délce 388 µm) a pro rutil je to 3,0 eV (odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 412 µm). Díry ve valenčním pásu (nepřítomnost elektronů) mohou reagovat s vodou a tvořit vysoce reaktivní hydroxylový radikál (*OH). U anatasu mají elektrony vyšší redukční schopnost, což umožňuje tvorbu superoxidu ($O^{*}_{2}^{-}$).

Jak „díry“ a hydroxylové radikály, tak i superoxid jsou silná oxidační činidla rozkládající organické materiály. Jistou nevýhodou použití anatasu je potřeba UV záření pro fotokatalýzu .

Standardní komerční produkt TiO_2 pro fotokatalýzu je P-25 (Degussa) obsahující 70% anatasu a 30% rutilu [41].
Firma Sakai vyrábí TiO_2 prášek pro fotokatalýzu pod názvem SSP. Tato firma prodává také hydrosol TiO_2 pro fotokatalýzu pod názvem "Titania Sol CBS". Pro ochranu polymerních materiálů před fotokatalytickým působením TiO_2 se používá technika ochranné mezivrstvy mezi povrchovou vrstvou obsahující TiO_2 a vlastním materiálem [39, 41]. Sol-gel nánosování fotoaktivního TiO_2 nebo polykationtových látek jako produktů hydrolýzy tetraalkylamonium silanů je popsáno v práci [5].
Při fotooxidaci pomocí TiO_2 jsou mrtvé buňky baktérií kompletně odstraněny kdežto při působení např. Ag a jiných účinných kontaktních antibakteriálních prostředků zůstávají na povrchu a mechanicky ho pasivují. Jedním ze zajímavých materiálů s fotooxidačními schopnostmi a antimikrobiálním působením je oxid zinečnatý ZnO.
Při fotooxidaci pomocí TiO_2 jsou mrtvé buňky baktérií kompletně odstraněny kdežto při působení např. Ag a jiných účinných kontaktních antibakteriálních prostředků zůstávají na povrchu a mechanicky ho pasivují. Jedním ze zajímavých materiálů s fotooxidačními schopnostmi a antimikrobiálním působením je oxid zinečnatý ZnO [37-40].
Pro antistatickou úpravu tj. zajištění rozptýlení elektrického náboje se používá nanočástic na bázi kovů a jejich kysličníků resp. na bázi uhlíku. Je popsán způsob přípravy akrylových vláken obsahující nanočástice oxidu cínu SnO_2 dopované oxidem antimonu Sb_2O_5 (výsledné částice mají vysokou elektrickou vodivost). Vodná disperze tohoto prostředku se dodává do srážecí lázně, takže částice mohou poměrně snadno difundovat do podpovrchových oblastí vláken (v průměru do hloubky 100 nm). Vzhledem k rozměru nanočástic (kolem 30 nm) se očekává, že jejich difusní koeficient je je dostatečně vysoký. Antistatické akrylové vlákno obsahující v podpovrchových vrstvách 5 – 8 % nanočástic SnO_2/Sb_2O_5 má měrný odpor 1077 Ωm, který se nezvyšuje ani po 40-ti násobném praní. Vlákno má poněkud nižší pevnost (2,7 cN/dtex) ve srovnání s původním akrylovým vláknem. Ve vlákně sice dochází k další agregaci nanočástic, ale velikost agregátů je menší než 100 nm [35].
Ochrana vůči UV záření se obyčejně realizuje přídavkem TiO_2 (rutil) nebo s výhodou přídavkem ZnO. V obou případech vede použití nanočástic ke zvýšenému efektu díky podstatně vyššímu zaplnění objemu při stejné koncentraci.
Existuje několik základních principů omezení hořlavosti běžných textilií:

1. Tepelný rozklad prostředku použitého pro omezení hořlavosti spotřebuje velké množství tepelné energie (jde o endotermní proces), čímž snižuje množství energie využitelné pro vznik hořlavých plynů rozkladem textilního materiálu.
2. Uvolňování nehořlavých plynů (resp. velmi omezeně hořlavých plynů) při rozkladu vláken nebo prostředků pro omezení hořlavosti. Dochází k „ředění" hořlavých plynů a omezení množství kyslíku v okolí textilie.
3. Vlivem tání nebo tvorby pěny z prostředku pro omezení hořlavosti se vlákna pokrývají vrstvou, která brání přístupu kyslíku a omezuje uvolňování hořlavých plynů.
4. Prostředek pro omezení hořlavosti pohlcuje nebo deaktivuje volné reaktivní radikály, které způsobují tepelný rozklad řetězců a uvolňování hořlavých plynů. Snižuje se také množství energie uvolněné hořením.
5. Prostředek pro omezení hořlavosti zasahuje do procesu pyrolýzy vláken tak, že podporuje dehydrataci, tvorbu zuhelnatělých zbytků a omezuje vznik hořlavých plynů.

V praxi se často využívají kombinace mechanismů omezení hořlavosti. Prostředky pro omezení hořlavosti lze buď nanášet podobně jako bariery proti hoření nebo je možné použít technik umožňujících pronikání aktivních látek do podpovrchových vrstev vláken s následným upevněním kondenzací, polymerací, roubováním atd.
Snížení rychlosti difúze hořlavých plynů z textilií lze docílit snížením velikosti částic ve vláknech nebo v nánosu. Počet menších částic při stejném celkovém objemu (hmotnosti) je podstatně vyšší a dochází ke snížení velikosti volných objemů, kterými mohou hořlavé plyny pronikat. Toto zvýšení difúzní dráhy se projeví snížením rychlosti difúze a zpomalením dodávky hořlavých plynů do místa hoření.
Další výhodou malých částic (nanočástic) je kompatibilita rozměrů s rozměry polymerních řetězců což se projeví na zlepšení interakcí a zvýšení počtu vzájemných vazeb. Důsledkem je vyšší tepelná stabilita a snížení rychlosti uvolňování tepelné energie při hoření [42-45]. Přítomnost malých částic ve vláknech také napomáhá tvorbě kompaktních zuhelnatělých zbytků omezujících rozpad textilie. Je tedy patrné, že nanočástice prostředků pro omezení hořlavosti budou mít ve srovnání s částicemi větších rozměrů další pozitivní vliv na omezení hořlavosti, což umožňuje snížení jejich koncentrace při docílení stejného efektu [43].
Zajímavé je použití speciální vrstevnatých struktur (destiček), které se vyskytují v přírodě např. v kaolínu a jiných typech křemičitých jílů (bentonit, montmorillonit). Postačuje 2 – 6 % jílů ke snížení uvolňování tepelné energie o 60 – 80 % [8]. Dochází také ke snížení permeability systému zhruba o 20%.
Obyčejně se předpokládá, že hlavním mechanismem omezování hořlavosti u nanokompozit s křemičitými jíly je tvorba zuhelnatělých zbytků na povrchu materiálu, jak je schematicky ukázáno na obr. 32 [45].



Obr. 32 Omezení hořlavosti u nanokompozit s křemičitými jíly

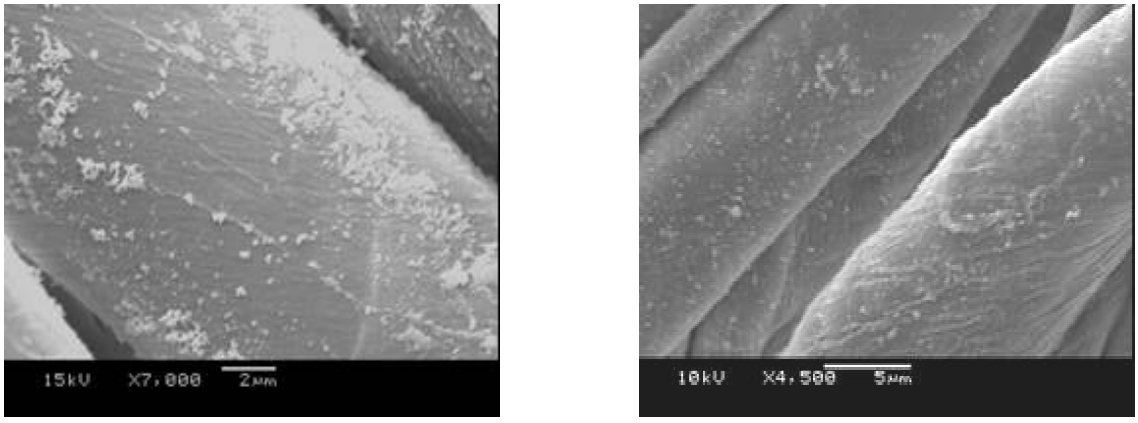
Dalšího výrazného snížení hořlavosti lze docílit kombinací křemičitých jílů s běžnými aditivy pro omezování hořlavosti (např. na bázi sloučenin halogenů) [44]. Problémem je, že některé destičky křemičitých jílů obklopují částice aditiv a tím jsou částečně pasivovány [44]. Využití kombinace klasických PAD 6 vláken a PAD 6 nanokompozit s křemičitými jíly je popsáno v práci [45].
Pro snížení hořlavosti je možno použít také nanokompozit s obsahem uhlíkových nanotrubiček (CNT). Tyto CNT mají nejen vynikající mechanické vlastnosti, ale také vysokou tepelnou vodivost (více než 3000 W/mK). Vlastnosti CNT závisí na uspořádání uhlíkových

atomů (chiralitě). Snížení rychlosti uvolňování tepla lze docílit jen v případě dobré dispergace CNT ve struktuře polymeru. Také v případě CNT je základním mechanismem omezení hořlavosti tvorba zuhelnatělého zbytku podobně jako u křemičitých jílů. Je zajímavé, že v závislosti na koncentraci dochází ke spojování zuhelnatělých zbytků a tvorbě sítě propojených CNT (koncentrace kolem 0.5 až 1%). V případě CNT je také základním mechanismem omezení hořlavosti tvorba zuhelnatělého zbytku podobně jako u křemičitých jílů. Je zajímavé, že v závislosti na koncentraci dochází ke spojování zuhelnatělých zbytků a tvorbě sítě propojených CNT (koncentrace kolem 0.5 až 1%) [42, 45].

Lze očekávat, že podobné účinky jako křemičité jíly budou mít skleněné nanočástice z odpadních skel a podobné účinky jako CNT budou mít uhlíkové nanočástice.

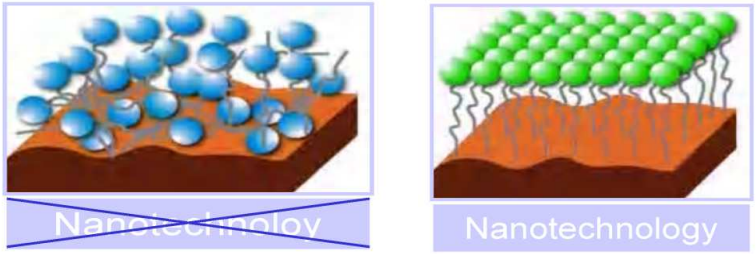
Nanočástice mohou být také využity pro tvorbu speciálních čidel životních funkcí. Příkladem jsou nanokrystalické piezokeramické částice [28].

Použití nanotechnologií v textilním oboru je přehledně uvedeno v práci [24]. Příklad aplikace stříbrných částic vytvořených “in situ” na povrchu bavlněných tkanin pro antmikrobiální úpravu je na obr. 33 [25].



Obr. 33 Bavlněná vlákna s uloženými částicemi stříbra [25]

Standardní technikou použití nanočástic v textilu jsou zátěry [21-23]. Pro korektní definici nanotechnologií v textilu bylo zavedeno chráněné označení "Hohenstein Quality Label for nanotechnology" [29]: "Nanotechnologie je zde zavedena pro funkcionální struktury složené z částic s vlastnostmi závisejícími kriticky na jejich velikosti." Samotná velikost nanočástic bez systematického uspořádání tedy nestačí pro získání tohoto označení (obr. 34) [29].



Obr. 34 Definice nanotechnologie podle institutu v Hohensteinu [29].

7. Závěr

Výše uvedené definice pojmu nanotechnologií pro textilní průmysl zřejmě odporují řadě produktů, které se na trhu pod tímto názvem prezentují. Je to způsobeno zejména faktem, že řada reálných aplikací nanotechnologií v textilu je zatím ve stádiu laboratorního ověření a publikací pozitivních efektů. Jen v omezené míře jsou studovány funkce textilních výrobků obsahujících nanostruktury v reálných podmínkách použití, opotřebení, stárnutí, pasivace běžným znečištěním, degradace oděrem při užití a podmínkami údržby. Pokud jsou tyto vlivy zmíněny, jde často o absurdní závěry. Např. oplach ve vodě při 30^{o}C se vydává za praní, což nevede k odstranění baktérii resp. škodlivých mikroorganismů a např. u výrobků určených pro sport prakticky neumožní efektivní čištění. Nejsou ani komplexně hodnoceny negativní dopady těchto technologií na stav přírody a zdraví obyvatel [29]. Pojem „nanotechnologie“ je používán jen jako obchodní trik určený k přilákání spotřebitelů, což často silně limituje hledání skutečných výhod plynoucích ze speciálních efektů v důsledku nano měřítka rozměrů částic a struktur.

Nano částice obecně nabízí řadu nových nebo zlepšených možností: elektrická vodivost, antistatické vlastnosti povrchová struktura (hydrofobní/hydrofilní), ochrana proti UV, pronikání plynů, elektromagnetickému smogu, hoření, mikrobům, zlepšení barvitelnosti, odolnosti v oděru, mechanických vlastností.

Výhledově lze očekávat intenzivní výzkum související s optimalizací velikosti částic s ohledem na jejich efekty, cenu a případnou toxicitu. Tyto částice budou částečně připraveny z odpadních surovin nebo recyklátů (odpadní sklo, odpady z výroby uhlíkových vláken a kompozitů, popílek, vlákenné odpady) a částečně budou získány zmenšováním rozměrů běžných částic určených pro speciální úpravy.

Poděkování: Tato práce byla podpořena projektem výzkumné centrum Textil LN00B090 a 1M4674788501 MŠMT Praha.

8. Literatura

[1] Purushotham H.: *Transfer of nano technologies from r&d institutions to SMES in India*, Tech. Monitor Oct-Dec, pp.23-33 (2012)

[2] Jeevani T.: *Nanotextiles-a broader perspective*, J. Nanomedic. Nanotechnol. **2**, 2-7 (2011)

[3] British Standards Institution. *Terminology for nanomaterials*. London: PAS Publicly Available Specification) **136** (2007)

[4] ISO: *Nanotechnologies — terminology and definitions for nano-objects — nanoparticle, nanofibre and nanoplate*: ISO/TS 27687, 2008(E).

[5] O'Brien, N., Cummins E.: *Recent developments in nanotechnology and risk assessment strategies for addressing public and environmental health concerns*, Hum. Ecol. Risk. Assess. **14**(3), 568 – 592 (2008).

[6] Handy, R., von der Kammer F., Lead J., Hassellöv M., Owen R., Crane M.: *The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles*, Ecotoxicology **17**(4) 287-314 (2008)

[7] Royal Society: *Nanoscience and nanotechnologies: Opportunities and uncertainties*, London, 2004
[8] Foss Hansen S., Larsen B. H., Olsen S. I., Baun A.: *Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials,* Nanotoxicology **1**(3), 243 – 250 (2007)
[9] European Commission: *Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial*. Brussels 2011
[10] Qian L., Hinestroza J. P.: *Application of nanotechnology for high performance textiles*, JTATM **4**, 1-7 (2004)
[11] Bourgeat-Lami E.: *Organic-inorganic nanostructured colloids,* J. Nanosci. Nanotechnol., 2**(1) ,**1-24, (2002)
[12] Sailor M. J., Lee E. J.: *Surface chemistry of luminescent silicon nanocrystallites*, Advanced Materials **9** (10), p. 783-793 (1997)
[13] Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M., Giersig, M., Ung, T.: *Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters*, Journal of Materials Chemistry **10** (6), p. 1259-1270 (2000)
[14] Hilding, J., Grulke, E. A., Zhang, Z. G., Lockwood, F.: *Dispersion of carbon nanotubes in liquids*, Journal of Dispersion Science and Technology **24** (1), 1-41 (2003)
[15] Caruso, F.: *Nanoengineering of particle surfa*ces, Advanced Materials **13** (1) (2001)
[16] Faraday M.: *Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light,* Phil. Trans. Roy. Soc. London, **147**, 145-181 (1857)
[17] Zsigmondy R.: *Colloids and the ultramicroscope a manual of colloid chemistry and ultramicroscopy,* J.WILEY New York 1914
[18] Preining O.: *The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour*. Journal of Aerosol Science **29**, 481-495 (1998)
[19] CEN: *Workplace atmospheres: size fraction definitions for measurements of airborne particles in the workplace*, CEN standard EN481, CEN Bruxelles, Belguim (1993).
[20] Wong Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung M. Y. S., Ku S. K. A., Lam H. L. I.: *Selected applications of nanotechnology in textiles,* AUTEX Res. Journal, **6**, No 1, 1-8, (2006)
[21] Cramer D. R., Ponomarenko A. E., Laurent, S., Burckett, J.C.T.R.: *Method of applying nanoparticles,* U.S. Pat. No: 6,645,569 (2003)
[22] Xin, J.H., Daoud, W.A., and Kong, Y.Y.: *A New Approach to UV-Blocking Treatment for Cotton Fabrics*, Textile Research Journal **74**, 97-100 (2004)
[23] Yeo, S.Y., Lee, H.J., and Jeong, S.H., *Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect*, Journal of Materials Science. **38**, 2143-2147 (2003)
[24] Sawhney A.P.S., et al.: *Modern Applications of Nanotechnology in Textiles*, Text. Res. J. **78**; 731 – 739, (2008)
[25] Štěpánová L., Hübnerová K., Wiener J., Grégr J,: Proc. Conf. STRUTEX, Liberec November 2007
[26] Raab Ch., Simkó M., Fiedeler U., Nentwich M., Gazsó A.: *Production of nanoparticles and nanomaterials,* Nano Trust Dossiers No. 6, pp 1-4, Feb. 2011
[27] Rehan Abbasi A. M., Baheti V. K., Militky J.: *Production of Polypyrrole nanoparticles and their characterization,* Proc. 40th Textile Research Symposium, Kyoto, August 2011
[28] Ward D.: *Small-Scale Technology with the Promise of Big Rewards,* Technical Textiles International, **12**, No 2, pp. 13-15, (2003)

[29] Gessler S., Simkó M., Gazsó A., Fiedeler U., Nentwich M. : *Nano-textiles,* Nano Trust Dossiers No. 015, pp 1-5, Dec. 2010
[30] Mishra R., Militký J., a kol.: *The production, characterization and applications of nanoparticles in the textile industry*, Textile Progress, **46**,133-226 (2014)
[31] Jortner J.: *Cluster size effects*, Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, **24**, 247-275 (1992)
[32] Baheti V. and Militký J.: Fibers and Polymers, **14**,133 (2013).
[33] Gowri S. et al.: *Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review*, *Text. Res. Journal* **80,** 1290–1306 (2010)
[34] http://cupron.com
[35] Roberts, D., Constable, R.C.: *Chemical coupling agents for filled and grafted polypropylene composites*, In: Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Karian, H. G.Ed. pp. 28–68, Marcel Decker, New York 2003
[36] Qufu, W. et al.: *Preparation and Characterization of Titanium Dioxide Nanocomposite Fibers*, J. Mater. Sci. **42**, 8001–8005 (2007)
[37] Li Q., et al.: *Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat*, J. Appl. Polym. Sci. **103,** 412–416 (2007).
[38] Dastjerdi R. et al.: *Investigating the Effect of Various Blend Ratios of Prepared Masterbatch Containing Ag/TiO2 Nanocomposite on the Properties of Bioactive Continuous Filament Yarns*, Fibers and Polymers, **9,** No.6, 727-734 (2008)
[39] Perelshtein I. et al.: *Antibacterial Properties of an In Situ Generated and Simultaneously Deposited Nanocrystalline ZnO on Fabrics*, Appl Materials and Interfaces, **1**, No. 2 , 361–366 (2009)
[40] Coyle. S., et al.: *Smart nanotextiles: a review of materilas and applications*; MRS Bullet*in*, **32**, 434-442, May 2007.
[41] Fujishima A., Haskimoto K., Watanabe T.: *TiO_2 fotokatolýza, základy a aplikace*, Silikátový svaz, 2002
[42] Hull T. R., Baljinder K. K. Eds.: *Fire Retardancy of Polymers-New Strategies and Mechanisms*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009
[43] Patra P. K., a kol.: „*Nano Engineered Fire Resistant Composite Fibers*“, NTC Annual report No M02-MD08, October 2002 and June 2005
[44] Morgan A. B., Wilkie C. A.: *Flame retardant polymer nanocomposites*, John Wiley, Hoboken 2007
[45] Samyn F. a kol.: *Characterization of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites*, European Polymer Journal **44** 1631–1641, (2008)

Kapitola 4

Antimikrobiální textilie

Jiří Militký
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Ochrana textilií proti působení mikroorganismů má velmi dlouhou tradici. Již staří Egypťané (5000 B. C.) využívali lněné tkaniny obsahující různé soli při mumifikaci. V r. 1867 impregnoval Joseph Lister obvazy kyselinou karbolovou a fenolem. Kolem r. 1900 bylo zjištěno, že vlákna na bázi acetátu celulózy jsou odolná proti hnití a plísním.
Pojem antimikrobiální textilie a úpravy se začal používat již kolem roku 1941. Původně byly antimikrobiální úpravy používány pro ochranu různých technických textilií proti hnití a plesnivění. Příkladem jsou stany, plachty a geotextilie. Později se tyto úpravy začaly používat pro bytové textilie (záclony, závěsy, koberce, podložky do koupelen). V poslední době se použití antimikrobiálních textilií výrazně rozšířilo na oděvní textilie určené pro sport a zábavu. Samostatnou kapitolu tvoří medicínské textilie, textilie pro potravinářský průmysl, farmaceutický průmysl, speciální filtry atd.
V r. 2000 bylo z celkové výroby textilií obsahující antimikrobiální vlákna (4,5 milionů kg) použito 25% pro ponožky, 18% pro sportovní ošacení, 11% pro dámské prádlo a 9% pro pánské prádlo. V témže roce bylo z celkové výroby textilií s antimikrobiální úpravou (26,5 milionů kg) použito 30% pro sportovní ošacení, 31% pro ponožky, 19% pro dámské prádlo, 17% pro výstelky do bot a 2% pro pánské prádlo.
Mezi základní výrobky, kde se požaduje hygienické, resp. antimikrobiální působení patří:

Ponožky – obyčejně pleteniny z polyamidu, polyesteru nebo bavlny.
Utěrky – obyčejně netkané textilie na bázi chemických celulózových vláken (viskóza).
Ochranné oděvy- řada vláken podle typu ochrany a většinou vícevrstvé struktury obsahující tkaniny, pleteniny, netkané textilie, případně membrány.
Uniformy – standardně tkaniny z bavlny, polyesteru a směsí.
Ložní prádlo – standardně tkaniny z bavlny, polyesteru a směsí
Chirurgické pláště, čapky a masky – tkané nebo netkané materiály s možností využití více vrstev (např. membrán) z bavlny, polyesteru, polypropylénu a viskózy.

Podle hlavního požadovaného účinku se antimikrobiální textilie resp. úpravy dělí na:

- Hygienické (zdravotnické), kde je účelem odstranění patogenních organismů
- Deodorační, kde je účelem odstranění zápachu
- Protihnilobné, kde je účelem ochrana textilií proti mikroorganismům zejména při dlouhodobém působení vlhkosti za tepla.

Důležité je rozlišovat, zda se antibakteriální ochrana týká oděvních textilií, které přicházejí do kontaktu s člověkem frekventovaně (bytové a nábytkové textilie) resp. ostatních technických textilií.
Na trhu existuje celá řada prostředků, které chrání proti baktériím, plísním a kvasinkám. Většinou se tyto prostředky používají z důvodů estetických, hygienických a medicínských.
Jedním z klasických důvodů použití vláken s antimikrobiálními účinky je řízení (odstranění) zápachu a zabránění přežití mikrobů na textiliích z důvodu medicínských (infekce). V souvislosti s bioterorismem jde také o ochranné oděvy, vzduchové filtry a ochranné masky.
Stále je předmětem diskuse nakolik mohou antibakteriální textilie přispět k ochraně proti šíření chorob. Je varující, že ročně dochází v nemocnicích USA ke 2 miliónům nozokomiálních infekcí způsobených především E. Coli a St. Aureus. Řada kmenů St.Aureus a koagulase negativních stafylokoků jsou již dnes resistentní vůči běžným antibiotikům (methycillin rezistentní-MRSA). Je tedy zřejmé, že zvýšené použití antimikrobiálních prostředků zde vede k šíření stále více resistentních baktérií a roztáčí se tak potenciálně nebezpečná spirála.
Velká část antimikrobiálních textilií je určena pro omezení zápachu u ponožek a punčoch, resp. spodního prádla. Také pro textilie používané ve vzduchových filtrech a pro čištění v domácnostech a průmyslu se často vyžaduje antimikrobiální schopnost. Přehled prostředků pro antimikrobiální vlákna je uveden v práci [12]. V práci [71] je diskutováno o způsobech tvorby zápachu baktériemi a jeho odstranění.
Řada prostředků používaných v textilních konečných úpravách a řada barviv má také výrazné antibakteriální účinky. Často je tedy antimikrobiální účinek spojen s jiným požadovaným účinkem (antistatická úprava, nehořlavá úprava, nemačkavá úprava, barvení atd.) nebo je mikrobiální ochrana součástí ochrany proti působení chemických látek.
Ochrana proti mikrobům zahrnuje ochranu proti patogenním nebo zápach způsobujícím mikroorganismům (hygienické úpravy, resp. textilie) a ochranu textilií proti mikrobiální degradaci způsobené zejména plísněmi a hnitím. Někdy se do této ochrany zařazuje také odolnost vůči hmyzu, avšak nejvíce problémů způsobují houby a bakterie. Ve velmi vlhkých podmínkách mohou na textiliích růst také řasy, které činí problémy zejména proto, že jsou potravou bakterií a hub. Houby (plísně) způsobují skvrny na textiliích, změny odstínu a porušení vláken. Baktérie nezpůsobují tak výrazné porušení vláken, ale zejména nepříjemný zápach a slizovitý, lepivý omak. Často přežívají baktérie a houby na textiliích v symbióze.
Celá řada látek přidávaných do vláken, jako jsou lubrikační prostředky, antistatické prostředky a různé typy pomocných prostředků založených na škrobu, resp. rozpustných derivátech celulózy, mohou být zdrojem potravy pro baktérie. Ani syntetická vlákna nejsou imunní vůči působení bakterií a hub (příkladem jsou polyuretanová vlákna a nánosy). Mikroorganismy působí snadněji na vlákna přírodní. Vlna je citlivější na bakteriální působení a bavlna je citlivější na působení plísní.
U technických textilií je antimikrobiální schopnost požadována v souvislosti s působením povětrnosti. Lana, stany, plachty, rolety, celty síta atd. vyžadují ochranu proti hnití a plísním. Také u textilií pro domácnost jako jsou koberce, záclony, matrace a polstrování je výhodou odolnost proti působení bakterií, plísní, resp. roztočů. Textilie a oděvy, které přicházejí do styku s patogenními baktériemi, musí nejen chránit proti jejich působení, ale také zabránit jejich přenosu, resp. šíření.

Speciálním problémem je ochrana historických textilií v muzeích. Použití antimikrobiálních textilií pro ponožky a spodní a sportovní ošacení se vyžaduje jak z důvodu omezení nepříjemného zápachu, tak i ochrany proti plísním.
Antimikrobiální úpravy jsou poměrně důležité také pro textilie, které se používají v domácnostech, a které se čistí resp. perou jen zřídka. Příkladem jsou nábytkové textilie (čalounění), textilní tapety, drapérie a potahy matrací. Pro tyto textilie je důležité zejména zabránit zápachu v důsledku bakteriálního působení a zabránit hromadění patogenních mikroorganismů. Pro antimikrobiální vlákna používaná při hojení ran (obvazy, tampony, gáza) se kromě antibakteriálních účinků vyžaduje také zabránění tvorbě hnisu a urychlení procesu hojení.
Je stále otázkou, zda jsou výhodnější antimikrobiální prostředky elučního nebo ne-elučního typu. Prostředky elučního typu jsou výhodné v tom, že se dostávají k bakteriím buď vlivem vlhkosti na textiliích, nebo tím, že aktivní látky těkají do okolí. U oděvních textilií to však často vede k ničení bakterií na kůži (resp. k působení na lidské buňky) což může být v důsledku zdrojem řady problémů. Prostředky ne-elučního typu reagují v přímém kontaktu s mikroorganismy (resp. v bezprostředním okolí). Jsou obyčejně pomalejší, ale méně ohrožují kůži resp. člověka. Oba typy antimikrobiálních prostředků je výhodné navázat na vlákna pomocí kovalentních vazeb.
Pravděpodobně nejstarší antimikrobiální látky používané proti hnilobě jsou soli rtuti ($HgCl_2$) a stříbra ($AgNO_3$). Pro antiseptické účely se používal fenol a jeho chlorované sloučeniny. Vzhledem k toxicitě se tyto prostředky pro antimikrobiální úpravy textilií již nepoužívají. Pro antimikrobiální úpravy těžkých textilií na bázi celulózových vláken se začalo používat kvartérních amoniových solí, hexachlorofenu a salicylanilidu. Tyto prostředky jsou obecně méně účinné proti hnití, ale zabraňují šíření patogenních bakterií a vzniku zápachu v důsledku působení bakterií. Jeden z nejčastějších antimikrobiálních prostředků je triclosan užívaný také v ústních vodách, zubních pastách a deodorantech. Dánská agentura pro ochranu životního prostředí vydala publikaci [143], kde zkoumala na základě údajů výrobců a typových antimikrobiálních textilií na trhu v Dánsku použité prostředky pro antimikrobiální úpravy a jejich koncentrace. Bylo zjištěno, že v některých produktech je triclosan v koncentracích 0,0007% až 0,0195% (tedy 7 – 195 ppm). To je podstatně méně než povolená dávka 3% v kosmetických přípravcích. Také u materiálů označených jako Sanitized (což má být podle údajů výrobce Kathon 893 tj. směs chloro-2(2,4- dichlorofenoxy)-fenolu a 2-N- oktyl-isothiazolinu) byl nalezen triclosan. To indikuje, že v mnoha případech nejsou informace o antimikrobiálních prostředcích korektní.
Je běžně rozšířenou představou, že textilní odborníci nepotřebují vědět o tom, jaká je podstata antimikrobiální substance a jakým mechanismem působí na mikroby, resp. roztoče. To však vede často, ke stavu, kdy nevhodná úprava, resp. údržba textilií značně oslabí antimikrobiální efekt a často drahé materiály jsou prakticky neúčinné. Navíc je přirozenou snahou výrobců antibakteriálních vláken, resp. produktů publikovat pouze informace ovlivňující kladně marketing. Různá omezení, resp. různé typy potenciálních problémů lze často odhadnout ze znalosti aktivních substancí a jejich působení (včetně informací o trvalosti efektu v čase a nikoliv po opakovaném praní za mírných podmínek ve velmi krátkých časových intervalech). Bohužel informace a podrobnosti o chování různých antimikrobiálních vláken a úprav jsou rozptýleny po specializovaných časopisech a často obtížně dostupné textilním odborníkům.

V této kapitole jsou shrnuty údaje o základních typech antimikrobiálních prostředků a jejich působení. Jsou uvedeny základní typy antimikrobiálních vláken a úprav. Informace jsou doplněny o vlastnosti mikroorganismů a jejich působení na textilie resp. člověka.

2. Mikroorganismy

Mikroorganismy (mikroby) jsou jedno a více buněčné organismy, které nejsou schopné tvořit funkčně diferencovatelné tkáně nebo pletiva [178]. Jejich rozměry se pohybují řádově v μm. Mikroorganismy se množí dělením. Průměrná generační doba (doba zdvojení) jednobuněčných organismů je za optimálních podmínek zhruba 20 min. Je-li tedy na počátku k dispozici *No* baktérií schopných dělení (označovaných jako CFU- colony forming units) je v čase *t* [s] přítomno *N (t) baktérií*. V optimálních podmínkách (dělení za 1200 s) pak platí

$$N(t) = N_o \, 2^{t/1200}$$

Platí tedy, že logaritmus počtu buněk je lineární funkcí doby růstu. V praktických podmínkách (stacionární kultura bez dodávání živin a odvodu zplodin – metabolitů) je v důsledku vyčerpávání živin a růstu koncentrace toxických metabolitů proces růstu zpomalován a dochází k postupnému odumírání.

Růst mikroorganismů je silně závislý na vnějším prostředí, zejména teplotě, obsahu vody, pH a přítomnosti chemických látek. Optimální teplota růstu je obyčejně 25 – 37°C (většina bakterií, kvasinek a plísní tzv. mezofilního typu). Minimální teplota růstu je obyčejně o 10°C nižší a maximální teplota růstu je o cca 6°C vyšší než optimální.

Nezbytnou podmínkou růstu mikroorganismů je přítomnost volné vody, zajišťující aby buňky neztratily vnitrobuněčnou vodu (tvořící cca 80 – 90% z hmoty buňky). Potřeba volné vody se vyjadřuje tzv. aktivitou vody $a_v = N_v / (N_s + N_v)$, kde N_v je počet molů vody a N_s je počet molů rozpuštěných látek. Většina mikroorganismů roste v rozmezí $0{,}6 < a_v < 0{,}99$, bakterie a řasy vyžadují obyčejně horní hranici. Kvasinky rostou v rozmezí $0{,}88 < a_v < 0{,}91$ a plísně mají menší požadavky na velikost a_v.

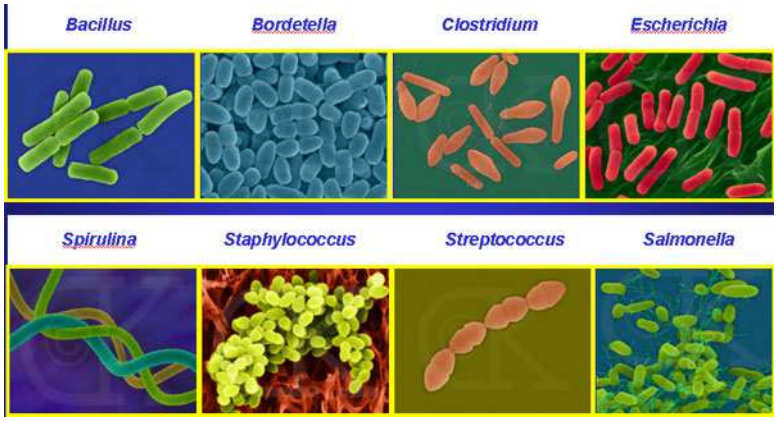
Většina bakterií vyžaduje k růstu neutrální nebo mírně alkalické prostředí. Kvasinky vyžadují pH kyselé (4,8 – 5,5) a plísně rostou nejlépe v neutrálním prostředí i když se rozmnožují v rozmezí pH 1,2 – 12. Škodlivý efekt na mikroorganismy má záření kratších vlnových délek. Záření délky 265μm je silně absorbováno nukleovými kyselinami.

Existuje celá řada mikroorganismů, které jsou potřebné pro tvorbu a zachování životního prostředí, resp. pro výrobu celé řady produktů v potravinářském, chemickém a farmaceutickém průmyslu.

Na druhé straně existují negativní účinky některých mikroorganismů na člověka a životní prostředí. Některé mikroorganismy rozkládají potraviny, textilie, kůže, papír resp. vybrané plasty a je známa také mikrobiální koroze. Některé mikroorganismy jsou patogenní a způsobují přenos nákazy (infekce). Houby a plísně jsou složité pomalu rostoucí organismy, které mohou jako potravu využívat některé baktérie resp. produkty jejich rozkladu.

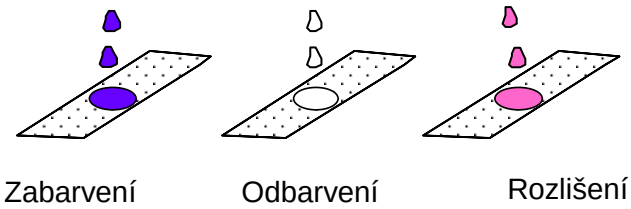
2.1 Baktérie

Mezi prokaryotní mikroorganismy velikosti 0,5 - 3 μm (jedna buněčná membrána) patří bakterie a sinice. Bakterie jsou jedinou skupinou organismů využívajících všech známých možností získávání energie. Dělí se obyčejně na tyčinkové (délka 1 - 3 μm, šířka 0,5 – 1,5 μm), kulovité (koky) a vláknité (mycelium). Různé typy baktérií jsou na obr. 1.



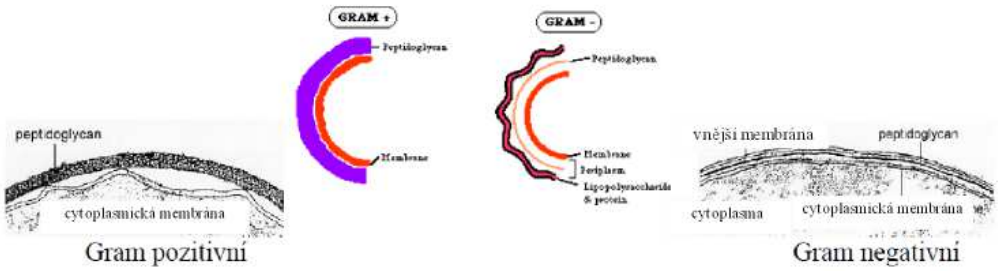
Obr. 1 Různé typy baktérií

Používá se také dělení podle Gramova diagnostického barvení (zpracování v roztoku krystalové violeti a jódu s následným oplachem v etanolu).



Obr. 2 Gramovo barvení

Takzvané Gram pozitivní bakterie (G+) jsou charakteristické fialovým zabarvením buněčné stěny způsobené tím, že buněčné stěny obsahují vrstvy peptidoglykanů. Gram negativní bakterie (G-) jsou charakteristické růžovým zabarvením způsobené jodem a nezabarvenou buněčnou stěnou. Tyto bakterie mají buněčné stěny s obsahem glykolipidů (komplexů lipidů a sacharidů) a jsou obecně odolnější vůči antibakteriálním látkám.
Gram negativní baktérie jsou díky struktuře buněčné stěny poměrně odolné vůči makromolekulám a umožňují pouze omezenou difuzi hydrofobních substancí přes povrch chráněný lipopolysacharidy. Tento povrch je také odolný vůči neutrálním a aniontovým detergentům. Malé hydrofilní látky difundují přes buněčnou stěnu vodou naplněnými kanálky porinu. Malé rozměry těchto kanálků omezují mechanický průnik větších hydrofilních částic. Protože je velká většina antibakteriálních látek hydrofobní povahy penetrují přes bakteriální stěny Gram negativních baktérií poměrně špatně.



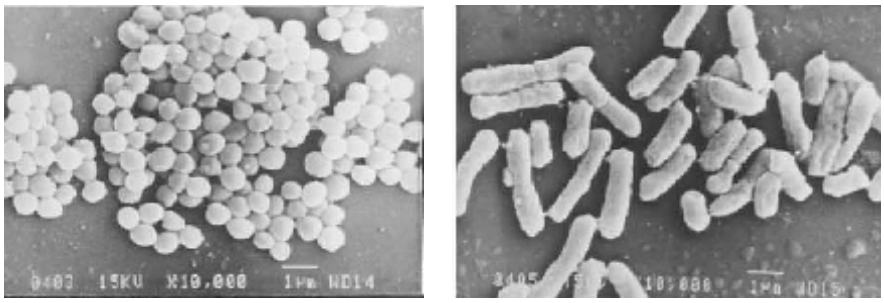
Obr. 3 Buněčné stěny Gram pozitivních a Gram negativních baktérií

Lipopolysacharidová vrstva váže kationty, protože je polyaniontové povahy (negativní náboj je na lipidu A). Molekuly lipopolysacharidů (LPS) jsou často propojeny elektrostaticky přes dvojmocné kationty (Mg^{2+} a Ca^{2+}). Povrchová struktura Gram negativních bakterií je snadno zničitelná působením látek polykationtové povahy. Existují také látky, které sice nejsou antibakteriální, ale narušují primární buněčnou stěnu Gram negativních bakterií a umožňují pronikání antibakteriálních látek [174]. Zatím jsou tyto látky používány spíše v medicíně pro rozšíření spektra působení antibiotik.
Buněčná stěna je jedním z nejdůležitějších rysů odlišujících bakteriální druhy. Obecně jsou buněčné stěny porézní a nejsou selektivně propustné jako buněčné membrány.
Buněčné stěny Gram pozitivních baktérií (G+) obsahují až 20 vrstev složených převážně z peptidoglykanu. Tyto vrstvy jsou propojeny aminokyselinovými můstky.
Buněčné stěny Gram negativních baktérií (G-) obsahují především lipidy a málo peptidoglykanu. Řada Gram negativních bakterií je patogenní. Patogenita je často spojená s přítomností vrstvy lipopolysacharidů (endotoxinu). Baktérie této skupiny jsou zodpovědné za různé střevní nemoci. Buněčné stěny Gram negativních baktérií jsou podstatně slabší a obsahují pouze 20 % peptidoglykanu. Tyto bakterie mají také periplasmatický prostor oddělující vnitřní buněčnou membránu od peptidoglykanových vrstev. V tomto prostoru se nalézají proteiny, které ničí nebezpečné cizí materiály proniklé vnější stěnou. Na povrchu vnější stěny je lipopolysacharidová fosfolipidová dvouvrstva spojená s peptidoglykany pomocí lipoproteinů. Lipidová část dvojvrstvy obsahuje toxické substance (Lipid A) způsobující patogenní efekty.
Mezi základní baktérie vyskytující se na lidském těle jsou:

- Escherichia Coli (E.Coli) je Gram negativní pohyblivá tyčinka rozměrů 2 x 0,7 µm (viz. obr 4). Tvoří kruhové kolonie. Osidluje sliznici tlustého střeva a je hlavní součástí anaerobní fyziologické střevní flóry. Jde o nejčastějšího původce primárních močových infekcí. Osidluje také sliznice poškozené zánětem nebo nádorovým onemocněním. Enterotoxigenní kmeny produkují termolabilní nebo termostabilní toxin. Jiné kmeny produkují verotoxin způsobující kolitidu nebo hemolytický uremický syndrom. Může se vyskytovat jak ve spodním prádle, tak i svrchním ošacení (kalhoty). Escherichia coli (E.coli) je zřejmě nejvíce používaná v klinických laboratořích. Hraje významnou roli při trávení produkcí vitamínu K v tlustém střevě. Patogenní kmeny E.Coli způsobují řadu onemocnění zejména průjmových, ale také zápal plic, meningitidy atd. Léčení infekcí způsobených E. Coli antibiotiky může vést

k šokům až smrti, protože při zániku bakteriální buňky se uvolňuje silný bakteriální toxin.

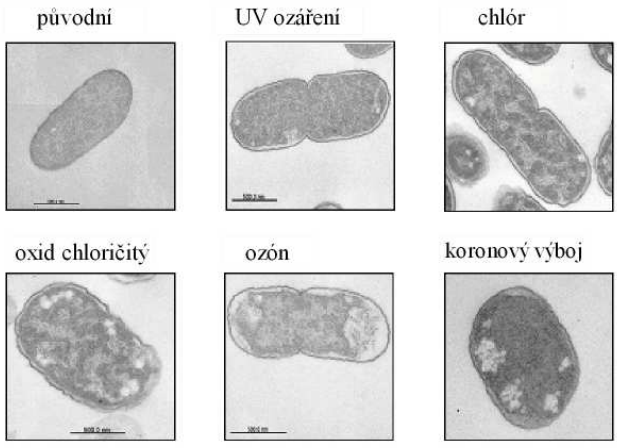
- Staphylococus Aureus (St.Aureus) je Gram pozitivní nepohyblivá kulička (kok) o průměru 1 µm (viz. obr 4). Kolonie jsou okrouhlé, hladké a lesklé. Baktérie jsou osmoticky rezistentní a rostou i na půdě s obsahem 7,5% NaCl. Tvoří nepohyblivé shluky a netvoří spóry. Vyskytují se v nose a na kůži. Způsobuje kožní záněty (vřídky), zápal plic a řadu dalších chorob. St.Aureus produkuje řadu enzymů a toxinů, které podporují stafylokoková onemocnění. Způsobuje řadu infekcí kůže a hnisání. Vyskytuje se zejména ve spodním prádle. St.Aureus rezistentní vůči methicilinu (MRSA) se stal odolný vůči většině antibiotik. St.Aureus se přenáší vzduchem jen z 6 – 10% a zbytek je přenos dotykem.



a) b)

Obr. 4 Kolonie baktérií St.Aureus (a) a E.Coli(b)

Na obr. 5 jsou ukázány různé vlivy způsobující porušení buněčné stěny baktérie E.Coli. Nejčastějšími zdroji infekcí v nemocnicích jsou E.Coli a St.Aureus. Pouze 5 – 10% kmenů St.Aureus je resistentních vůči prostředkům na bázi penicilinu. Situace je horší u koagulase negativních stafylokoků, kde je více jak 50% kmenů resistentních vůči methycilinu (MRSS). Existuje reálné nebezpečí, že vzniknou kmeny, které budou resistentní vůči všem dostupným antibiotikům. [66].



Obr. 5 Působení různých vlivů na baktérie E.Coli

Dochází tak k paradoxu, že v nemocnicích se vyskytují ve stále větší míře baktérie se zvýšenou odolností vůči lékům a baktericidním prostředkům. Bylo prokázáno, že

v nemocnicích, kde se v širší míře používá triclosan, dochází k růstu odolnosti řady bakterií také vůči tomuto prostředku [79]. Při chůzi uvolní člověk kolem 5000 baktérií za minutu a jedno kýchnutí může produkovat až 1 milion baktérií. Rozměry prachových částic jsou 0,5 – 500 µm baktérií 0,2 – 2 µm a virů 0,006 – 0,03 µm.

Ve studii Neelyho a Maleye [67] bylo zjištěno, že řada baktérií je schopna přežít na nemocničních textiliích z bavlny (lékařské pláště, ložní prádlo, froté ručníky a župany) po dobu 2-3 týdnů i v nepříznivých podmínkách pro jejich růst. Směs bavlna/polyester měla tuto dobu 1-3 týdny a pro materiály z čistého polyesteru byla tato doba 2 týdny až 3 měsíce. Nejhůře dopadl polypropylén, kde bakterie přežívaly od 8 týdnů až do tří měsíců.

Mikroorganismy mohou přežít na textiliích v nemocničním prostředí více než 90 dní [100, 101]. Bakterie vyměšují v rámci svého metabolismu řadu enzymů, které narušují různé materiály a převádějí je na součást své potravy. Tyto enzymy narušují textilie a vzhledem ke své vysoké toxicitě mohou být zdrojem onemocnění, pokud se např. dostanou do krevního oběhu. Některé bakterie jsou schopné přežití za nevhodných podmínek tím, že vytvoří silně odolné „spóry“. Eukariotní mikroorganismy (více buněčných membrán) jsou podstatně složitější a mají 10^3- 10^4 větší objem než buňky prokaryotní. Patří sem řasy, houby, kvasinky a plísně (viz. tab. 1).

V optimálních podmínkách růstu dochází také ke vzniku biofilmu. Biofilm je matrice složená z mikrobiálních populací, která je přilepená na povrchy a mezipovrchy. Baktérie na povrchu ve větším množství vylučují slizové, lepivé substance, které je poutají k povrchům materiálů. Biofilm je obyčejně tvořen různými druhy baktérií, plísní, řas a organických zbytků. Odstranění biofilmu je komplikovanější, protože jeho struktura brání účinnému působení jak díky obtížné penetraci aktivní látky, tak přednostní oxidaci organických zbytků.

Tabulka 1 Rozměry některých struktur

struktura	průměr [nm]
Bakterie E Coli	2000
Molekula H_2O	0,4
Plasmová membrána	6
Jaterní buňka	20000
Bakteriofág	20
Virus chřipky	100
Iont Ag^+	0,2

2.2 Roztoči

Roztoči (lat. Acari) patří do skupiny pavouků a mají čtyři páry nožiček (viz. obr. 6). Charakteristické je spojení hrudi s dolním tělem. Jejich hlavní potravou jsou části kůže (uvolňované během její regenerace) a lupy. Ideální životní podmínky pro roztoče jsou zejména v postelích a ložním prádle. Roztoči druhu Dermatophagoides vyžadují jako optimální vlhkost 75% RH. Při 50% RH stále přežívá 87% populace a při 30% RH je to 50% populace. Kolem 94% alergiků na domácí prach má pozitivní reakci kůže na extrakt z tohoto druhu roztočů. Obyčejně 0,1 g domácího prachu obsahuje kolem 160 roztočů. Prach obsahuje také zbytky uhynulých roztočů. Největší koncentrace roztočů je v lůžkách a lůžkovinách.

Hlavním problémem pro člověka jsou zbytky roztočů obsahující alergen DER P1, který způsobuje zhruba 50% astmatických potíží. Alergické reakce (astma) mohou být vyvolány samotnými roztoči (170 – 350 µm), jejich výměšky (10-40µm), resp. jejich částmi jejich těl (2-20 µm).



Obr. 6 Roztoč

Vzhledem k tomu že řada běžných baktérií a plísní je součástí potravního řetězce roztočů působí antimikrobiální prostředky i na omezení počtu roztočů. Pro speciální účely (ložní prádlo pro alergické osoby) je možno zamezit pronikání zbytků roztočů omezením pórovitosti textilií (tkaniny s vysokými dostavami). Jeden model umožňující výpočet podílu zbytků roztočů prošlých textilií známého zakrytí je uveden v práci [159].
Kolem 80% všech roztočů v domácnostech pochází z výplně peřin, polštářů a matrací. Prachoví roztoči vyvolávají kožní reakce (dermatitis) a jsou zdrojem řady alergických reakcí (astma). Těmito alergiemi trpí 10-30% lidské populace. Bylo zjištěno, že důležitou součástí stravy roztočů jsou některé baktérie. Jejich odstranění pak zabraňuje přežití roztočů. Produkt Hyfresh (Daiwa) působí jako repelent roztočů. Také textilie impregnované Permethrinem vykazují vysokou účinnost proti působení roztočů.

3. Působení mikroorganismů na člověka

Celá řada baktérií se běžně ukládá a množí na lidském těle a oděvních textiliích. Většina z nich není patogenní a neovlivňuje lidské zdraví. Některé však generují nepříjemný zápach. Existují však také baktérie (Staphylococas anerus, Klebsiella, Escheria Coli), resp. houby (Trichoplyton mentagrophytes), které mohou při přemnožení způsobit kožní potíže, resp. hnisání při styku s poškozenou pokožkou. Některé baktérie jako Tricophyton mentagrophetes, Candida albicans, Penicillinum citrinum a St. Aureus způsobují růst plísní na nohou, alergie a přenos infekcí.
Kůže je největší plocha (1,6-2 m^2) lidského těla v kontaktu s okolím. Má tloušťku kolem 1,5 až 4 mm. Je schopná absorbovat látky rozpustné v tucích ale je nepropustná pro vodu. Na povrchu se vyskytuje pot složený z kyseliny mléčné a močoviny. Na povrchu kůže se vyskytuje také kožní maz obsahující lipidy. Rezidentní baktérie na kůži štěpí tyto látky na volné mastné kyseliny (kyselé prostředí kůže), což má za následek přirozeně bakteriostatický účinek na řadu mikroorganismů. Na povrchu kůže je kožní tuk složený z volných mastných kyselin, vázaných mastných kyselin, triglyceridů a dalších složek (squalen, cholesterol). Povrchová vrstva kůže má pH 4 – 7. Lidský pot má pH 5,5 – 6,7.

Zdravá lidská kůže má pH 5, teplotu pod 37°C a je poměrně suchá. Obsahuje lysozymy. Na suchých místech kůže se vyskytuje kolem 100 bakterií/cm^2 a na vlhké kůži až 10^7 bakterií/cm^2. Na kůži se vyskytují převážně Gram pozitivní koky a tyčinky. Hlavní podíl představují bakterie Stafylococcus Epidermis, které mohou tvořit biofilm. Tyto bakterie mohou být za jistých podmínek patogenní, pokud se dostanou do tělesných tkání např. při operacích.

Lidský pot obsahuje až 99% vody, má pH 3,8 – 6,4 a nepáchne. Nepříjemný zápach způsobují baktérie St.Aureus, Corynebacterium minutissimum a Tripophylic dipthteroids, které rozkládají pot a kožní tuk na řadu látek včetně kyseliny octové propionové a valerové, volných vyšších mastných kyselin, trimetylaminu, amoniaku, merkaptanů a aldehydů. Koncentrace amoniaku 1,5 ppm je úroveň, kdy již člověk cítí nepříjemný zápach.

Z některých tukových žláz se vylučuje také tuk, který tvoří s potem, špínou a prachem emulzi, která přilne k vláknům, obtížně se odstraňuje a slouží jako potrava pro baktérie. Protože je pro růst baktérií optimální neutrální pH dochází v prvních fázích po vyloučení potu a tuku k potlačení jejich množení. Postupně však baktérie tyto látky štěpí, což má za následek zvýšení pH a podporu jejich množení.

Pot a kožní tuk jsou potravou pro bakterie a plísně, ale na druhé straně kyselé pH omezuje jejich životní podmínky. Zdravá kůže je tedy v rovnovážném stavu a nedochází k přemnožení bakterií ani jejich hromadnému úhynu. Narušení této rovnováhy (např. antimikrobiálním prostředkem) může v důsledku způsobit vážné problémy a kožní onemocnění. Z těchto důvodů se nedoporučuje použití antimikrobiálních prostředků pro výrobky, které jsou v dlouhodobém kontaktu s kůží. Zápach by zde měl být indikací nutnosti *výměny textilie resp. jejího vyprání.*

Chemické složení a vlhkost kůže určují jaké bakterie a v jakém množství budou na kůži přítomny. Povrch kůže (epidermis) není pro růst bakterií příliš vhodný, protože je často suchý a má nízké pH. Většina mikrobů je v okolí potních žláz a vlasových kořínků, kde je vlhčí prostředí a jsou přítomny nutriční látky (viz. obr. 7). Jde zejména o moč, aminokyseliny, soli a lipidy vylučované kůží.



Obr. 7 Struktura kůže v okolí vlasového kořínku s viditelnými koky

Mikrobiální flóra na zdravé lidské kůži je popsána v práci [160]. Mikroorganismy jsou integrální součástí kůže lidí. Na čisté kůži je kolem 100 – 1000 mikroorganismů na cm^2, které nezpůsobují problémy ani zdravotní ani se zápachem.

Nejčastěji se na kůži vyskytují Corneybacterium Diptheriae, Staphylococcus Aureus, Micrococcus Luteus, Staphylococcus Epidermis a Pityrosporum Ovale. Často frekventovanou bakterií na povrchu kůže je také Stafylokokus Albus (bílý stafylokok) což je bílá sférická bakterie tvořící shluky. Převažující část jsou aerobní Gram pozitivní kultury (katalaza pozitivní koky). Většina těchto bakterií jsou pro zdravou kůži přínosem, protože zabraňují kolonizaci patogenních bakterií a regulují přítomnost ostatních mikroorganismů. V případě porušení kůže mohou tyto bakterie pronikat přes kůži a způsobit různé nemoci.

Samotná pokožka působí jako antibakteriální bariera. Svrchní vrstva epidermis nazývaná stratum corneum je složena z plochých buněk (corneocyty) vzájemně propojených tak, že tvoří zrohovatělou vrstvu keratinu smíchaného s kožními lipidy. Spojovací materiál (lipidy) a vlastní corneocyty tvoří první ochranné vrstvy kůže (je jich kolem 15 ti). Ze zdravé kůže se uvolňuje 10^7 částic denně, z nichž asi 10% obsahuje životaschopné bakterie. Vrstva kůže „stratum corneum“ se obnovuje přibližně jednou týdně [123]. Většinou v ní přežívají různé kmeny stafylokoků, které jsou odstraněny z povrchu kůže např. běžnými antimikrobiálními prostředky [124]. Počet kolonií (CFU – colony forming units) zbylých po desinfekci rukou je $10^3 – 10^4$, po desinfekci praním 10^5 a po sterilizaci řádově 10^6.

Mastné kyseliny na povrchu kůže mají fungicidní a bakteriocidní účinky. V příznivém prostředí (za vlhka a v přítomnosti nutrientů) přežívají větší kolonie bakterií (kolem 10^5 CFU) 2 krát až 8 krát déle než malé kolonie (kolem 10^2CFU) [140]. Doba přežití se pohybuje v rozmezí 5 – 50 dnů v závislosti na typu materiálů. Také řada nešpinivých úprav zvyšujících hydrofobitu a omezujících zachycování špíny má sekundární antibakteriální účinky. Pronikání nanočástic přes kůži může být buď vlasovými kořínky a potními žlázami nebo přes povrchovou zrohovatělou vrstvu kůže, která není spojitá, ale skládá se z fragmentů se skulinami kolem 50 nm.[89].

Kožní fragmenty mají širokou distribuci charakteristického rozměru s mediánem kolem 20 µm a 10% pod 10 µm. Tyto částice tedy mohou volně procházet i přes husté textilie s velikosti pórů 10 - 15 µm. Hustě dostavené textilie jsou však nepropustné pro corneocyty (keratinizované kožní buňky), které jsou v hydratovaném stavu větší než 30 µm [152].

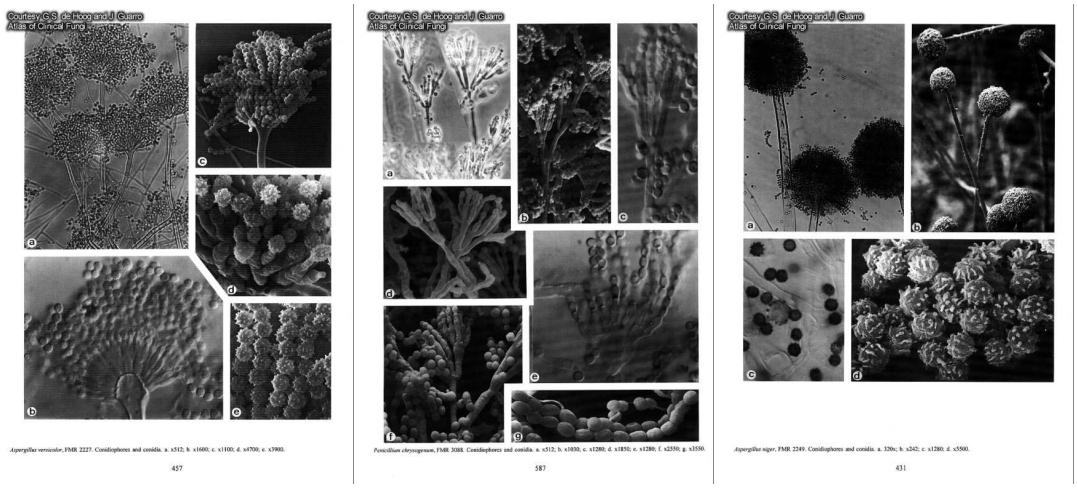
Textilie mohou obecně podráždit kůži také mechanickým způsobem (řada lidí má zvýšenou citlivost na vlnu) nebo působit alergické reakce. Většinou jde o alergické reakce typu IV se zpožděním od 24 do 72 hodin od kontaktu s textilií. Projevující se zčervenáním a vznikem puchýřů doprovázeným zvýšenou svědivostí.

Na oděvních textiliích, které jsou v kontaktu s pokožkou je běžně dostatek vlhkosti a tepla kolem 37^{o}C, což podporuje růst baktérií. Nejvíce náchylné k zápachu je tedy spodní prádlo a ponožky, protože je zde problém s odstraněním vlhkosti odpařováním.

V řadě případů není tedy přítomnost bakterií na závadu. Větší populace stafylokoků však způsobují minimálně nepříjemný zápach zejména ve vlhkém prostředí. V případě patogenních bakterií může dojít i k přenosu resp. šíření infekce.

4. Působení mikroorganismů na textilie

Je známo, že přírodní makromolekulární látky (celulóza a polypeptidy) jsou napadány znehodnocovány mikroorganismy. Také řada syntetických polymerů je za jistých podmínek mikrobiologicky znehodnocována (např. lokálně zabarvena) resp. rozrušována. Většinou dochází k degradaci povrchů, které obsahují často snadno biologicky degradovatelné látky (antistatické prostředky, změkčovadla, tužicí látky atd.). Destrukci polymerních řetězců způsobují metabolity resp. extracelulární enzymy produkované mikroorganismy. Výsledkem je zabarvení, generace zápachu a naleptání povrchu v první fázi a ztráta pevnosti resp. hmotnosti po delším působení. Polymerní materiály jsou napadány především plísněmi třídy Aspergillus (niger, versicolor atd.) Penicillinum a Acidomyces (viz. obr. 8).



a) Aspergillus versicolor b) Penicillum Chrysogenum c) Aspergillus niger

Obr. 8 Představitelé plísní

Bylo zjištěno, že biodegradace je příznivě ovlivněna hydrofilitou polymerů a roste s poklesem molekulové hmotnosti [199]. Biodegradace je ovlivněna také nadmolekulární strukturou vláken. Uspořádanější a krystalické struktury odolávají působení mikroorganismů lépe než neuspořádané amorfní oblasti [200].

Ne vždy je antimikrobiální rozklad nežádoucí. Po skončení životnosti výrobku je naopak výhodné pokud lze provést degradaci přirozeným způsobem. Také v oblasti medicínských textilií (chirurgické šicí nitě, obvazy, náhrady tkání atd.) je často řízená biodegradace vyžadována.

Mikroorganismy mohou tedy porušovat textilie jak degradací, tak změnou odstínu vybarvení a vznikem nepříjemného zápachu. Zápach však způsobují také výměšky lidského těla, kosmetika na textiliích, zbytky potravin a nápojů, resp. špína a prach.

Množství baktérií na textiliích závisí na typu vláken. Množství bakterií St. Aureus na povrchu různých vláken po 24 hodinách při 50% RH a 37°C je uvedno v tab. 2.

Důvodem těchto rozdílů je fakt, že voda je na syntetických materiálech k dispozici po celou dobu. Na Lyocelu dochází k difusi vlhkosti dovnitř a pak zůstává povrch vlákna (relativně hladký) s minimem vlhkosti nepostačující k růstu bakterií. U bavlny je růst způsoben nerovnoměrným povrchem [82].

Tabulka 2 Bakterie St. Aureus na povrchu různých vláken po 24 hod. inkubace [82]

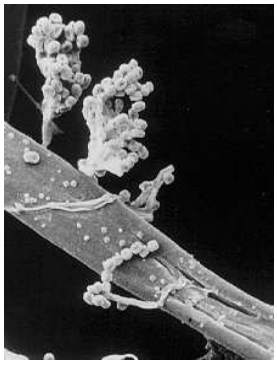
Vlákno	Počet baktérií
Lyocell	$2 . 10^2$
Bavlna	$2 . 10^3$
Polypropylen	$2 . 10^4$
Polyester	$3 . 10^4$
Polyamid	$6 . 10^5$

Po 15 ti násobném praní se u neupravených bavlněných textilií zvyšuje počet bakterií St. Aureus asi o 30% [76]. Počet baktérií na různých textiliích v domácnosti je uveden v tab. 3.
Mikrobiální kultury na textiliích nelze odstranit praním při nižších teplotách (40 - 60^{o}C) a je třeba vyvářka za varu, která není vždy možná.

Tabulka 3 Počet baktérií na různých textiliích v domácnosti

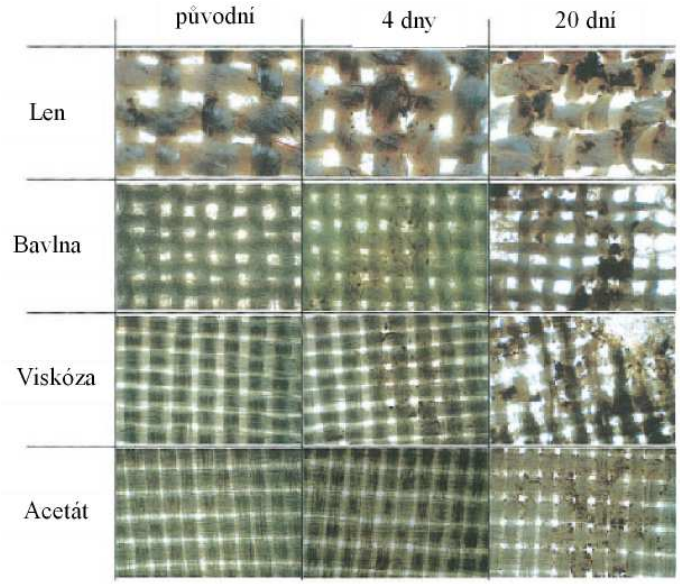
Textilie	Počet baktérií
Koberce	$7,6 . 10^2$
Polštáře	$1,3 . 10^3$
Ručníky	$1,3 . 10^3$
Kalhotky	$5,4 . 10^3$
Ponožky	$4 . 10^5$
Utěrky kuchyňské	$2 . 10^7$

Zápach způsobují odpadní produkty metabolismu bakterií, které jsou nízkomolekulární a těkavé. Vnímatelný zápach způsobuje přibližně $10^4 – 10^5$ bakterií. Některé pachy jsou citlivé na nízké pH kolem 2-3 (acetály).
Celulózové materiály degradují díky enzymatickému působení na vodu a oxid uhličitý. Celulytické plísně jsou aktivní v rozmezí pH 4-6,5 a celulytické baktérie v rozmezí pH 7-9. Jejich působením dochází nejdříve k enzymaticky katalyzovanému porušování éterových můstků mezi glukopyranózovými kruhy v přítomnosti vody. Tak je postupně převáděn nerozpustný polymer na rozpustné cukry, které jsou metabolizovány uvnitř mikrobiálních buněk. Mikroorganismy poškozují bavlnu postupným porušováním primární a sekundární stěny. [75]. Plísně typu „Aspergillus Niger“ a „ Chaetominum Globosum“ rostou zvláště při vyšších vlhkostech, což způsobuje poškození vláken (hnití) a vznik skvrn na textiliích (viz. obr 9) [78].



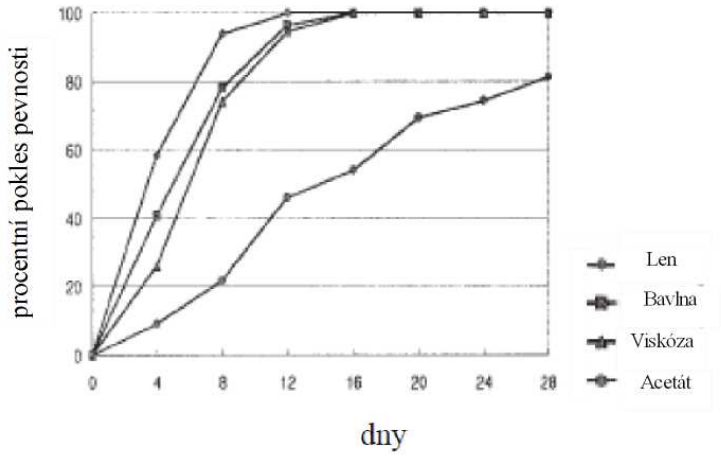
Obr. 9 Plísně na bavlněném vlákně

Pomocí testu AATCC “Soil Burial Method“ 30-1993 (kdy jsou vzorky podrobeny degradaci v půdě po dobu 28 dní) bylo zjištěno, že všechny typy celulózových vláken podléhají biodegradaci. Stav základních celulózových textilií po 4 – 20 dnech v půdě je patrný z obr. 10.



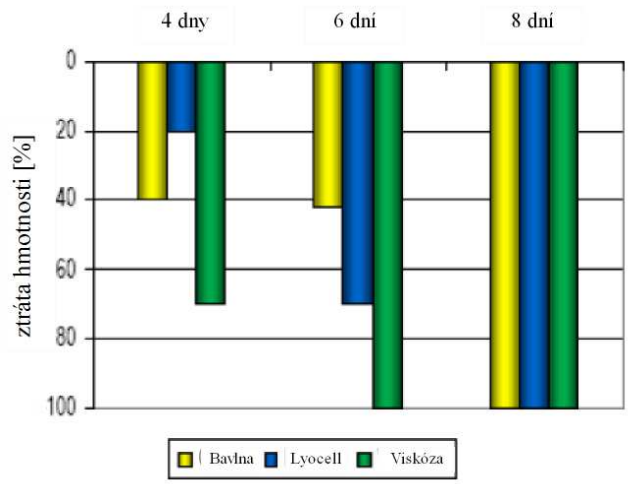
Obr. 10 Stav základních celulózových textilií po 4 – 20 dnech v půdě

Bylo zjištěno, že s biodegradabilitou celulózových vláken nejvíce koreluje jejich navlhavost. [88]. V textilní technologii se prostředky proti hnití přidávají do šlichtovacích lázní. Vliv doby uložení v půdě při teplotě kolem 25°C na relativní pokles pevnosti celulozových vláken v tahu je na obr. 11.



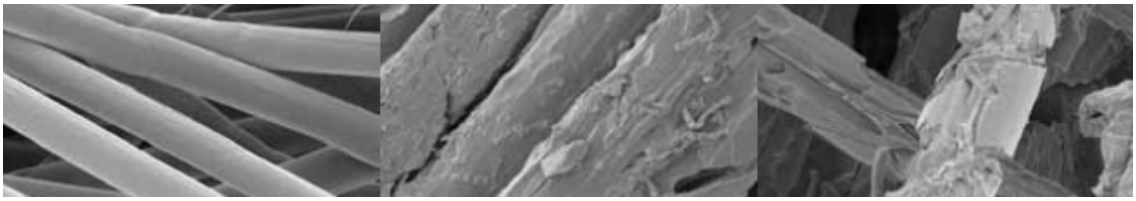
Obr. 11 Vliv doby uložení v půdě při teplotě kolem 25°C na relativní pokles pevnosti v tahu

V kompostu a splašcích degradují celulózové materiály velmi snadno (obr. 12). Po 6 týdnech jsou viskózová vlákna zcela degradována a bavlna je degradována z 80 %. Za stejných podmínek je degradace polyesterových a polypropylenových vláken nepatrná.



Obr. 12 Výsledek degradace celulózových vláken ve splašcích

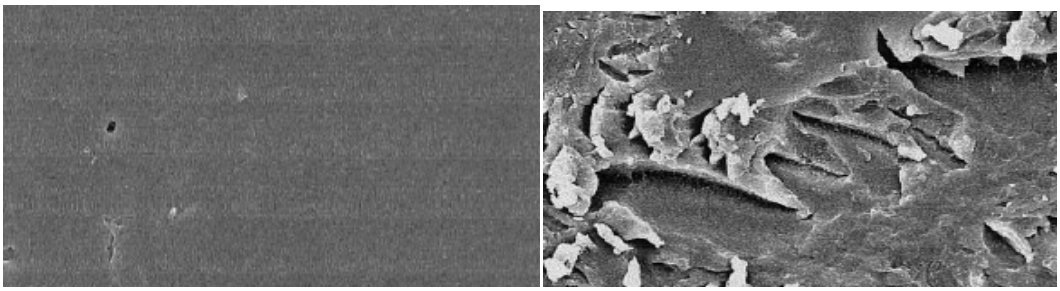
Také degradace celulózových vláken v půdě je dosti výrazná, jak je patrné z obr. 13.



a) původní b) 4 dny v půdě c) 7 dní v půdě

Obr. 13 Struktura Lyocelových vláken při degradaci v půdě.

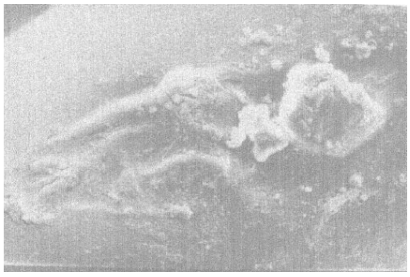
Vlákna z přírodních proteinů odolávají obyčejně plísním podstatně lépe než celulóza. Keratinová vlákna jsou degradována působením proteolytických enzymů (kolagenóza, chymotrypsin) [201]. Podstatně více jsou však degradovány materiály z regenerovaných bílkovin, které mají kratší řetězce a jsou špatně organizované (obr. 14)



a) původní b) degradované

Obr. 14 Struktura folie z regenerovaného přírodního hedvábí po působení proteázy z bakterie S. griseus po 17 dnech.

Syntetická vlákna obecně odolávají plísním a baktériím velmi dobře. Některé bakteriální kmeny mohou využít částí polyamidů s krátkými řetězci jako zdroj uhlíku a dusíku. Jeden kmen corynebacterium aurantiacum snadno rozkládá oligomery polyamidu 6.
Plísně typu Phanerockaete chrysosporium snižují molekulovou hmotnost polyamidu 6 o 50 % po třech měsících působení. [202]. Plísně Bjerkandera adusta jsou schopné zcela rozložit vlákna polyamidu 6 během 40 dní.
Mikroby jsou schopné narušit také povrch polyesterových vláken (viz. obr. 15) [87].



Obr. 15 Mikrobiální degradace polyesterových vláken [87]

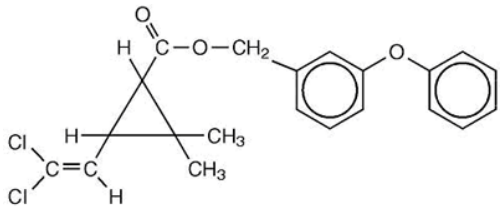
Protiplísňové prostředky jsou obyčejně na bázi organických sloučenin mědi (naftenát mědi).
Speciálně materiály s obsahem vlněných vláken jsou napadány také hmyzem zejména moly (obr. 16).



Obr. 16 Mol šatní: larva, zakuklená larva, dospělý mol

Při teplotách nad 60^{o}C hyne např. hmyz ve všech stádiích života. Již teplota 40^{o}C postačuje k zabití všech vajíček mola šatního (tineola bisselliella) a zabití 80% jeho larev. Podobně působí také nízké teploty. Jako poměrně universální prostředek proti molům a hmyzu se obecně používá především permethrin.
Permethrin (3-fenoxifenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyklopropan karboxylát je biodegradovatelný syntetický pyrethroid s omezenou stálostí v praní. Jde o bezbarvý krystalický prášek s velmi nízkou rozpustností ve vodě (0.2 mg/l při 20^{o}C) a bodem tání 35^{o}C. Působí jako kontaktní i potravní jed. Má nízkou toxicitu vůči živočišným buňkám, ale při kontaktu s kůží resp. při vdechnutí může způsobit alergické reakce. Je účinný vůči

mikroorganismům a hnyzu již ve velmi nízkých koncentracích. Používá se ve formě vodných suspenzí [204]



Permethrin

Dodává se pod názvy Ambush, Pounce, Astro. Vzhledem k toxicitě je klasifikován jako prostředek s omezeným použitím. Permethrin se používá v koncentracích kolem 0,02%.

5. Antimikrobiální působení

Antimikrobiální látky se vyznačují tím, že mají na růst bakterií negativní účinek. Dělí se na mikrobiostatické (biostatické), které zastavují rozmnožování a mikrobiocidní (biocidní), které usmrcují mikroorganismy. Antibakteriální látky jsou:

- bakteriostatické —inhibující růst bakterií, resp. způsobují jejich úhyn v průběhu času;
- baktericidní — více či méně selektivně zabíjející bakterie.

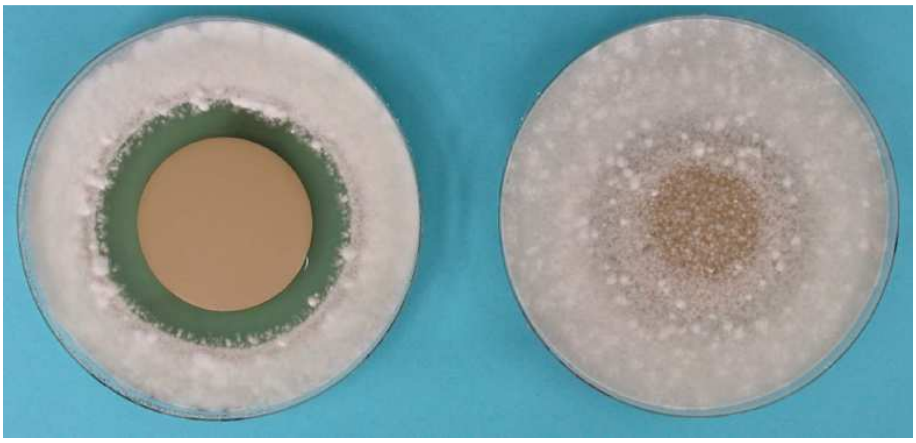
Je zajímavé, že ve velmi nízkých koncentracích má většina antimikrobiálních látek stimulační účinek (podporuje rychlost růstu), protože urychluje metabolismus mikrobů.
Podle mechanismu působení se dělí antimikrobiální látky do těchto skupin [178]:

a) látky poškozující buněčné stěny (některá antibiotika),
b) látky narušující strukturu buněčné (cytoplasmové) membrány (formaldehyd, silná oxidační a redukční činidla, rozpouštědla tuků atp.),
c) látky působící na mikrobní enzymy uvnitř buňky (oxidační činidla, ionty těžkých kovů),
d) látky reagující s DNA (některá antibiotika)

Ve vodném prostředí mohou aktivní substance buď porušovat buněčné stěny (např. oxidací), resp. pronikat buněčnou stěnou k buněčné membráně, resp. dovnitř buňky. Existuje řada přístupů, kdy dochází k usmrcování mikrobů kontaktem, aniž se musí uvolňovat aktivní látka. Příkladem je roubování antimikrobiálních polymerů (např. poly(N alkyl vinylpyridinových solí) [127]. Také povrchový nános obsahující fotokatalitický TiO_2 je vlastně kontaktní likvidace mikrobů, protože světlem indukované hydroxylové radikály mají velmi malou oblast aktivního působení (řádově nm) [128].
Z hlediska působení se antibakteriální látky dělí na:

- postupně rozpustné ve vodě (eluční typ);
- pevně vázané na vlákno (neeluční typ).

Příkladem látek postupně rozpustných ve vodě jsou kovové soli a kovy, kdy je antibakteriální účinek vyvolán kationty kovu. Příkladem pevně vázaných látek jsou kvartérní amoniové soli chitin a chitosan vázané pryskyřicí. U kvartérních amoniových solí a chitinu, resp. chitosanu dochází při kontaktu s mikroorganismy k změně metabolismu enzymů, což má za následek porušení buněčných stěn a destrukci buněk. Vzhledem k pevnému ukotvení na povrchu vláken zde nedochází k pronikání do buněk, takže některé baktérie jsou vůči těmto prostředkům rezistentní.
V případě látek postupně rozpustných ve vodě dochází k pronikání kationů kovů dovnitř buněk a vazbě na –SH skupiny enzymů, což způsobí snížení aktivity a úhyn, resp. potlačení růstu mikroorganismů. Potřebné koncentrace kovových iontů se pohybují kolem miliontin procent (ppm).
Při testování antimikrobiální účinnosti se na Petriho misku obsahující kmen baktérií v živné půdě umístí vzorek. Na vzorku bez antimikrobiální úpravy se projevuje růst mikroorganismů. U elučních prostředků, kde dochází k vymývání aktivní substance se objevuje inhibiční zóna. V čase může dojít k adaptaci mikroorganismu a antimikrobiální aktivita časem klesá. U ne-elučních prostředků nevzniká inhibiční zóna. Příklad 20 mm inhibiční zóny K pneumonie na tkanině obsahující akrylové antibakteriální vlákno Biofresh je patrný z obr. 17.



Obr. 17 Příklad inhibiční zóny na tkanině obsahující akrylové antibakteriální vlákno Biofresh

Antibakteriální resp. protiplísňové úpravy mohou tuhé vyvolat alergické reakce, pokud nejsou textilie dostatečně opláchnuty před prvním použitím [141]. Kontaktními alergeny mohou být také barviva. Výrazné alergenní účinky má např. Disperze Blue 35, 106 a 124.
Aktivační energie tepelné destrukce bakterií je dostatečně vysoká 240 – 400 J/mol, což umožňuje krátkodobou sterilizaci např. potravin bez jejich znehodnocení. I když nedojde k úplné sterilizaci, postačuje i snížení počtu kolonií bakterií a virů k zabránění nákaze, protože řada patogenních baktérií způsobuje nákazu až ve velkých množstvích. Např. k onemocnění způsobenému St.Aureus je třeba přibližně 10^5 baktérií.
Jedním z potenciálně nejhorších problémů budoucnosti je vznikání kmenů baktérií rezistentních nejen vůči antimikrobiálním prostředkům, ale také lékům. Existuje řada doporučení (např. americká lékařská asociace) *omezit používání antimikrobiálních prostředků jen na nezbytné případy*. Řada biocidních látek má totiž toxické a ekotoxické chování, které je potenciálně nebezpečné pro lidské zdraví Je to např. případ organických sloučenin

obsahujících cín, které se akumulují v buňkách a jsou ekotoxické. Některé kvartérní amoniové sloučeniny způsobují alergie a jsou toxické ve vodném prostředí.
Existuje direktiva 98/8/EC z 16. února 1998 týkající se biocidních látek na trhu. Textilie jsou zde v druhé hlavní skupině. Tato direktiva je postupně doplňována seznamy povolených látek. Podle řady předpisů různých zemí se omezuje nebo zabraňuje používání různých produktů s biocidním účinkem. To se týká především látek na bázi chlorovaných fenolů (včetně jejich solí a esterů).

6. Antimikrobiální účinnost

V současnosti existuje celá řada metod pro testování antimikrobiálního účinku. Komplexní testy jsou založeny na simulaci vlivu půdy (soil burial tests). Tyto testy jsou používány pro hodnocení odolnosti vůči hnití (plísním). Bakteriální působení se hodnotí buď kvalitativně (např. AATCC 147-paralel streak) nebo kvantitativně (např. AATCC 100). Jsou definovány i standardní kmeny St.Aureus (AATCC 22925) a E.Coli (AATCC 25922).
V této části jsou uvedeny principy testů, jejichž výsledeky jsou v dalším textu použity pro kvantifikaci antibakteriální účinnosti.
Základní kvantitativní metodou zkoumání antibakteriální účinnosti je AATCC 100. Principem je přidání zadaného množství bakterií (kolem I = 10^5) a sledování jejich počtu po definovaném časovém intervalu (24 hod.) na nezpracovaném vzorku bez antibakteriální látky, (počet mikrobů je $Fu = 10^7 - 10^{9)}$ a na vzorku s antimikrobiální látkou (počet mikrobů je F). K určení vlastností antimikrobiálních látek se používá efektivita působení $E = \log F_u - \log F$. Pokud je E kolem 2, označuje se látka za biostatickou a pro E >3 za biocidní. Celkové procento redukce počtu baktérií se počítá dle vztahu $R = 100 * (F_u - F) / F_u$.
Pro měření intenzity antibakteriální aktivity se často využívá Japonské normy (JIS L1902, 1998). Na referenční vzorek a analyzovaný vzorek se nanese definované množství baktérií. Po 18 hodinách se určí počet baktérií na obou vzorcích (v jednotkách CFU) a rozdíl logaritmů počtu baktérií mezi vzorkem a standardem se bere jako specifická účinnost *SU*. Pro nízkou antibakteriální aktivitu je *SU* = 0+0,5 pro významnou účinnost je *SU* > 1 ± 0,5 a pro silnou účinnost je *SU* > 3 ± 0,5. Je patrné, že *E* a *SU* se liší jen díky jiné době působení baktérií.
Norma AATCC147 je semikvantitativní. Zvolený mikroorganismus se nanese na živnou půdu (agar) a navrch se přiloží testovaný vzorek. Po zvolené době (24 – 48 hod) se sleduje přítomnost bakterií na vzorku a v jejím okolí. Pro prostředky elučního typu vzniká v okolí tzv. „halo“ bez bakterií (viz obr. 18).



a) b) c)

Obr. 18 Výsledky testu AATCC147 a) neupravený, b) prostředek elučního typu (halo efekt), c) prostředek ne-elučního typu

7. Antimikrobiální prostředky

Řada antimikrobiálních prostředků užívaná v textilu jsou známé látky rozšířené v oblasti kosmetiky a potravinářství. To je jistou výhodou při získávání hygienických a ekologických certifikátů. Další výhodou je potřeba velmi nízkých koncentrací (max. kolem 2-5%) zejména u organických sloučenin. V případě, že se používá antimikrobiálních přísad do polymerů, je požadavkem:

- velmi nízká rozpustnost ve vodě, alkáliích a kyselinách,
- chemická odolnost vůči kyselinám, alkáliím, oxidačním látkám a případně UV, resp. světelnému záření,
- postačující tepelná stabilita.

Dále je požadováno, aby přísady negativně neovlivňovaly proces přípravy vláken (zvlákňování) ani vlastnosti výsledných vláken (zejména mechanické). Přísady elučního typu musí mít schopnost migrace na povrch vláken. Při výběru vhodné antimikrobiální přísady pro syntetická vlákna se požaduje velikost částic pod 2 µm, stabilita a netěkavost do 300^{o}C, schopnost rovnoměrné dispergace a kompatibilita s vláknotvorným polymerem. Používá se běžně ultrajemných prášků (typický rozměr pod 1 µm) a nano prášků (typický rozměr pod 0,1 µm). Cena nano prášku je zhruba 1,3 x větší než cena ultrajemných prášků. Pomocí mechanického zjemňování lze dospět k jemnostem 0,7 – 1 µm.
Nano prášky se připravují chemickou cestou. Počet nano částic při stejném celkovém objemu (hmotnosti) je podstatně vyšší, dochází ke snížení velikosti volných objemů a tím i k větší pravděpodobnosti kontaktů s mikroorganismy. Další výhodou nanočástic je kompatibilita rozměrů s rozměry polymerních řetězců což se projeví na zlepšení interakcí a zvýšení počtu vzájemných vazeb.
Je výhodné, pokud antimikrobiální prostředky působí kombinovaně, tj. ovlivňují různé funkce bakterií a jejich buněk. Tak lze omezit možnost vzniku resistentních kmenů baktérií.
Často používané typy anorganických antimikrobiálních látek využívají stříbro. Jeho nevýhodou je to, že je aktivní pouze vůči omezenému počtu baktérií, ztrácí oxidací (např. po praní) svojí účinnost a je poměrně drahé.
Antibakteriální prostředky na bázi mědi jsou účinné pro široké spektrum baktérií, plísní, virů a roztočů. Jsou podstatně stabilnější vůči oxidaci při praní a cenově podstatně výhodnější. Cupron Inc. patentovala technologii antimikrobiální úpravy založené na mědi, resp. oxidu měďnatém CuO, který lze použít jako přísadu do polymerních tavenin a roztoků nebo přídavek do zušlechťovacích lázní [20]. Již po 2 hodinách dochází u materiálů obsahujících CuO k redukci bakterií E Coli o 99,9%. Také antivirální aktivita je výborná. Směsové tkaniny, kde je minimálně 20% vláken obsahujících Cupron zabíjejí roztoče (50% roztočů zahyne do 12 dnů). Ionty Cu^{2+} mají také příznivý účinek na hojení ran. Toho se využívá např. u ponožek vhodných pro diabetiky, kde stačí 10% vláken obsahujících Cupron pro hojení chronických zranění. Měď má obecně nízké riziko škodlivého účinku na kůži [21]. Textilie na bázi Cupronu prošly úspěšně jak testem na Guinejských prasatech, (test alergie chemických produktů), tak i testem na králicích (ISO-10993-10). Výhodou Cupronu je to, že ho lze pro

jeho všestranné antibakteriální, antifungální a aracidální a spojení se zlepšením hojivosti ran použít od ložního prádla, přes ponožky a oděvní textile až ke speciálním technickým textiliím a textiliím pro vojáky [22]. Přehled studií popisujících účinky mědi při hojení ran je uveden na webové adrese [23].

Komerční prostředky pro antimikrobiální úpravu vláken jsou např. Easy, Easof a Unifresher (Unitika), Biosil B89 (Toyobo), Biochiton (Asahi Chem.), Bio-Pruf (Morton), Vantocil IB (Zeneca), Acticide (Thor), Kathon (Rohm et Haas), Preventol (Bayer), Sanigard (Sandoz). Přehled vybraných prostředků a výrobců je uveden v tab. 4.

Tabulka 4 Prostředky pro antimikrobiální úpravy

Produkt	**Země**	**Výrobce**
Actifresh® T 20-10	CH	Sanitized AG, Burgdorf
ACTIGARD AM 21-16	CH	Sanitized AG, Burgdorf
ACTIGARD®AM 23-13	CH	Sanitized AG, Burgdorf
AEM 5772 (Aegis Microbe Shield)	B	Devan Chemicals NV, Ronse-Renaix
Antimicrobial AlphaSan RC 2000	USA	Miliken Chemical, Spartanburg
Antimicrobial AlphaSan RC 5000	USA	Miliken Chemical, Spartanburg
APPEARTEX 100	S	Appeartex AB, Goteborg
Ciba®MITIN®FF (HC, FL)	CH	Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel
Ciba®TINOSAN®AM 110	CH	Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel
Ciba®TINOSAN®AM 110 NEW	CH	Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel
CIBATEX®AM-XD	CH	Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel
Coopex 50 N	F	Vikem-Kwizda,Marly le Roi
Eulan SPA 01	D	Bayer Chemicals AG, Leverkusen
Guacil TX	ROK	SK Chemicals Co., Ltd, Seoul
HEALTHGUARD™PLB	AU	Global Speciality Chemicals, Campbellfield
Microban Liq. Formula. USA 9200-200	USA	Microban Products Co., Huntersville
MICROSTOP®PROFYL OK 28	F	Breyner, Traitements bio-actives pour Textiles, Vienne
Reputex™ 20GB	GB	Arch UK Biocides Ltd, Castleford
SANITIZED®T96-20	CH	Sanitized AG, Burgdorf
SANITIZED®T96-21	CH	Sanitized AG, Burgdorf
SANITIZED®T99-19	CH	Sanitized AG, Burgdorf
SANITIZED®TH 22-27	CH	Sanitized AG, Burgdorf
SANITIZED®TPL 20-02	CH	Sanitized AG, Burdorf
SARPU	D	DKSH GmbH, Hamburg
THEA-FLAN (30A, 30E)	J	ITO EN, LTD, Sizuoka-ken
Troysan Polyphase P-100	NL	Troy Chemical Company BV,Maasluis
ULTRA-FRESH NM 100	CAN	Thomson Research Associates, Toronto
ULTRA-Fresh NM-V2	CAN	Thomson Research Associates, Toronto

Triclosan (Ciba-Geigy) se používá jako přísada (aditivum) při přípravě řady vláken s antibakteriálními účinky. Jsou to vlákna acetátová (Silfresh, Microsafe) akrylová (Amicor AB, Amicor Plus, Creslan, Cystar AF) polypropylénová (Salus) a PVC (Rhovyl AS).
Firmy Hoechst a Novaceta vyvinuly acetátová antibakteriální vlákna Microsafe a Silfresh obsahující přísadu Microban. Microban odpovídá podstatě produktu Irgasan DP 300 (Ciba Geigy) na bázi triclosanu. Firma Hoechst uvádí, že tato přísada se používá v koncentracích 2.000 – 20.000 ppm (0,2-2%). Pro G+ bakterie stačí koncentrace 300 ppm pro G– je to 750 – 1000 ppm a pro další mikrobiální druhy (roztoče) 3000 – 5000 ppm.
Microban technologie využívá jako aktivní složku organickou látku na bázi derivátu chlorofenolu (stejné kategorie jako triclosan). Aktivní látka Ster-Zac je pravděpodobně hexachlorofen.
Anorganické přísady AlphaSan jsou bílé prášky velikosti 1,3 μm stabilní i při teplotách nad 800°C. Produkt RC 2000 obsahuje 10% stříbra, produkt RC 5000 obsahuje 3,8% stříbra a produkt RC 7000 obsahuje 3,1% stříbra a 69% kysličníku zinečnatého.
Fungicidním aditivem je TOLNAFTAT (Amicor Plus), který je také acaricidní. Sanitized AG vyrábí přísadu Sanitized TPL 89-07, které se přímo přidává do zvlákňovacího roztoku při výrobě viskózy.
Firma Milliken Co. používá antimikrobiální prostředek AlphaSan, který je stejně účinný jako zeolity s obsahem stříbra ale na rozdíl od nich nemá tendenci k zabarvování vláken [46].
Ciba Speciality Chemicals dodává na trh antimikrobiální prostředky Irgaguard B5000 pro polypropylén a Irgaguard B7000 pro polypropylén, polyamid a polyester. Tyto prostředky jsou aktivní vůči plísním a houbám a Gram negativním i Gram pozitivním baktériím. Irgaguard B5000 je zeolit obsahující stříbro a zinek. Irgaguard B7000 je práškové porézní sklo obsahující stříbro.
Prostředek CAVINON (Toagosei Co.) je směs organických látek obsahující isothiazolin. Tento prostředek v koncentraci 0,25 – 0,75% postačuje pro přípravu antimikrobiálních polypropylénových, polyamidových a nejlépe polyesterových vláken [50] .
AgION je prostředek obsahující stříbro vázané na keramické částice Alphasan je iontově výměnná keramika na bázi zirkonium fosfátu obsahující stříbro. Imbue je antimikrobiální vlákno obsahující speciální přísadu na bázi keramiky s vázaným stříbrem. Sanitized silver je přísada obsahující jako aktivní látku stříbro (vázané na speciální transparentní sklo). Sanitized používá také pyriotin zinek.
Mezi nejvíce známá antimikrobiální aditiva v Evropě patří Sanitized a Actigard (Clariant) a Tinosan (Ciba). Sanitized T99-19 je přísada na bázi silyl kvartérních amoniových sloučenin.
Antimikrobiální prostředky využívající Triclosanu jsou Irgaguard (Ciba), Sanitized (Clariant), Ultra Fresh (Thomson Res.), Biofresh (Sterling Fibers), Fortel a Bactishield (Wellman).
Antimikrobiální vlákna využívající komplexů stříbra jsou např. AgION (Agion Tech) a Fossfibre (Foss Man), kde je aktivní látkou komplex Ag a zeolitu. Vlákno X-static (Noble Fiber) obsahuje čisté stříbro.
Reputex 20 (Purista Avecia Ltd) je polymerní biguanid. AEGIS microbe shield (Aegis) je založen na silyl kvartérních amoniových sloučeninách, stejně jako Bioshield (Bioshield Technol). Hallosource N (Halosource) využívá N-halaminů. Lipoproteiny a negativně nabité buněčné membrány jsou přitahovány k pozitivně nabitému antimikrobiálnímu prostředku a mikroorganismus je rozrušen.

Přehled vybraných výrobců antimikrobiálních prostředků a vláken je uveden v tab. 5.

Tabulka 5 Přehled vybraných výrobců antimikrobiálních prostředků a vláken

Název	**Firma**	**Webová adresa**
A.M.Y	Unifi	www.unifi-inc.com/products(amy/defaultaspx
AgION	AgionTech	www.agion-tech.com(about.html
AlphaSan	Miliken	(obsahuje zirkonium fosfátovou keramiku a.Ag)
Biofresh	Sterling	www.fabriclink.com(pk(Biofresh(home.html
BioShield	Nova Biogenetic	www.novabiogenetics.cm(antimicrobial.html
Delcron	Hydropur (DAK)	www.dakamericas.com/fibers/hydropur.htm
Jde o polyesterové vlákno s hydrofilní úpravou Hydrotec a antimikrobiálním prostředkem Alpha San (Miliken)		
Fosshield	(Foss)	www.fossmgf.com/fossbrield.htm
Freshguard	(Optimer)	www.optimer.com/opfpod.htm
Imbue	(KoSa)	www.kosa.com/textfila/imbul.htm
Innova	(Amer.Fibers)	www.fabriclink.com/pk/Innova/home.htm
Innova AMP	(Amer.Fibers)	www.fabriclink.com/pk(InnovaAMP/home.htm
Merryl Skinlife	(Nylstar)	www.nylstar.com/all/products/produ-skin.thm
Microban	(Microban)	www.microban.com/mericas
Microsafe	(Celanese)	www.fabriclink.com/pk/microsafe
MO-X	(Nan Ya)	antimikrobiální PES vlákno(anorganické částice)
Sanitized	(Sanitized)	www.sanitized.com(html/trademarks/sam.brand.html
SteriPur AM	(DAK)	www.dakamericas.com/fibers/steripuram.htm
antimikrobiální PES s Alpha San přísadou		
Trevira CS Bioactive	(Trevira)	www.treviracs.com/englisch/news/press20.asp
X static	(ACOR)	www.acor.comIX-static.htm

V poslední době dodává řada specializovaných firem antimikrobiální prostředky různého typu pod stejným jménem, liší se však výrazně složením aktivní substance (odlišnosti jsou vyjádřeny různým číslem). Příkladem je firma Ciba Speciality Chemical, která dodává např. Irgaguard B110, B1325 jako široce spektrální antibakteriální prostředky (účinná látka 2,4,4' trichloro-2' hydroxyl-difenyl éter). Irgaguard B5000 je antimikrobiální a protiplísňový prostředek (účinná látka je anorganický zeolit stříbra). Složení řady prostředků je běžně neuváděno. Pokud jde o renomované firmy, je možné informace o složení získat na webové stránce http://infochems.com/chemdb

Firma Ciba dodává řadu antistatických prostředků vhodných pro polypropylénová vlákna pod názvem Irgastat P16–P20. Jde o polymerní systém založený na blokovém kopolymeru polyamid/polyéter.

Pro řízené dodávání aktivních látek je možné použít také mikrokapsule, kde je aktivní látka obklopena ochrannou vrstvou (barierou) řídící rychlost jejího pronikání do okolí. Pro výrobu mikrokapsulí se většinou používají techniky odpařování rozpouštědla, srážecí polymerizace suspenzního zesítění a fázové separace (koacervace).

Další možností je využití cyklických molekul (dextriny), kde je aktivní látka zachycena v dutinách hydrofobní povahy. Někdy se také používají mikrokuličky, kde je aktivní látka dispergována ve vhodně zvoleném polymerním nosiči.
Koncentrace většiny antimikrobiálních látek na textiliích se pohybuje od 0,2 do 1,5%.

8. Typy antimikrobiálních prostředků

Antimikrobiální prostředky se obecně dělí podle působení na konkrétní skupinu mikrobů vždy do dvou kategorií. Baktericidní prostředky způsobují destrukci baktérií a bakteriostatické prostředky zabraňují růstu bakterií. Podobně prostředky ovlivňující růst hub se dělí na fungicidní a fungistatické, prostředky ovlivňující růst řas jsou algicidní, resp. algistatické. Prostředky účinné proti roztočům jsou acaricidní resp. acaristatické. Germicidní prostředky způsobují destrukci speciálních baktérií a plísní vznikajících vlivem vyšších vlhkostí a teplot při skladování textilií.

Základní požadavky na antibakteriální textilie jsou:

- zabránění přenosu nákazy patogenními mikroorganismy,
- kompatibilita s kůží (kožními buňkami) a kožními mikroorganismy,
- omezení mikrobiálního zamoření,
- zastavení mikrobiálního metabolismu z důvodů zamezení vzniku zápachu,
- ochrana textilií vůči vzniku skvrn (zašpinění), změny odstínu a zhoršení užitných vlastností.

Ideálním požadavkem je ještě odstranění buněčných stěn mikroorganismů a případně toxických produktů jejich rozkladu. Výhodná je selektivita pouze vůči patogenním mikroorganismům resp. organismům škodlivým. S ohledem na použití textilií a jejich výrobu se ještě požaduje:

- stálost v praní, suchém čištění a žehlení,
- stálosti v povětrnosti a na světle,
- stálost při skladování (běžně se vůbec nesleduje),
- snadnost použití, resp. aplikace (úpravy),
- neovlivňování vlastností textilií (odstín, mechanické vlastnosti, sorpční vlastnosti),
- kompatibilita s různými typy konečných úprav,
- odolnost vůči tělním tekutinám,
- odolnost vůči sterilizaci,
- soulad s požadavky na hygienickou nezávadnost (ideální je, pokud jsou již antimikrobiální prostředky na seznamu hygienicky nezávadných látek).

Z hlediska použití antimikrobiálních prostředků lze uvažovat dvě skupiny:

- Prostředek byl dodán do vlákna a zpracovatel používá již vhodně upravená vlákna buď samostatně nebo (ekonomicky výhodnější) ve směsích s klasickými vlákny. S ohledem na textilní zpracování je výhodné pokud je ve směsi co nejméně antimikrobiálních vláken, která zajišťují potřebný účinek,

- Antimikrobiální prostředek je součástí zušlechťování (konečné úpravy). buď jako samostatná úprava nebo součást standardní konečné úpravy (nemačkavá, nehořlavá), případně se dodává do barvicí lázně.

Z hlediska upevnění antimikrobiálního prostředku na vlákna existuje celá řada možností. Základní jsou:

- použití speciálních polymerů, kopolymerů nebo modifikačních složek,
- míšení polymerních tavenin nebo roztoků speciálních a běžných vláknotvorných polymerů,
- hybridní zvlákňování, kde aktivní polymerní složka, resp. složka s antimikrobiálním prostředkem tvoří vnější vrstvu (plášť) a klasický vláknotvorný polymer tvoří jádro,
- přídavek aktivní substance jako přísady do polymerní taveniny (roztoku) před zvlákňováním, místo přísady lze použít také kapsule obsahující aktivní látku uvnitř,
- příprava vláken obsahujících místa, na která se následně váže aktivní prostředek,
- přídavek aktivní substance do srážecí lázně při zvlákňování za mokra,
- vazba aktivního prostředku na hotová vlákna technikami barvení a tisku (vytahování z lázně, termozolace, sítotisk),
- upevnění aktivního prostředku na povrch vláken pomocí pryskyřičných úprav (nánosování zátěry),
- fixace aktivního prostředku na povrch vlákna pomocí funkcionálních úprav (dextriny, sol-gel postupy),
- fixace aktivního prostředku na povrch hotových vláken pomocí roubování a povrchové kopolymerace.

Účelem je, aby antimikrobiální prostředek elučního typu byl k dispozici na povrchu vláken přes mechanismus difuze (tepelně aktivovaný transport, kinetika prvního řádu) nebo pouze vyluhováním /vymýváním (tepelně neaktivovaný transport, kinetika nultého řádu).
Pro prostředky neelučního typu, resp. fotokatalyzátory musí být aktivní prostředek v kontaktu s mikrobiálními organismy.
U elučních prostředků závisí efekt, resp. rychlost difuse nebo vyluhování na vazbě aktivních iontů, případně na permeabilitě kapsulí. V některých případech je difuze možná jen v přítomnosti vlhkosti a některých iontů (Na^+). U fotokatalytických prostředků je potřebné osvětlení obsahující UV záření (s vlnovou délkou pod 400 µm).
Pro oděvní textilie, kde je hlavním účelem odstranění zápachu se používá pojem hygienické textilie. Z hlediska působení lze dělit antimikrobiální prostředky na:

- Vyčerpávající se v čase (většinou elučního typu). Zde se antibakteriální efekt ztrácí v závislosti na čase. Je výhodné, pokud lze u těchto prostředků provést „oživení“ efektu při praní, resp. čištění (např. N-halaminy).
- Nevyčerpávající se v čase (většinou ne-elučního typu). Zde se antibakteriální efekt ztrácí v čase díky tomu, že mrtvé bakterie, resp. zbytky buněčných stěn mechanicky omezí působení aktivní látky. Praním se tyto zbytky odstraní a textilii lze znovu

použít. U prostředků fungujících na principu fotokatalýzy se mrtvé bakterie a zbytky buněčných stěn automaticky zničí.

S ohledem na působení se antimikrobiální textilie dělí do dvou skupin:

a) pasivní, které neobsahují aktivní substance. Vhodnou strukturou povrchu (lotosový efekt) a výběrem vláken jsou znesnadněny podmínky růstu a života baktérií. Vlivem „lotosového efektu“ se bakterie špatně udržují na povrchu textilií a obtížně tvoří kolonie. Relativně hladká vlákna, která rychle odvádí povrchovou vlhkost a tím vlastně odvodňují prostředí obsazené mikroorganismy.
b) aktivní, což je případ antimikrobiálních prostředků působících na povrchu buňky nebo pronikajících dovnitř. Obyčejně dochází k narušení buněčných stěn, metabolismu nebo DNA.

S ohledem na oblast použití antimikrobiálních prostředků se obyčejně provádí dělení na:

a) hygienické textilie a úpravy, které zabraňují přenosu a šíření patogenních (způsobujících nemoci) baktérií,
b) deodorační textilie a úpravy, které zabraňují zápachu v důsledku mikrobiální degradace,
c) úpravy zabraňující degradaci a rozkladu vláken vlivem mikrobů.

Podle typu vazby aktivní látky na substrát se antimikrobiální efekty dělí na permanentní a omezeně stálé vůči údržbě (praní, čištění).
Hofer [55] se zamýšlí nad potřebami a omezením antimikrobiálních textilií. Prostředky pro antibakteriální textilie nesmí být toxické, dráždivé, alergické, mutagenní ani rakovinotvorné. Dále nesmí pronikat kůží, ani negativně ovlivňovat normální kožní flóru. Nesmí být nebezpečné pro životní prostředí, ani tvořit toxické látky při běžných operacích údržby a ozářením slunečním světlem, resp. UV zdroji.
Ochrana proti biologickému napadení se dá rozdělit do tří skupin:

a) ochrana uživatele textilu proti mikroorganismům z estetického hlediska (potlačení zápachu způsobeného baktériemi), hygienického hlediska (potlačení kožních onemocnění způsobených zejména plísněmi) a medicínského hlediska (ochrana proti patogenním a parazitním mikroorganismům zejména v nemocnicích a veřejných prostorách),
b) ochrana textilie proti biologické degradaci způsobené zejména plísněmi a hnilobu produkujícími houbami,
c) ochrana uživatele a případně textilie proti hmyzu a drobným škůdcům.

Existují tři základní mechanismy, kterými chrání antimikrobiální prostředky textilie a jejich nositele:

a) řízené uvolňování aktivní substance bez regenerace aktivní látky,

b) řízené uvolňování aktivní substance s regenerací aktivní látky,
c) barierová nebo blokující funkce aktivní látky.

Příkladem řízeného uvolňování bez regenerace je např. vlákno Letilan. Jde o polyvinylalkokolové vlákno (PVA), které je převedeno na acetál reakcí s 5-nitrofurylakroleinem v přítomnosti kyselin jako katalyzátorů. Antimikrobiální aktivita je způsobena postupným uvolňováním aktivního nitrofurylakroleinu v přítomnosti vlhkosti. Jiným příkladem řízeného uvolňování je proces Permox, kdy dochází k postupnému uvolňování zinku a peroxidu. Efektivnost procesu řízeného uvolňování závisí na rozdělování koeficientu aktivní substance, povrchové absorpci, tlaku par a rozpustnosti ve vodě.
Příkladem řízeného uvolňování s regenerací jsou halaminy, kdy se regenerace aktivní látky provádí např. přídavkem bělících prostředků chlornanového typu do pracích lázní. Do této skupiny lze zařadit také případy, kdy vznikají aktivní látky z vlhkosti a vzdušného kyslíku fotooxidací po ozáření v UV oblasti.
Mezi řízeným uvolňováním a regenerací aktivní látky leží postupy mikro-zapouzdřování, kdy aktivní látka v mikrokapsulích difunduje k povrchu textile, kde je uvolňována buď v důsledku přítomnosti vlhkosti, nebo vlivem degradace zářením.
Barierové a blokující funkce se realizují buď pomocí inertního filmu, který je nepropustný pro bakterie nebo pomocí vrstvy, která likviduje bakterie přímým kontaktem.
Vytvoření inertní vrstvy nepropustné pro bakterie vyžaduje obyčejně větší nános než aktivní vrstvy likvidující bakterie. Příkladem aktivní vrstvy likvidující bakterie je organokřemičitý polymer obsahující kvartérní amoniové soli. Hydrolýzou a kondenzací 3-(trimetoxyl silyl) propyldimetyloktadecil amonium chloridu na povrchu textilie obsahující reaktivní skupiny (OH) vzniká polysiloxan. Tato technologie má řadu praktických nevýhod spojených s uvolňováním metanolu a nekompatibilitou alkoxisilanů s vodními emulsemi používanými při zušlechťování atd. [153].
Mezi známé antimikrobiální prostředky patří řada látek, z nichž pouze některé se hodí pro antibakteriální textilie. V řadě případů lze tyto látky přidávat jako aditiva do polymerních tavenin před zvlákňováním. Lze je aplikovat také ve fázi zušlechťování. Základní skupiny antimikrobiálních prostředků jsou:

Koagulanty, zejména alkoholy způsobují nevratnou denaturaci proteinů. Vysoce reaktivní látky jako jsou halogeny, peroxidy a isothiazony obsahují volné elektrony. Reagují se všemi organickými strukturami a způsobují oxidaci thiolů (SH) v aminokyselinách. I v nízkých koncentracích jsou nebezpečné, protože podporují mutace a dimerizace.
Oxidační prostředky jako jsou aldehydy, halogeny a chemické bojové látky na jejich základě napadají buněčnou membránu, vstupují do cytoplasmy a působí na enzymy v mikroorganismech. Tyto soli se vážou na syntetická vlákna např. přes propojení s molekulami barviv. Na přírodních vláknech lze docílit přímé trvanlivé vazby. Např. glyoxal, který se používá jako zesíťovací prostředek při nemačkavých úpravách, má výrazné baktericidní účinky v koncentracích 1-2 %. V práci [11] bylo zjištěno, že bavlna upravená glyoxalem má výrazně lepší antibakteriální vlastnosti než bavlna upravená chitosanem. Problémem je nízká účinnost pro některé gram negativní bakterie a viry.

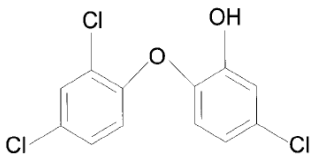
Polykationické absorbenty jsou representovány kvartérními amoniovými solemi, biguanidy, aminy a glukoprotaminy. Vážou se na buněčné membrány a porušují lipopolysacharidické struktury, což má za následek praskání buněčných stěn. Ukazuje se, že pro docílení antibakteriální účinnosti je třeba vázat na povrch vláken hydrofobní polykationty. Pro krátké řetězce je obtížné (ne-li ne možné) proniknout přes stěnu baktérií. Minimální délka polymerních řetězců vyjádřená průměrnou molekulovou hmotností se pohybuje kolem několika tisíc.
Kovy a komplexy kovů obsahujících stříbro, měď, zinek, kysličníky, sulfidy kovů, keramiku s obsahem kovů, kadmium a rtuť způsobují inhibici aktivních enzymových center a tím zabraňují metabolismu.
Antibiotika jako jsou tetracyklin, gentamicin sulfát a garamycin mohou působit na baktérie celou řadou mechanismů.
Izothiazolinony jsou stabilní v širokém rozmezí pH a působí zejména jako antibakteriální prostředky.
Pyrethroidy působí při pH 6 – 8 a mají výrazný účinek vůči plísním. Přírodní pyrethroidy se získávají extrakcí z květů chrysantém (chrysanthemum cinerariifolium). Představitelem syntetických pyrethroidů je pyrothrin.
Aldehydy (Glutaraldehyd) CHO - $(CH_2)_3$- CHO působí nejlépe v kyselém prostředí a rychlost likvidace mikrobů je vysoká.
Látky generující formaldehyd působí nejlépe v alkalické oblasti a likvidace mikrobů je rychlá.
Halogenorganické sloučeniny působí nejlépe v rozmezí pH 4 – 8. Likvidace mikrobů je rychlá, ale jejich dlouhodobý účinek je omezený. Účinky závisejí na pH. Mezi nejvíce populární antimikrobiální prostředky patří difenylétery zejména Triclosan, které se používají do mýdel, zubních past, deodoračních ústních vod a různých krémů na kůži již řadu let. Triclosan je velmi málo rozpustný ve vodě a jeho molekuly postupně difundují na povrch vlákna, kde tvoří inbiční okolí.

Antimikrobiální prostředky elučního typu fungují na bázi řízeného uvolňování aktivní substance. K jejich deaktivaci dochází v důsledku vyčerpávání aktivní substance. Vzhledem k jejich uvolňování do okolí (ať již ve vzduchu nebo v přítomnosti vlhkosti) mohou ničit flóru na zdravé lidské kůži a činit potíže při biologickém (enzymatickém) zpracování textilií, resp. při biologickém čištění odpadních vod. Antimikrobiální prostředky neelučního typu jsou pevně vázány na vláknech a působí v přímém kontaktu s baktériemi. K jejich deaktivaci dochází buď mechanickým ucpáním aktivních míst, nebo oděrem povrchu textilie.
Mezi v minulosti používané patří nízkomolekulární organické antimikrobiální prostředky jako je tributyl oxid cínu $(CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_3\text{-Sn-O-Sn-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3)_3$ a dichlorofen resp. 3-iodopropynylbutyl karbamát. Tyto prostředky jsou poměrně účinné, ale s ohledem na jejich omezenou stálost na textiliích a negativní působení na životní prostředí se používají jen velmi omezeně. Použití nízkomolekulárních kvarterních amoniových solí pro textilní účely omezuje jejich vysoká rozpustnost ve vodě.
Silně účinných biocidním prostředkem je formaldehyd, který se uvolňuje z klasických pryskyřičných úprav (nemačkavé). Jeho použití je však prakticky znemožněno předpisy

většiny zemí definujících jeho přípustné množství, resp. zakazujících jeho přítomnost na některých typech oděvního textilu (kojenecké zboží).
Velmi často se jako antibakteriální prostředek používá 2,4,4 trichloro 2- hydroxydifenyléter označovaný jako „triclosan“. Triclosan má obecně nízkou účinnost proti houbám a plísním.
Pro antimikrobiální modifikaci vláken se dá jednoduše použít např. přídavek 0,5 – 2% organických nitrosloučenin. Řada polymerů se dá ve fázi před zvlákňováním modifikovat substancemi obsahujícími karboxylové nebo sulfoskupiny (např. modifikované polyestery [158]). Po zvláknění lze pak na tyto skupiny vázat kationtové antimikrobiální prostředky iontovými vazbami.
Populární přísada, neelučního typu je oktadecylaminodimethyltrimetoxysilylpropylamonium chlorid. Tento prostředek se nanáší na vlákna buď vytahováním z lázně nebo pomocí klocovacích zařízení. Po zasušení následuje kondenzace pro vytvoření siloxanového polymeru na povrchu vláken.
Jiným často používaným prostředkem tohoto typu je polyhexametylénbiguanid, který se aplikuje stejně jako sylylové prostředky.
Je popsán také způsob tvorby chloraminů na celulózovém vlákně. Nejdříve se na OH skupiny celulózy váže kovalentně metylol 5,5 dimetydiantoin, který po zpracování chlornanem přechází na chloramin. Problém při použití antimikrobiální úpravy tohoto typu je nebezpečí žloutnutí při žehlení a poměrně výrazná ztráta pevnosti způsobená tvorbou oxicelulózy.

8.1 Chlorované fenoly

Představitelem je triclosan, který se přidává do polymeru před zvlákněním nebo se dodává do vláken v průběhu jejich formování, a také se používá jako zušlechťovací prostředek na hotová vlákna [13]. Triclosan je bílý krystalický prášek s bodem tání 55 – 60^{o}C a rozpustností ve vodě 0,01 g/l při 20^{o}C. Triclosan postupně difunduje na povrch vláken a uvolňuje se do okolí. I když je špatně rozpustný ve vodě, difunduje ve vodném prostředí a ničí bakterie. Triclosan inhibuje růst mikroorganismů elektrochemickým způsobem, kdy proniká do buněk a rozbíjí buněčné stěny. Zabraňuje také reprodukci buněk. Nevýhodou této látky je, že řada baktérií se mutací stává rezistentní vůči jejímu působení. Navíc má tendenci se ukládat v organismech. Triclosan (značky Irgasan, Tinosan, Irgaguard, Ster-zac) je širokospektrální antimikrobiální prostředek toxický pro ryby a řasy. Triclosan a triclocarban jsou dobře rozpustné v tucích. Snadno pronikají buněčnými membránami a blokují (otravují) aktivní místa specifických enzymů (enoyl-acyl-carrier-protein reduktáza) [44], což zabraňuje tvorbě lipidů mastných kyselin. Savci tento enzym nemají, takže pro ně není triclosan nebezpečný.
Použití triclosanu je kontroverzní z mnoha hledisek. Vzhledem k jeho široké aplikaci jako pesticidu vzniká stále více resistentních kmenů baktérií. Také při jeho výrobě vznikají vedlejší produkty s rakovinotvornými účinky [41]. Na druhé straně je Triclosan základem technologií Microban a Amicor, resp. Microsafe A.M.



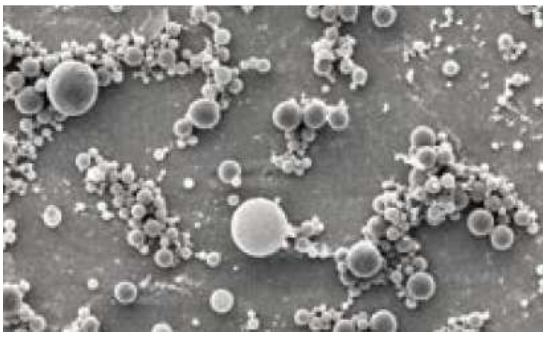
Triclosan

Na bázi triclosanu je založena celá řada antimikrobiálních prostředků. Ciba Speciality Chemicals dodává prostředek Tinosan AM 110, který se chová jako bezbarvé disperzní barvivo a vytahuje z běžných barvících lázní poměrně rychle na polyesterová a polyamidová vlákna. Triclosan lze také aplikovat ve formě mikrokapsuli nebo mikrokuliček, což umožňuje jeho řízené uvolňování (viz. obr. 19) .



Obr. 19 Mikrokapsule s obsahem aktivní látky

Způsoby zapouzdřování a tvorby mikrokuliček s obsahem aktivní fáze jsou popsány v pracích [161] a [162]. Uvolňování aktivních látek z mikrokapsulí závisí na podmětu (mechanický, chemický, tepelný). Kinetika uvolňování je většinou rychlostní proces prvního řádu [163]. Poměrně universální je technika rozprašování v trysce, kdy je možné snadno řídit průměrnou velikost kapsulí (v rozmezí 125 – 15 μm). Příprava mikrokuliček (průměr kolem 2,3 μm) z kyseliny polymléčné obsahujících Triclosan je popsána v práci [148]. Obsah Triclosanu je kolem 8,5%. Pomocí metody odpařování rozpouštědla lze získat mikrokuličky polylaktonové kyseliny a triclosanu. Obě tyto substance se rozpustí v metylénchloridu a postupně se přidávají do vodného roztoku dodecylsulfátu. Směs se sonifikuje ultrazvukem pro snížení rozměru částic a pak se suší. Výsledné antibakteriální mikrokuličky mají průměr kolem 2,4 μm (viz. obr. 20) [173] .

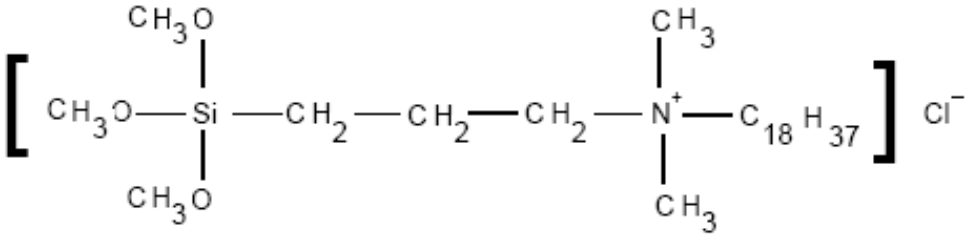


Obr. 20 Mikrokuličky s obsahem triclosanu [148]

8.2 Kvarterní amoniové siloxany

Tyto sloučeny se používají pro povrchové úpravy vláken již delší dobu. Původní sloučeniny byly ve vodě nerozpustné, což poněkud omezovalo jejich použití. V současné době již existují ve vodě rozpustné formy [14]. Na povrch vláken se vážou pomocí adhezních látek, speciálních aktivních míst nebo přes jiné chemické prostředky. Výhodou je stálost efektu

(praním se pouze odstraní zbytky zničených mikroorganismů). Chemická struktura 3-(trimetoxysilyl)-propyldimetyloctadecil amonium chloridu je na obr. 21.
Antibakteriální úprava FABSHIELD s prostředkem AEGIS funguje na bázi přímého kontaktu s mikroorganismy, kdy porušuje iontovým mechanismem buněčné stěny. Aktivní látka je 3-trimethoxysilyl propyldimetyl oktadecyl amonium chlorid, který se váže na povrch vláken pomocí speciálních můstků.



Obr. 21 Chemická struktura 3-(trimetoxysilyl)-propyldimetyloctadecil amonium chloridu

8.3 Tolylsulfonové sloučeniny

Používají se stejně jako siloxany. Biocidní biguanidy jsou schopné vazby na celulózu, ale jejich vazba na syntetická vlákna je slabá. Používají se zejména pro omezení zápachu.
Produkty PURISTA (Avecia) využívají prostředek Reputex 20 založený na poly(hexametylén) biguanid hydrochloridu (PHMB), který není toxický pro buňky savců, ale má výraznou antibakteriální aktivitu. Hodí se zejména pro bavlnu a celulózové textilie [54].
Polymerní biguanidy produkované ICI American Inc. pod obchodními názvy Arlagard E a Cosmocil CQ jsou biocidy účinné vůči širokému spektru mikrobů. Dají se použít i pro textilní aplikace. Některé biguanidy jsou stálé za vyšších teplot a hodí se jako přídavky do polymerních tavenin před zvlákňováním [84].

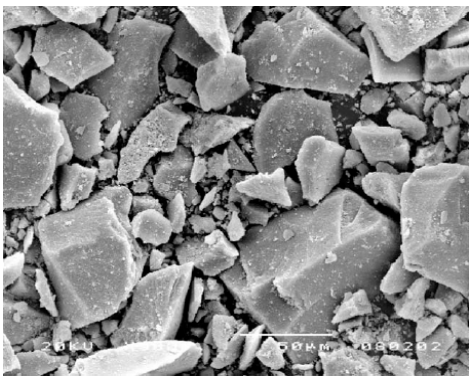
8.4 Anorganické látky

Řada kovových iontů Ag^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} má výrazné antimikrobiální účinky. Kovy jsou na textilní materiály vázány přes karboxylové nebo hydroxylové skupiny. V současné době se používají nejen jako částice, ale také ve formě komplexů. Částice stříbra mohou být přímo dodána jako příměs do polymerů. V případě nano částic je možné použít techniky známé z barvení disperzními barvivy. Používá se také komplexů stříbra v zeolitech. Zeolity jsou aluminosilikáty vyznačující se 3D strukturou a otvorem uprostřed s průměrem kolem 0.2 až 1 nm. Struktura základních typů zeolitů (FAU, LTA, SOD) je znázorněna na obr 22.



Obr. 22 Struktura základních typů zeolitů

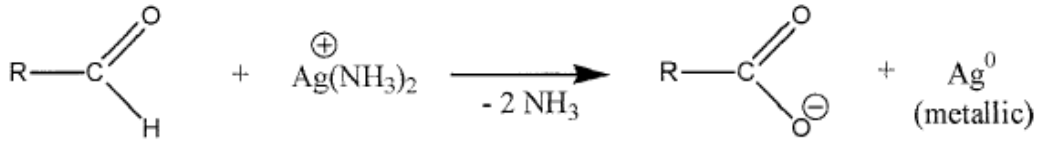
V přítomnosti vlhkosti dochází k tvorbě iontů Ag^+. Tvorba iontů je také výsledkem disociace komplexů v zeolitech.
Řízené uvolňování iontů stříbra závisí do značné míry na použitém komplexu. Problémem je, že při nevhodném praní může dojít k rychlému snížení antimikrobiální aktivity. Ionty stříbra pronikají do buněk mikrobů a ovlivňují nukleové kyseliny, resp. způsobují otravu enzymů na povrchu buněčné stěny. Množství stříbrných iontů je omezeno rychlostí difuse a úrovní náboje.
Čas kontaktu potřebný k ničení mikrobů se pohybuje v hodinách. Výhodou stříbra je netoxicita pro lidské a živočišné buňky, i když při dlouhodobém kontaktu může dojít k našedlé pigmentaci kůže. Některé kmeny bakterií jsou vůči stříbru odolné.
Použití stříbra jako antimikrobiálního prostředku má řadu praktických omezení způsobených nevhodnou velikostí částic, nevhodným způsobem úpravy nevhodnou koncentrací. V oblasti pod 10 nm dochází u nano částic k výraznému růstu povrchové plochy což se pozitivně projevuje na antibakteriální účinnosti [86].
Bioaktivní skleněné částice obsahující 60% SiO_2 2% Ag_2O, 34% CaO a4% P_2O_5 se používají pro nánosování na obvazy určené k hojení ran (viz. obr. 23) [169].



Obr. 23 Bioaktivní skleněné částice

Ionpure (Iskizuka) je rozpustné sklo obsahující kationty kovů s antimikrobiálním účinkem. Segurocera (Ishizuka) je anorganický materiál působící proti roztočům. Jde o kombinaci kyseliny borité a keramiky. Prostředek omezuje životnost roztočů tím, že je vysušuje. Na rozdíl od okamžitě působících neurotoxinů je jeho účinek pomalejší, ale neohrožuje zdraví (podrobnosti viz. http://www.marubeni-sunnyvale.com).
Výhodná je kombinace komplexů stříbra s polyhexametylbiguanidem. Kationtový polymerní biguanid účinně zesiluje působení Ag^+ [15]. Také zinek, který ovlivňuje intracelulární transportní procesy je výrazně antibakteriální. Lze ho kombinovat se stříbrem a zeolity.
Speciálně pro obvazové materiály se používá stříbro-zirkoniových solí, protože podporují hojení a mají poměrně výrazný efekt proti širokému spektru baktérií.
V současné době jsou na trhu dva typy stříbra vhodné pro textilní aplikace. Prášek (20µm) a koloidní roztok (30 nm). Koloidní stříbro je vodný roztok obsahující od 70 do 150 ppm částic stříbra velikosti od 11.6 nm). I když dochází k aglomeraci částic, nepřesahuje velikost aglomerátů 50 nm. Koloidní stříbro využívající místo vody etanol umožňuje použít částic stříbra o velikosti 2 – 5 nm. Ukazuje se, že pro tuto velikost částic postačuje pouze 10 ppm stříbra pro úplnou inhibici růstu bakterií. Antibakteriální účinnost vodných roztoků koloidního

stříbra závisí na jejich koncentraci a velikosti částic. Pro částice velikosti 11,6 nm je třeba k úplnému odstranění bakterií použít koncentrace alespoň 50 ppm a pro částice velikosti 5 nm postačuje koncentrace 10 ppm (koncentrace jsou počítány z hmotnosti textilního substrátu).
Pro přípravu nano částic stříbra se používá 0,005 molární roztok $AgNO_3$, který se za varu mísí 1% citrátem sodným a zahřívá se do doby, až vznikne světle žlutý roztok. Po ochlazení je k dispozici disperse nano částic stříbra [32].
Pro uložení nanočástic stříbra na povrch materiálů lze použít aktivace povrchů pro vytvoření aldehydických skupin R-CHO, které jsou schopné reagovat s Tolensovým činidlem za vzniku kovového stříbra. Tolensovo čidlo obsahuje ionty Ag^+ $(NH_3)_2$ a připravuje se mísením vodného roztoku dusičnanu stříbrného s hydroxidem amonným $(NH_4)OH$ v alkalickém prostředí. [194].



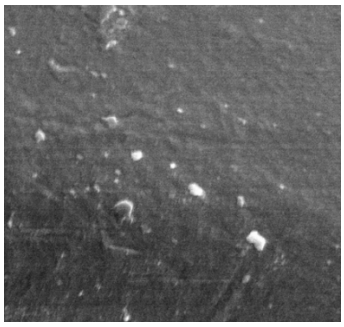
Obr. 24 Tolensova reakce pro tvorbu nano stříbra

Vlastnosti nano částic stříbra s ohledem na jejich antimikrobiální působení jsou popsány v pracích [33, 206].
V optimálních podmínkách je rychlostní konstanta růstu baktérií St. Epidermis v lázni obsahující dostatek potravy 0,78 hod^{-1} (uvažuje se kinetika prvního řádu). V přítomnosti polyesterové tkaniny je rychlostní konstanta 0,72 hod^{-1} nevýrazně nižší. V přítomnosti polyesterové tkaniny potažené stříbrem je kinetika růstu výrazně nižší 0,15 h^{-1} díky uvolňování iontů stříbra z povrchu [122].
Pro porovnání biocidních účinků iontů a částic stříbra byl použit silanový nános s obsahem 10% $AgNO_3$ a nános s obsahem 10% koloidního stříbra. Po tepelném zpracovaní při 120°C se během první hodiny uvolnilo 63% z $AgNO_3$ a pouze neměřitelné množství koloidního stříbra do destilované vody. Po 4 hod se uvolnilo 73% z $AgNO_3$ a 0,3% z koloidního stříbra a po 18 hod. se uvolnilo 73% z $AgNO_3$ a 1,5% z koloidního stříbra do destilované vody.
Technologie AgION používá antibakteriální prostředek, kde je nosičem iontů stříbra zeolit (stříbro je vázáno v komplexu). Vlivem iontů sodíku přítomného ve vlhkosti (např. potu), dochází iontově výměnným mechanismem k řízenému uvolňování iontů Ag^+ a tím k inhibici bakterií.
Elementární stříbro, které se nanáší na povrchy buď pomocí techniky „chemical vapour deposition“ [129] nebo povlakováním [130] funguje buď přes uvolňování stříbrných iontů [131] nebo jako kontaktní materiál [132]. Uvedené postupy mají své výhody a nevýhody. V práci [133] je navržen kombinovaný způsob antimikrobiální ochrany spočívající v nánosu polymerní sítě, která může efektivně zachytit nanočástice stříbra. Na její povrch je nanesen polyetylenglykol, který omezuje usazování bakterií (odpuzuje bakterie). Výsledný nános tedy zabraňuje uchycování bakterií (repelentní vůči bakteriím), působí kontaktním způsobem a ještě umožňuje uvolňování aktivní látky (eluční typ).
Existují tyto základní mechanismy působení stříbra (iontů Ag^+) na bakterie:

a) interference s transportem elektronů v baktériích,

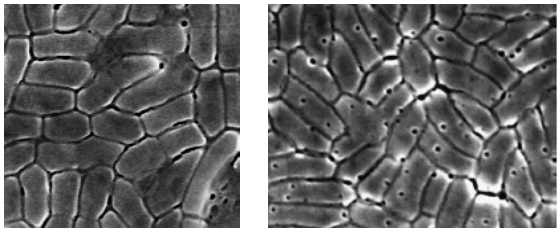
b) vazba na bakteriální DNA po vniknutí iontů Ag^+ do buněk a ztráta replikační schopnosti,
c) interakce s thiolovými skupinami proteinů (SH) po vniknutí iontů Ag^+ do buněk,
d) interakce se stěnami buněk bez pronikání dovnitř a tvorba komplexů na jejich povrchu zabraňujícího dehydrooxigenačním procesům.

V práci [60] bylo provedeno přímé navázání shluků stříbra (zpracováním v roztoku $AgNO_3$) na polyesterové tkaniny aktivované kyslíkovou plasmou nebo ozářením UV lampou ve vakuu. Při nánosu stříbra odpovídajícího koncentraci 1,5 g $AgNO_3$/l došlo k získání maximální antibakteriální účinnosti. V práci [61] je popsána úprava bavlněných, polyesterových a směsových tkanin pomocí koloidního nano stříbra v etanolu (dodavatel NANO Enc. Co.). Bylo nanášeno nano stříbro o koncentraci 20 a 50 ppm. Ukázalo se, že takto upravené textilie mají dobrou odolnost vůči praní a uchovávají si dlouhodobě antibakteriální účinnost. Sole Fresh ponožky jsou impregnovány nanočásticemi stříbra o rozměrech cca 25 nm. Postup impregnace nano částic stříbra na bavlněné příze je patentován firmou JR Nanotech. Úprava je stálá po 50 ti pracích cyklech. Firma Nishibo vyvinula technologii přípravy nanočástic stříbra o velikosti 4 nm . Pomocí technologie „Ag Fresh“ je možné přímo vázat nano částice stříbra na celulózová vlákna, zejména bavlnu (viz. obr. 25). Dochází k výrazné penetraci nano stříbra do vláken a jejich fixaci tak, že je nelze odstranit praním.



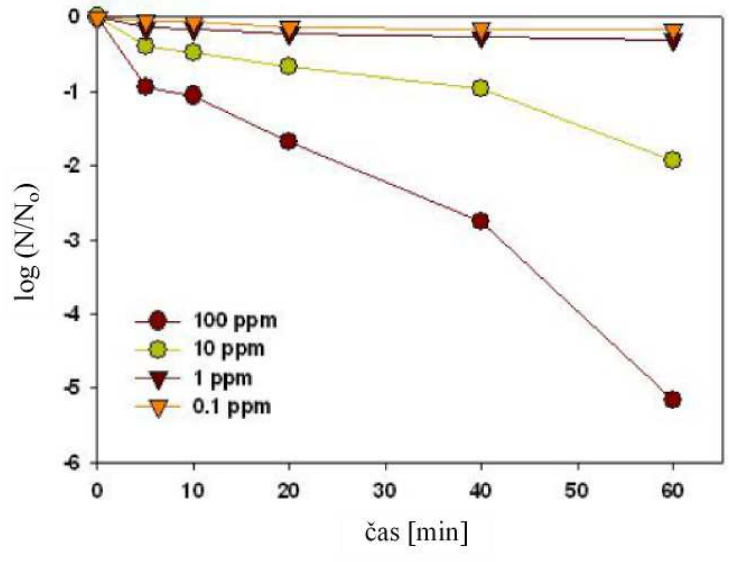
Obr. 25 Nano částice stříbra na povrchu bavlny

Ionty kovů mohou také katalyzovat vznik kyslíkových radikálů, které ničí strukturu buněk.
Padycare textilie obsahují nános stříbra na povrchu (celkové množství stříbra je až 20%).
Pomocí skanovací elektronové mikroskopie bylo zjištěno, že nano částice stříbra způsobují poruchy na buněčných stěnách (dírky – viz obr. 26).



Obr. 26 Baktérie E. Coli před a po působení částic nano stříbra (50 μg/cm^3 , 4 hod.) [206]

Bakteriální účinnost je závislá na koncentraci stříbra. Pro koncentrace kolem 100 ppm se již po 40 min. projeví výrazný antimikrobiální účinek (SU > 3). V prvních 10 min. je účinek nízký (SU < 2 po 1 hodině) a při koncentracích pod 1 ppm je účinek prakticky neznatelný (viz. obr. 27).



Obr. 27 Vliv koncentrace částic nano stříbra na antimikrobiální účinek

Intenzita uvolňování iontů Ag^+ z polyamidů roste s růstem koncentrace stříbra v polyamidu a klesá s růstem velikosti částic. Při použití polyamidových monofilů obsahujících částice elementárního stříbra se ukázalo, že jejich antimikrobiální aktivita se projevila až po jednom týdnu ve vodném prostředí [176].

Tabulka 6 Antimikrobiální přísady obsahující stříbro používané pro PAD vlákna

Název	Dodavatel	Obsah Ag [%]	Nosič stříbra
Elementární stříbro	Heraues	99,9	-
Alphasan	Milliken	10	Sodium zirkonium fosfát
JMAC PG	Clariant	15	TiO_2
Irgaguard B 500	Ciba	<20	zeolity
Irgaguard B 700	Ciba	<20	zinečnaté sklo
AM 92289	Wells Plastic	<25	zeolity

Stříbro lze také aplikovat s využitím superkritického CO_2, který penetruje do vláken rychleji než kapaliny a způsobuje zbobtnání zejména nepolárních polymerů. V některých případech podporuje nosič, na kterém je stříbro vázáno difusi Ag^+ a zkracuje počáteční dobu, po kterou je stříbro inaktivní. Tuto dobu také výrazně zkracuje použití superkritického CO_2.
Uvolňování iontů stříbra z $AgNO_3$ nebo jiných solí však může způsobit změny koncentrace vápníku a zinku na povrchu kůže. Působení iontů Ag^+ deaktivují cysteinové skupiny (obr. 28)

$$R - SH + Ag^+ \rightarrow R - SAg + H^+$$

Obr. 28 Deaktivace cysteinové skupiny

Stříbrné ionty jsou deaktivovány také chemickými reakcemi s oxidanty, sírou a chlórem. V místech, kde je frekventováně požíváno prostředků obsahujících stříbro pro anitibakteriální ochranu (nemocnice) jsou některé baktérie schopné získat **odolnost vůči stříbru** (i dalším kovům) pomocí genetických mutací zakódovaných v plasmidech nebo chromozomech [206, 207, 208]. Je tedy patrné, že pro stříbro platí, používat jen v nezbytných případech a nezneužívat.

S výhodou se často používá jako antimikrobiální prostředek ZnO, protože je stabilní i vůči oxidaci (na rozdíl od mědi a stříbra) a nezpůsobuje změny barevnosti. Funguje také jako UV absorbér. V práci [192] je popsán způsob aplikace ZnO na bavlněné a směsové textilie (bavlna polyester) při použití zesíťujícího prostředku (Impron MTP). K vytvoření trvalého upevnění ZnO bylo použito vytvrzení teplem nebo ozařováním. Optimální koncentrace ZnO bylo 2% pro bavlnu a 1% pro směsové textilie. Problémem je však snížení tepelné odolnosti textilií [193]

Zajímavé je, že biocidní aktivita TiO_2 závisí na typu mikroorganismu. Některé bakteriální fágy jsou inaktivovány zejména hydroxylovými radikály v celém objemu, ale E. Coli je inaktivována jen na povrchu.

Poměrně nové je použití ferátů Fe(VI), účinných v celém rozmezi pH. Účinné oxidační látky na bázi ferrátů $H_3FeO_4^+$, H_2FeO_4, $HFeO_4^-$ a FeO_4^{2-} mají různé antibakteriální účinky. Bylo prokázáno, že $HFeO_4^-$ má 9,4x vyšší oxidační schopnost než FeO_4^{2-}.

8.5 Polyvinylpyridiny

N-alkylované polyvinylpyridiny lze navázat na řadu různých povrchů, takže mají permanentní antimikrobiální účinky. Dlouhé polymerní molekuly kationtové povahy pronikají do vnější membrány baktérií a vlivem iontových interakcí, dochází k jejich porušení. Protože nedochází ke spotřebě aktivní substance, stačí praní pro odstranění zbytků bakterií a aktivaci antibakteriálního efektu.

8.6 Cyklické sloučeniny s dvěma dusíky

Tyto sloučeniny se mohou kovalentně vázat na alkylové řetězce. Výsledné látky jsou schopné vazby na řadu syntetických a přírodních vláken. Jejich působení je stejné jako u polyvinylpyridinů.

8.7 Fotosenzitivní látky

Přítomnost fotosenzitivních substancí v povrchových nánosech na textiliích má antimikrobiální efekt při ozáření. Je to zřejmě důsledek vzniku singletového kyslíku a volných radikálů při interakci slunečního, resp. UV záření s fotosenzitivní látkou. Tímto postupem lze likvidovat také některé kmeny stafylokoků odolných vůči antibiotikům. Rychlost působení závisí na intenzitě osvětlení a za normálních podmínek je dosti nízká (hodiny a desítky hodin).

TiO_2 se běžně vyskytuje v tetragonální (rutil, anatas) a ortorhombické (brookit) modifikaci. Běžně se používá tepelně stabilní rutil (bod tání 1858^oC). Pro účely fotokatalýzy je výhodnější anatas, který přechází při vysokých teplotách na rutil. Minimum světelné energie

potřebné k přeskoku elektronů z valenčního do vodivostního pásu je pro anatas 3.2 eV (odpovídá vlnové délce 388 µm) a pro rutil je to 3.0 eV (odpovídá fialovému světlu o vlnové délce 412 µm). V tab. 7 jsou uvedena typická množství UV záření v různých podmínkách. Díry ve valenčním pásu (nepřítomnost elektronů) mohou reagovat s vodou a tvořit vysoce reaktivní hydroxylový radikál ($^{*}OH$). U anatasu mají elektrony vyšší redukční schopnost, což umožňuje tvorbu superoxidu ($O^{*}_{2}^{-}$). Jak „díry“ a hydroxylové radikály, tak i superoxid jsou silná oxidační činidla rozkládající organické materiály. Jistou nevýhodou použití anatasu je potřeba UV záření pro fotokatalýzu . Standardní komerční produkt TiO_2 pro fotokatalýzu je P-25 (Degussa) obsahující 70% anatasu a 30% rutilu [45].

Tabulka 7 Typická množství UV záření v různých podmínkách

Osvětlení	Množství světla dopadajícího na čtvereční centimetr	
	fluorescenční lampa	elektrická žárovka
100 Luxů – obytný pokoj, nemocniční pokoj	0,4 µW 7×10^{11} fotonů/s	0,07 µW $1,2 \times 10^{11}$ fotonů/s
200 Luxů – povrch stolu čekárna	0,8 µW $1,4 \times 10^{12}$ fotonů/s	0,14 µW $2,4 \times 10^{11}$ fotonů/s
1000 Luxů – psací stůl operační sál	4 µW 7×10^{12} fotonů/s	0,7 µW $1,2 \times 10^{12}$ fotonů/s

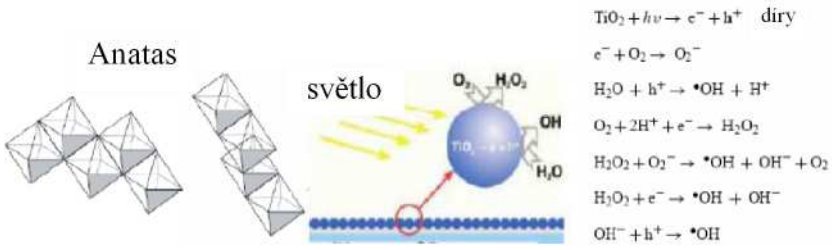
Firma Sakai vyrábí TiO_2 prášek pro fotokatalýzu pod názvem SSP. Tato firma prodává také hydrosol TiO_2 pro fotokatalýzu pod názvem “Titania Sol CBS“. Pro ochranu polymerních materiálů před fotokatalytickým působením TiO_2 se používá technika ochranné mezivrstvy mezi povrchovou vrstvou obsahující TiO_2 a vlastním materiálem [45]. Sol-gel nánosování fotoaktivního TiO_2 nebo polykationových látek jako produktů hydrolýzy tetraalkylamonium silanů je popsáno v práci [56].

Povrch TiO_2 je pozitivně nabitý, takže přitahuje anionty. Speciálně anorganické anionty však snižují efektivitu TiO_2 jako ochrany proti UV záření [187].

Pro přípravu celulózových vláken obsahujících nano TiO_2 je možné použít přímého „in-situ“ růstu velikosti částic. Principem je hydrolýza $TiOSO_4$ v kyselém prostředí. Podle teploty, času a koncentrace reagentů lze řídit růst TiO_2 částic na celulózovém substrátu při zabránění tvorby částic v lázni. Nano částice TiO_2 jsou schopné při osvětlení 1000 luxů usmrtit během jedné /hodiny 99,9% bakterií [45]. Fotokatalýza pomocí TiO_2 nejen usmrcuje baktérie, ale také rozkládá buňky, na rozdíl od většiny jiných antibakteriálních prostředků. Tím je možné zajistit, že fotokatalytická reakce probíhá i v případě, že je aktivní povrch pokryt vrstvou bakterií [45]. Schematicky je vznik reaktivních částic (především peroxidové a hydroxylové radikály) vzniklých po ozáření TiO_2 (anatase) na obr 29.

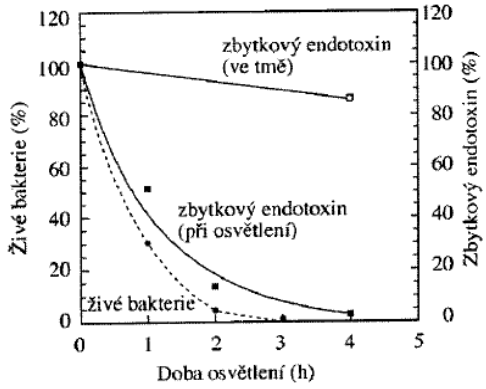
Tissupor A.G. (Švýcarsko) vyvinulo speciální materiál určený pro hojení ran, obsahující nano TIO_2 upevněný technikou sol-gel. Pro zajištění antimikrobiálních vlastností za tmy se ještě přidávají nano shluky Ag_2O a CuO.

Fotokatalytická povrchová degradace se dá využít také pro účely hydrofilizace polyesteru pomocí TiO_2 (anatas) [19].



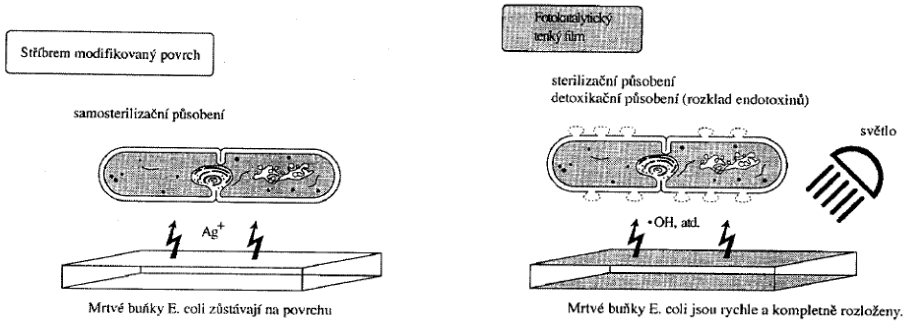
Obr. 29 Reaktivní částice na povrchu anatasu

Při inaktivaci buněk E.Coli dochází k uvolnění endotoxinu, který může způsobit horečky a smrt. Fotokatalýza TiO_2 způsobuje také rozklad endotoxinu [45]. Na obr. 30 je znázorněna závislost antibakteriálního účinku na E. Coli 0157 fotooxidací pomoci TiO_2 a množství zbytkového endotoxinu na čase osvitu.



Obr. 30 Sterilizace E.Coli a rozklad endotoxinů [45].

Nevýhodou fotokatalytických prostředků jsou zejména možnost změny odstínu (rozklad barviva) a možnost degradace polymerních řetězců u některých vláken.
U TiO_2 dochází také k fotoindukovanému zvýšení hydrofility (vlivem tzv. kyslíkových defektů) [45]. Při použití nanočástic TiO_2 (20 µm), vmíchaných do papírově drti, dochází při osvitu k rychlé degradaci celulózového podílu a ztrátě pevnosti. Výhodnější je použití aglomerátu (TiO_2 sráženého s Al_2O_3) [45]. Výhodná je kombinace TiO_2 s adsorbenty (zeolity), kdy dochází k adsorbci znečišťující látky, která pak difunduje po povrchu, až narazí na TiO_2, kde je fotokatalyticky degradována. Je popsána aplikace nanášení TiO_2 a Ag na povrch bavlněného spodního prádla technikou sítotisku [45]. Rozdíly v působení stříbra a fotokatalytického TiO_2 jsou znázorněny na obr. 31.

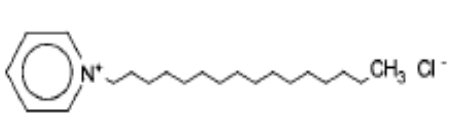


Obr. 31 Rozdíly v působení stříbra a fotokatalytického TiO_2

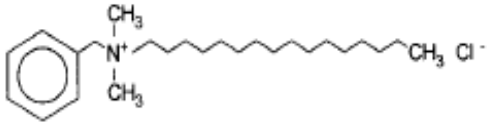
Při fotooxidaci pomocí TiO_2 jsou mrtvé buňky baktérií kompletně odstraněny kdežto při působení Ag zůstávají na povrchu a mechanicky ho pasivují.

8.8 Kvartérní amoniové soli

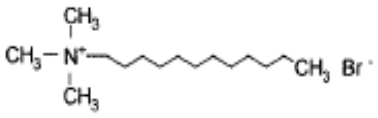
Antimikrobiální látky na bázi kvarterních amoniových solí byly popsány již v r. 1935. Zavedení nenasycených alkylových skupin vedlo ke zvýšení jejich účinnosti. Kvartérní amoniové solí se používají v čistících a desinfekčních prostředcích. Kvartérní amoniové soli mají obecnou strukturu typu $(R)_4N^+X^-$, kdy je dusíkový atom kovalentně vázán se čtyřmi skupinami a kladný náboj je vyrovnáván negatině nabitým iontem (obyčejně Cl^- nebo Br^-).
Tyto soli neztrácejí účinnost v čase a jejich působení je ovlivněno plochou možného kontaktu s bakteriemi. Pro zajištění nerozpustnosti se vážou na dlouhé polymerní řetězce. Pro zajištění dobré účinnosti je třeba přibližně 25% (molárních) kvartérního amoniového monomeru v polymeru. S výhodou se dá použít nano vláken, kde je zajištěna velká plocha kontaktu. Kvarterní amoniové soli obsahující dlouhé alkylové řetězce (nejméně 8 uhlíkových atomů), jsou antimikrobiálně aktivní vůči bakteriím i virům. Většinou se používají v kombinaci s barvivy. Dlouhý alkylový řetězec difunduje přes buněčnou stěnu a narušuje cytoplasmatickou membránu.
Některé kationtové antimikrobiální prostředky mohou vytvářet iontové vazby s karboxylovými skupinami vlny a mají schopnost absorpce do vláken, takže je lze použít stejně jako kationtová barviva. Příkladem jsou cetylpyrimidium chlorid (CPC) a benzyl dimetylhexadecylamonium chlorid (BDHAC).



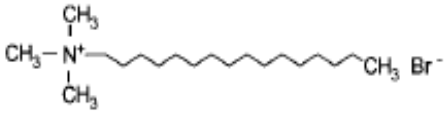
Cetylpyridinium chloride (CPC)



Benzyldimethylhexadecyl ammonium chloride (BDHAC)

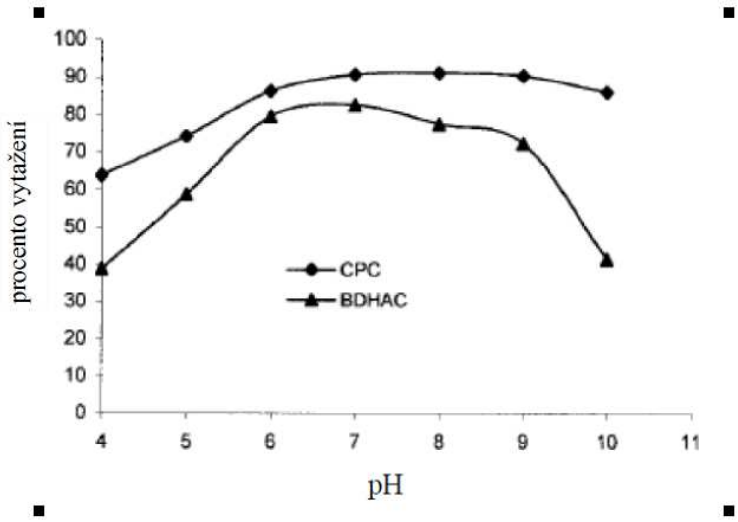


Dodecyltrimethyl ammonium bromide (DTAB)



Hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTAB)

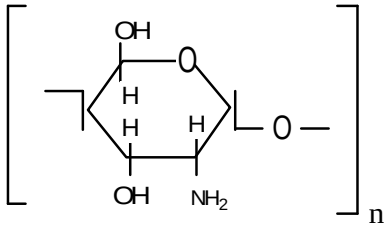
Tato činidla se používají také jako změkčovací prostředky a egalizační prostředky při barvení vlny. Optimální pH pro jejich použití je neutrální (pH = 7) a postačuje vytahování z 2 – 10% ních roztoků po dobu 80 min (viz. obr. 32) [110].
Stejným postupem lze tyto prostředky využít pro polyamidová vlákna. Při vyšších teplotách (90°C) dochází k prakticky úplnému vytažení CPC již po 20 – 30 min [111].
Možnost využití koncových karboxylových skupin v polyamidech pro vazbu kvartérních amoniových solí s antimikrobiálními účinky (v alkalické oblasti za varu) je popsána v práci [25].



Obr. 32 Vliv pH na procento vytažení CPC a BDHAC na vlněná vlákna při koncentraci 6%, teplotě 90^{o}C a čase 80 min [110]

8.9 Chitosan

Chitosan vzniká deacetylací chitinu v 50%-ním NaOH při 60^{o}C. Materiál se označuje jako chitosan pokud je podíl deacetylovaných skupin alespoň 50%.

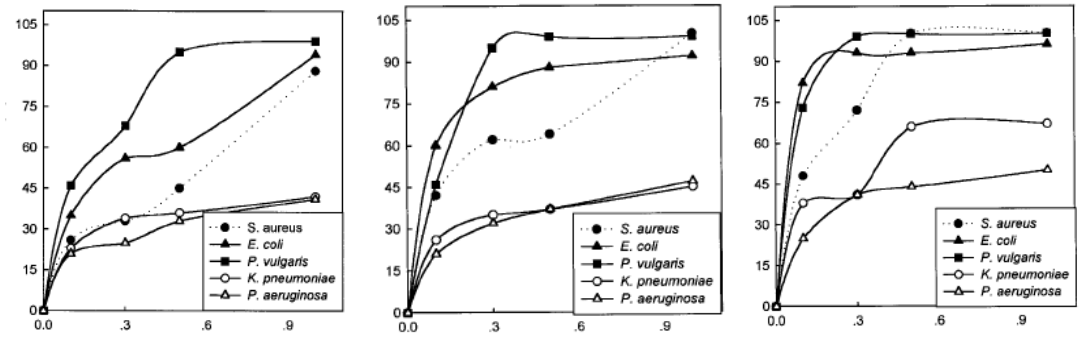


Chitosan se snadno rozpouští např. ve zředěné kyselině octové. Navíc obsahuje volné aminoskupiny, které způsobují polyelektrolytický efekt (kationtové povahy), a také umožňují řadu chemických reakcí. Antimikrobiální aktivita je pouze mírnější a trvanlivost působení je omezena biodegradací. Chitosan je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v organických kyselinách pod pH 6.

Chitosan je tedy pozitivně nabitý polysacharid pod pH 6. Projevuje rozpustnost závislou na pH. Kyselina octová, mravenčí, a mléčná jsou běžně použitelné. Standardní je 1% kyselina octová (pH ~ 4). Rozpustnost v anorganických kyselinách je silně omezená. Chitosan je rozpustný v 1% -ní kyselině solné, ale nerozpustný v kyselině sírové a fosforečné. Při vyšších pH (již kolem 7) dochází ke srážení a želatinaci. Chitosan tvoří gel s polyiontovými komplexy s aniontovými hydrokoloidy.

Chitosan má polykationtové chování, širokospektrální antibakteriální účinky, antifungální účinky, vysokou rychlost likvidace mikroorganismů a malou toxicitu pro živočišné buňky. Existuje několik mechanismů navržených pro popis antimikrobiálního působení chitosanu. Jedna hypotéza je založena na předpokladu, že polykationtová struktura chitosanu ovlivňuje negativně nabité části povrchu buněčných membrán a mění jejich propustnost. Jiná hypotéza

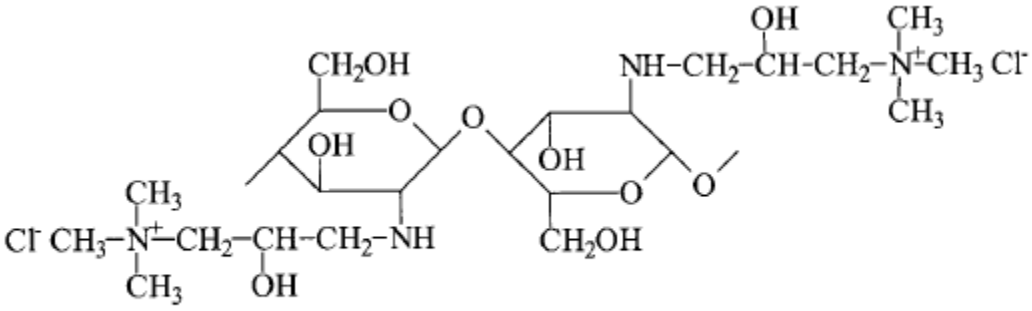
je založena na představě, že chitosan se váže na DNA a zabraňuje syntéze RNA. Předpokládá se také, že NH_2 skupiny chitosanu se vážou na stěny buněk a zabraňují jejich růstu.
Chitosan má antibakteriální účinky pouze v kyselém prostředí vzhledem ke špatné rozpustnosti nad pH 6,5. Na základě výsledků práce [36] lze shrnout, že antibakteriální aktivita chitosanu závisí na počtu NH_2 skupin. Ve vodě rozpustný (nízkomolekulární chtosan) se váže na negativně nabitý povrch bakterií a ovlivní negativně buněčnou membránu. Oligomery chitosanu (mol. hmotnost 8000) mohou pronikat do bakteriálních buněk a blokovat DNA.
S rostoucí molekulovou hmotností chitosanu do $9{,}16.10^4$ antibakteriální aktivita roste díky růstu počtu NH_2 skupin. U delších řetězců dochází ke stavu, kdy antibakteriální aktivita s molekulovou hmotností klesá díky vzniku silných intramolekulárních vodíkových můstků, které pasivují NH_2 skupiny. Zesítěný chitosan nemá antibakteriální účinky [37]. V práci [24] je ukázáno, že chitosan v koncentracích 0,5 – 0,7% zvyšuje účinnost klasické močovinoformaldehydové pryskyřičné úpravy.
Bylo zjištěno, že antinikrobiální aktivita oligomerů chitosanu závisí na typu baktérie. Některé kmeny baktérií jsou účinně pasivovány oligomery chitosanu a některé jsou vůči oligomerům odolné [182]. Jak je patrné z obr. 33 je antimikrobiální aktivita chitosanu na bavlněných textiliích závislá jak na molekulové hmotnosti, tak i na koncentraci a pro některé kmeny není chitosan dostatečně účinný.



koncentrace (Mw 1800) koncentrace (Mw 100000) koncentrace (Mw 210000)

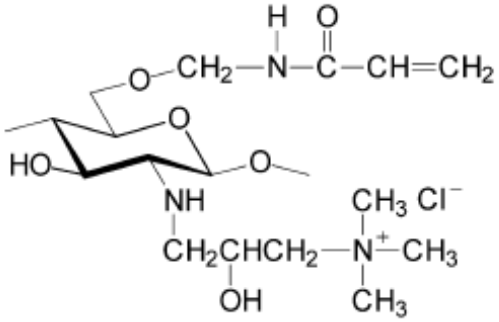
Obr. 33 Vliv koncentrace chitosanu různé molekulové hmotnosti (Mw) na podíl likvidovaných baktérií (osa y [%])

Je zajímavé, že antimikrobiální aktivita chitosanu Mw 1814 na POP textiliích je zhruba 10 krát vyšší. Důvodem může být lepší penetrace chitosanu do bavlněných vláken, a tím omezení přístupnosti některých aminoskupin. Zpracováním bavlněných textilií chitosanem vede ke zvýšení jejich tuhosti a navlhavosti a snížení pevnosti v tahu [183].
Roubováním chitosanu a jeho derivátů na povrch polyesterových vláken lze připravit antibakteriální produkt s účinky jak pro gram pozitivní, tak i pro gram negativní bakterie [27]. Pro umožnění naroubování chitosanu se nejprve provádí roubování kyselinou akrylovou na aktivovaný povrch vláken (aktivace plasmou nebo UV zářením resp. ozonizací) a chitosan se roubuje až na kyselinu akrylovou [28].
Ve vodě rozpustný chitosanový derivát N-(2 hydroxy) propyltrimetylamonium chitosan chlorid (HTCC)



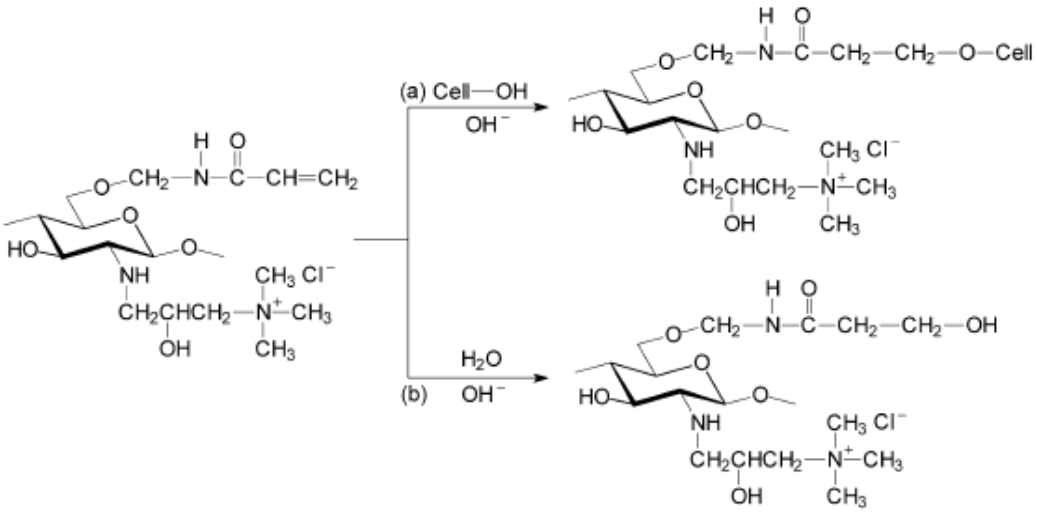
Struktura HTCC

má výrazně větší antimikrobiální aktivitu ve srovnání s chitosanem (díky synergickému efektu sekundární amino skupiny a kvartérní amoniové skupiny) zejména v neutrálním prostředí. Pouze 0,025% HTCC likviduje úplně bakterie (pro chitosan je potřebná koncentrace kolem 2%). Pro zesíťování HTCC a celulózy lze použít stejné zesíťovací prostředky reagující s OH skupinami. Dochází však k výrazné ztrátě antimikrobiálního účinku. Polykarboxylové kyseliny např. butantetrakarboxylová kyselina (BTCA) umožňují vazbu (esterovou) mezi celulózou a HTCC bez blokování antibakteriálního účinku. Navíc se docílí nemačkavé úpravy. Pro úpravu postačuje 0,1% HTCC a 8% BTCA v jedné lázni.
HTCC lze také použít jako složku zvlákňovacího roztoku (v NASCN) pro výrobu směsných PAN vláken. Navíc mají směsná vlákna antistatické vlastnosti [184].
Základním problémem při aplikaci chitosanu je ztráta antimikrobiálních účinků v alkalické oblasti pH (pasivace kationtové povahy) a nízkým stálostem na textiliích. Jednou z možností zlepšení je příprava rozpustných derivátů chitosanu obsahujících skupiny schopné tvořit kovalentní vazby s textiliemi. Jedním takovým derivátem je o-akrylamidometyl-N-(2 hydroxy 3-trimetylamonium propyl) chlorid chitosanu (NMA-HTCC).



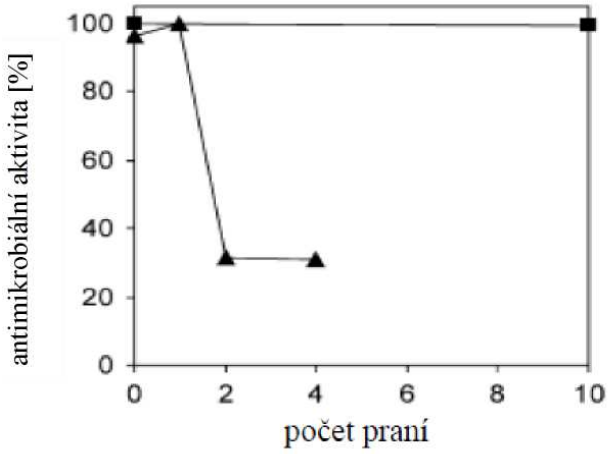
Struktura NMA-HTCC

Tato látka obsahuje ještě kvartérní amoniovou sůl, která zvyšuje jak rozpustnost, tak i antibakteriální účinek. V alkalickém prostředí dochází k vazbě na OH skupiny celulózy přes metylénový můstek při vytvrzování za tepla kolem 150°C (obr. 34 schéma a). V přítomnosti vody může dojít také k hydrolýze (obr. 34 schéma b)



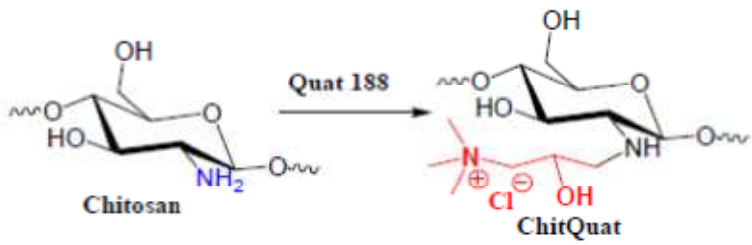
Obr. 34 Vazby NMA-HTCC na celulózu a jeho hydrolýza

Stačí 1% -ní NMA – HTCC pro zajištění 100% ní bakteriální účinnosti St. Aureus. Úprava je stálá v opakovaném praní. V porovnání s použitím chitosanu naneseného přímo na bavlněnou textilii z roztoku 2% kyseliny octové a vázaného tepelným zpracováním při 150°C je patrná výrazně lepší stabilita v praní (viz. obr. 35).



Obr. 35 Vliv počtu praní na snížení antimikrobiální aktivity pro úpravu chitosanem (trojúhelníky) a NMA – HTCC (čtverce)

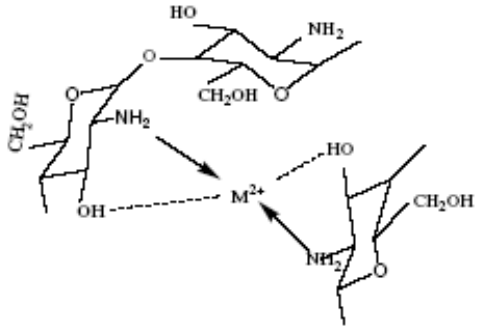
Velmi účinný antibakteriální prostředek je Hydroxypropyl trimethylammonium chitosan chlorid (ChitQuat). Je rozpustný ve vodě při pH 1 - pH 12 a má biocidní účinky.



Pro redukci aktivity Staphylokoků o 90% postačuje 0.5 hm% ChitQuat. Lze ho použít také pro výrobu antimikrobiálních PAN vláken, která neztrácejí aktivitu praním a mají antistatické vlastnosti. Existuje řada možností jak použít chitosan pro zlepšení antimikrobiální aktivity textilních materiálů ve fázi jejich zušlechťování:

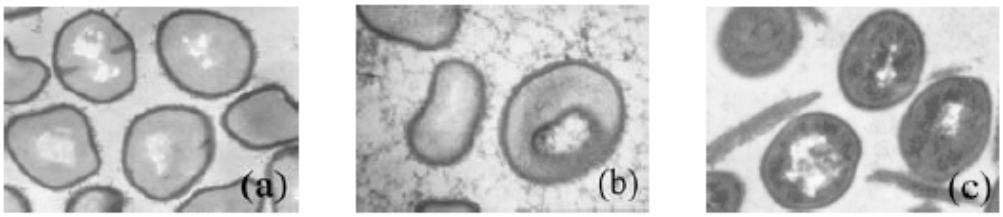
1. Soli chitosanu jsou vázány na povrch textilií pomocí pryskyřic způsobujících zesítění (příčné můstky).
2. Jako antimikrobiální prostředky se použijí kvartérní amoniové sloučeniny chitosanu. Problém je malá stálost v praní. [189].
3. Depolymerizovaný chitosan COS (chito oligosacharidy) má také antimikrobiální účinky a navíc nepotřebuje k vazbě zesíťovací činidla [190].

Zlepšení antimikrobiálních vlastností COS lze docílit vytvořením kvartérních amoniových derivátů. Např. v práci [191] byl připraven N-(2-hydroxy)propyl-3-trimetylamonium COS chlorid (HTACC). Pro úplné odstranění baktérií postačuje pouze 0,2% HTACC, zatím co pro docílení stejného efektu s COS je třeba koncentrace 1,8%.
Chitosan je výborný chelatační prostředek schopný tvorby chelátů s řadou iontů kovů (Me) včetně Ag^{+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} (viz. obr. 36).



Obr. 36 Chelát kovu s chitosanem

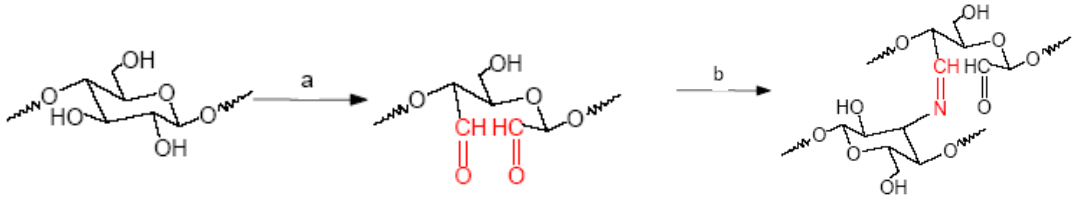
Speciálně komplexy chitosanu s Cu^{2+} porušují silně buněčnou stěnu bakterií (viz. obr. 37). [146].



Obr. 37 Baktérie St.Aureus, (a) po kontaktu s komplexem chitosan měď (b) a komplexem oligochitosan měď (c)

Při tvorbě chelátů hrají aktivní roli skupiny NH_2 a OH. Tyto cheláty jsou účinnější antimikrobiální prostředky než samotný chitosan, protože podporují pozitivní náboj chitosanu a jeho adsorpci na negativně nabité buněčné stěny. Bylo zjištěno, že chitosan má vyšší antibakteriální aktivitu než jeho oligomery [147].

Pro vazbu chitosanu na bavlnu lze využít její řízené povrchové oxidace spojené se vznikem aldehydických skupin (fáze a na obr. 38). Na tyto aldehydické skupiny se pak váže chitosan kovalentní vazbou -N = CH- (fáze b na obr. 38) [145].

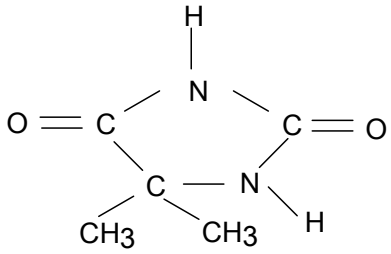


Obr. 38 Aktivace celulozy (oxidací) a kovalentní vazba chitosanu

Chitosan se může vázat na celulózu také prostřednictvím prostředků pro nemačkavou úpravu přes hydoxylové skupiny (metylénové můstky), které se tvoří jak mezi celulózou a úpravnickým prostředkem, tak i mezi chitosanem a úpravnickým prostředkem.
Použití chitosanu pro trvalou antistatickou úpravu vyžaduje speciální postupy funkcionalizace povrchů podle typu vlákna. Pro vlnu, polyamidová a akrylová vlákna lze často využít iontových interakcí a pro bavlnu zesíťovacích prostředků. Potíže činí zejména materiály polyesterové.
Jednou možností je povrchová modifikace polyesteru dodecylaminem technikou barvení (podobně jako barvení disperzními barvivy). Na povrchu takto zpracovaného polyesteru jsou pak přítomny aminoskupiny, které se mohou využít pro vazby chitosanu přes kotvící reaktivní látky typu hydroxy nebo metoxy dichlortriazinů. Druhá možnost spočívá v modifikaci chitosanu pomocí dlouhých alkylových řetězců a fixace vzniklých látek technikou barvení disperzními barvivy.
Pro docílení antimikrobiální aktivity alginátu se provádí chemická vazba oligo-chitosanu (COS) přes tvorbu n- metylolových skupin (reakce oligo-chitosanu s N-metylolakrylamidem) [181]. Pro docílení 99,9 % ní redukce počtu mikroorganismů je třeba nejméně 1.8 % COS.
Částečné kompatibility chitosanu s celulózou se využívá pro přípravu směsných vláken. Jednou z možností je vmísení emulze chitosanu do spřádacího roztoku (viskózy). Výsledná vlákna mají dispergována ve svém objemu částice chitosanu o rozměrech 0,1 – 0,5 µm. [38].
Pro zlepšení pevnostních charakteristik chitosanových vláken se využívá zesítění různými prostředky (standardní síťovací činidla pro bavlnu, epichlorhydnin, glyoxal atd.). To však pasivuje antimikrobiální efekty chitosanu. Antibakteriální účinek chitosanu se dá zesílit také použitím postupu metylace aminoskupin na kvarterní trimetylamoniové struktury.

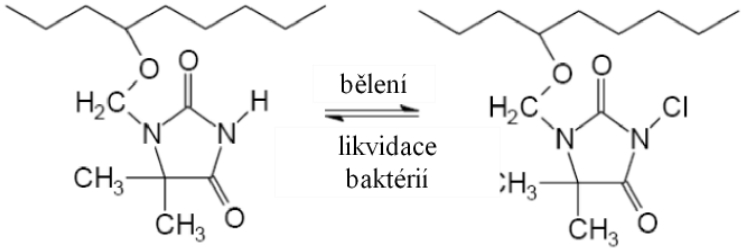
8.10 N-halaminy

Halaminy jsou organické látky obsahující N-Cl nebo N-Br skupiny, které se využívají zejména pro desinfekci vody. Tyto látky mají silné oxidační účinky a lze je využít pro pernamentní antimikrobiální úpravu, která se obnovuje při praní [26]. Výjimečná stabilita N-halaminů je způsobená jejich strukturou, která omezuje uvolňování volného halogenu do vodných roztoků. Tyto halaminy pak slouží jako kontaktní biocidy. Prototypem halamiů je hydantoin. Hydantoin (viz. obr. 39). je biocidní látka velmi účinná a schopná jednoduché regenerace.



Obr. 39 Struktura hydantoinu

Poměrně snadno ho lze vázat na textilní materiály, resp. připravit polymerní biocidy kopolymerací s vinylovými monomery, resp. epichlorhydrinem. Jeho aktibakteriální účinnost se aktivuje chlorováním - působením chlornanů (viz. obr. 40).



Obr. 40 Aktivace hydantoinu

Při porovnání působení N-halaminů a volného chlóru na membránové funkce bakteriálních buněk byly zjištěny výrazné rozdíly [29]. Volný chlór způsobuje ztrátu řízené propustnosti buněčné membrány bakterií a zvyšuje silně propustnost vodíkových iontů: Dochází také k nevratné změně respiračních procesů. N-halaminy prakticky neovlivňují propustnost buněčné membrány, ale silně ovlivňují respiraci (vratně). V prvním stádiu působí N-halaminy inhibici respiratorních enzymů, což vede v případě, že nedojde k reversi úhynu buňky. Zdá se, že spíše než pouze disociované volné radikály $Cl^{\cdot}$ je celá halaminová molekula biocidním prostředkem [30]. Neporušená molekula halaminu zůstává vázána na buněčnou membránu po částečné penetraci a desaktivuje různé enzymové systémy.

N-halaminové prostředky je možné kovalentně vázat na amidický dusík polyamidových vláken [83]. Prakticky se nejdříve povrch těchto vláken zpracovává v 10% -ním formaldehydu v přítomnosti 0,5 N NaOH při 80°C. Tím se na povrchu vláken vytvoří hydroxymetylové skupiny, které reagují s hydantoinovými funkčními skupinami N-halaminů (v přítomnosti $MgCl_2$ při pH 2,5 a 80°C). Následuje vytvrzování při 130°C. Pro zajištění biocidní aktivity se materiál aktivuje pomocí bělících prostředků s obsahem 0,75% aktivního chlóru.

N-halaminové sloučeniny mají výborné biocidní účinky proti širokému spektru mikroorganismů zahrnujícím viry, bakterie, plísně a kvasinky. Jde o netoxické látky neovlivňující negativně životní prostředí. Použitím směsných halaminů obsahujících imido, amido a aminové halaminové struktury vede k trvalým antimikrobiálním úpravám celulózy, které působí dostatečně rychle a přitom jsou stálé v opakovaném praní a lze je dlouhodobě skladovat [114].

Řada N-halaminů se dá použít pro stálou antibakteriální úpravu, jejíž efekt se dá snadno znovu „oživit“. Dochází k vazbě heterocyklických sloučenin na povrch vlákna. Tyto sloučeniny lze reverzibilně halogenizovat na místech v halaminech obsahujících dusík. Koncentrace Cl na těchto místech je řádově tisíce ppm, což má za následek účinné a velmi rychlé antimikrobiální působení. Během ničení baktérií dochází ke spotřebování Cl, takže je třeba provádět jeho „doplnění“, např. při praní s přídavkem bělicích chlornanů. Protože se látky na bázi aktivního chlóru běžně používají při praní, nejsou zde problémy s hygienickými předpisy. Vázané molekuly chlóru se prakticky neuvolňují a působí jen v přímém kontaktu s mikroby.

Původní roubování těchto látek na celulózová vlákna se v současnosti nahrazuje pokročilejšími technologiemi. Využívá se monomerů cyklických aminů kopolymerizovaných s akrylonitrilem nebo vinylacetátem. [16]. Tyto látky lze roubovat také na celulózu [17]. Další možnost je použití N-halaminových siloxanů, které mohou tvořit kovalentní vazby s řadou materiálů nebo mohou přilnout na mikro topografické nerovnosti povrchů vláken. N-halaminy a Cl jsou výjimečně účinné vůči širokému spektru bakterií, kvasinek, plísní, virů a retro virů. Pro zajištění antimikrobiální aktivity je potřebná vlhkost (pot, moč, tělní tekutiny). To umožňuje efektivně řídit mikrobiální aktivitu. Na suchých textiliích s touto antimikrobiální úpravou však mohou bakterie přežívat.

Permanentní chemická vazba N – halaminů na PAD vlákna se dá realizovat vytvořením hydroxymetylových skupin (-CH_2OH) na -NH- skupinách amidických vazeb v hlavních řetězcích. Tyto skupiny pak mohou reagovat s – OH skupinou v halaminech za vzniku kovalentních můstků. Hydroxymetylace se provádí v 10% ním roztoku formaldehydu v alkalickém prostředí [91].

Pro vazbu N – halaminů na povrch polyesterových (PES) vláken se nejdříve provádí povrchová hydrolýza částí řetězců ve vodném amoniaku (30% při 34°C), což vede ke vzniku koncových skupin -CO-NH_2, které umožňují vznik kovalentní vazby s -OH skupinou v halaminech. Halaminy jsou tedy vázány můstky PES-CO-NH-halamin. Ztráty mechanických vlastností jsou přitom minimální [92].

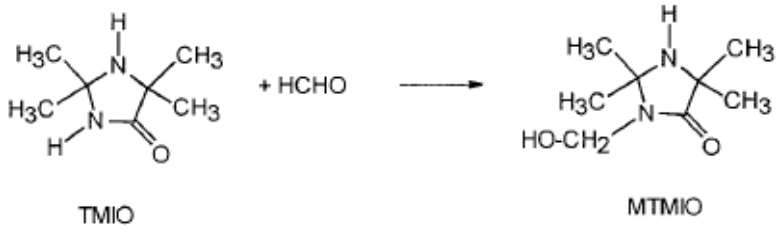
Jsou také syntetizovány speciální monomery obsahující hydantoin, které lze roubovat na PES např. kontinuálním zušlechťováním.

Pro zajištění antibakteriální účinnosti je potřeba provést aktivaci halaminů dodáním aktivního chlóru (zpracováním v lázních obsahujících chlornanové bělící prostředky). Takto připravená PES vlákna mají baktericidní účinky již po 5 ti minutách kontaktu s baktetiemi (efektivita E = 4,3). Účinnost baktericidního efektu roste s časem kontaktu a po 30 minutách je efektivita E = 6,9. N-halaminy bez aktivace chlórem vykazují slabé bakteriostatické účinky (efektivita E = 1,9–2), které se v čase nemění.

Účinnost antibakteriálního působení se snižuje s časem skladování, ale po 14 dnech skladování v suchém prostředí je stále efektivita E = 6,8 (pro hodinový čas kontaktu), což činí zhruba 18%-ní úbytek. K oživení antibakteriální aktivity dojde zase působením bělících chlornanových prostředků, resp. praním za přítomnosti dobělovacích chlornanových prostředků. Volný chlór se ve vodném prostředí vyskytuje ve dvou formách HOCl a OCl^- . Výrazně vyšší antimikrobiální účinek má HOCl.

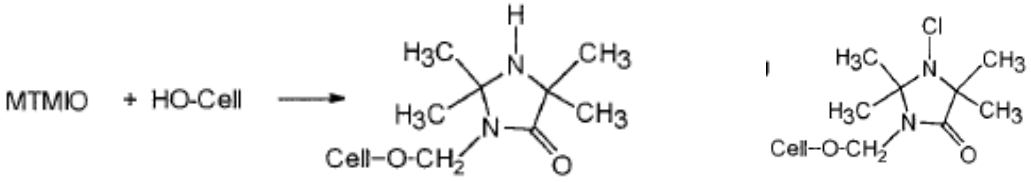
V hydantoinonvých kruzích jsou obsaženy amidické a převážně imidické skupiny, které jsou labilní a ztrácejí aktivní chlór, což vyžaduje oživení efektu po delším skladování [102]. To

vyhovuje standardním postupům ošetřování textilií v nemocnicích a hotelech, ale není příliš vhodné pro běžné spotřebitele.
Stabilita halaminů je určena jejich strukturou, resp. typem skupin (imido, amido, amino), na které se váže chlór. Disociační konstanta imido-struktur s vázaným chlórem $-CO-N(Cl)-CO-$ ve vodě je kolem 10^{-4}, disociační konstanta amido-struktur s chlórem $-CO-N(Cl)-R$ je kolem 10^{-8} – 10^{-9} a disociační konstanta amino-struktur s vázaným chlórem $R-N(Cl)-R$ je kolem 10^{-12}. S ohledem na ztrátu chlóru hydrolýzou ve vodném prostředí jsou tedy výhodnější halaminy obsahující amino-struktury [103]. Jako nejstabilnější byl nalezen 2,2,5,5 tetrametylimidazolidin (TMIO) [104]. Pro zajištění reaktivity TMIO s celulózou byla reakcí s formaldehydem vytvořena metylolová skupina na 3 uhlíku (produkt 3 metylol 2,2,5,5 tetrametylimidazol - MTMIO). Struktura TMIO a MTMIO je na obr. 41.



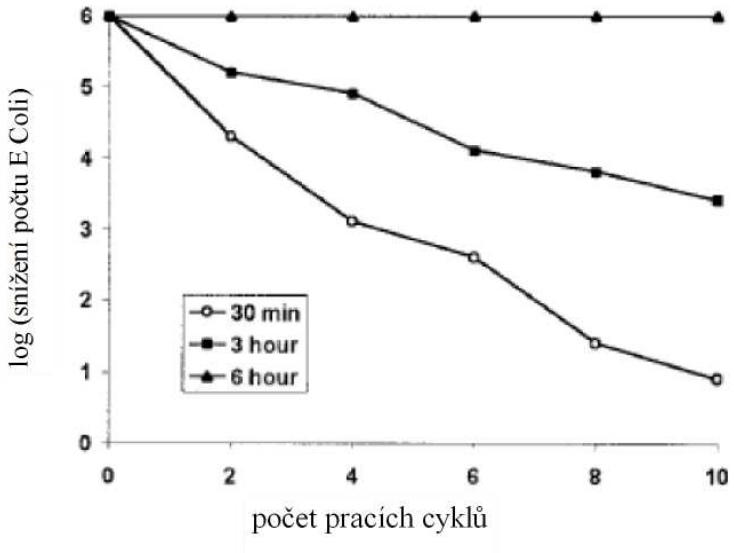
Obr. 41 Struktura TMIO a MTMIO

Metylolová skupina umožňuje tvorbu metylénových můstků s řetězci celulózy a tedy kovalentní vazbu MTMIO (stálá antimikrobiální úprava pro aktivaci v chlornanových bělících lázních). Vazba MTMIO na bavlnu je znázorněna na obr. 42.



Obr. 42 Vazba MTMIO na bavlnu

Při koncentraci 1% MTMIO je potřeba k zajištění právě biocidní úpravy dobu alespoň 30 min., ale při koncentraci 6% MTMIO se tato doba zkracuje na 10 minut. Praním se doba potřebná k docílení baktericidního efektu prodlužuje, ale za 3-6 hod je docíleno baktericidního efektu i po 10 praních (viz. obr. 43).
Po 6 měsících skladování v plastových obalech se antimikrobiální efekt sice snižuje asi o 30%, ale stále je po 2 hodinách kontaktu účinek bakteridicní [104].
Nevýhodou halaminů je, že vzdušná vlhkost může indukovat hydrolýzu vazeb s chlórem a tím dezaktivovat antimikrobiální účinky. Aktivace je však možná použitím chlornanových bělících prostředků. Bavlněná tkanina s obsahem MTMIO o koncentraci 4% obsahuje vlastně 565 ppm chlóru. V bělicí lázni tedy postačuje koncentrace chlóru kolem 150 ppm. Biocidní chování N-halaminů na textiliích je popsáno v práci [171].

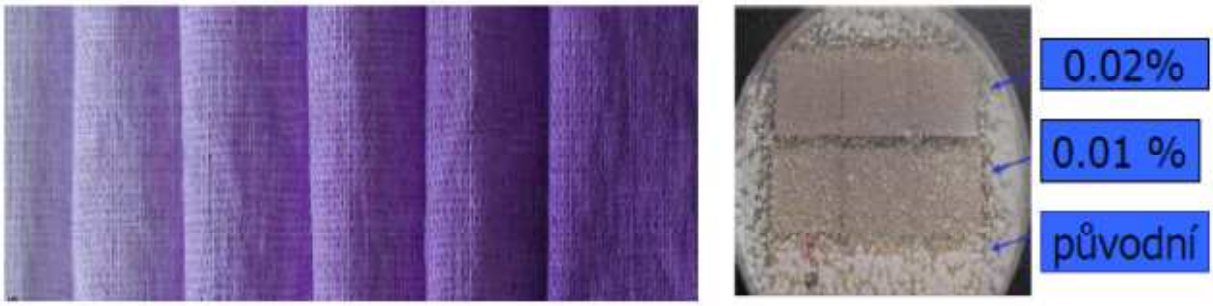


Obr. 43 Vliv opakovaného praní na antimikrobiální aktivitu

Většina antimikrobiálních prostředků však funguje na principu difúze („vymývání“) aktivních látek. Patří sem triclosan, kvartérní amoniové soli, fenolické látky, ionty stříbra. Halaminy jsou příkladem látek fungujících na bázi přímého kontaktu s dostatečnou antibakteriální účinností.

8.11 Barviva

První případ použití barviv pro antimikrobiální terapii bylo léčení malárie pomocí metylénové modři v r. 1891. Červené barvivo Protonsil syntetizované v r. 1932 vlastně zahájilo éru sulfonamidů (léků). Enzymatickou redukcí u tohoto barviva dochází ke tvorbě aktivního metabolitu.
Antimikrobiální účinky mají např. akridinová barviva [18] a bázické barvivo Basic violet 3 (zde antibakteriální aktivita roste s růstem koncentrace barviva ve vlákně - viz obr 44)



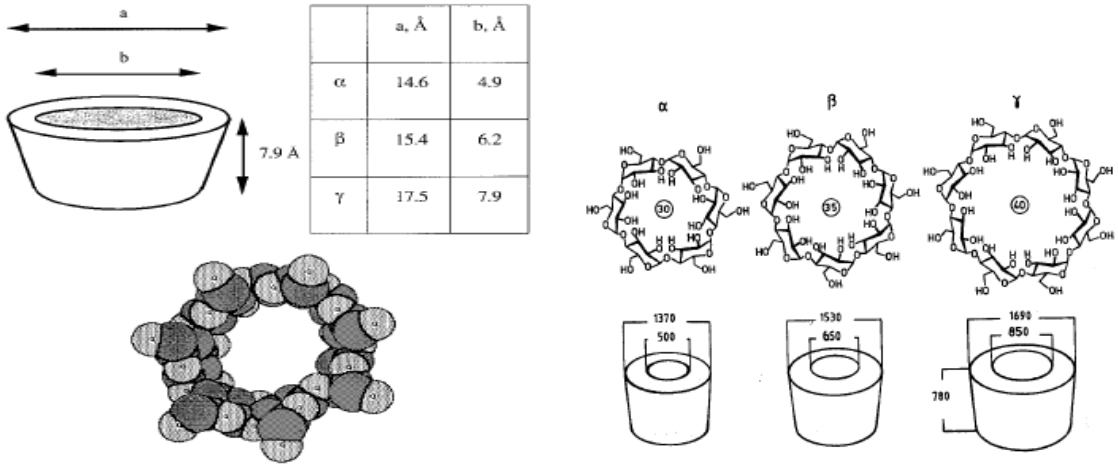
Obr. 44 Antimikrobiální účinky barviva Basic violet 3

Řada barviv funguje jako fotosenzitivní materiály, které v důsledku absorpce záření umožňují tvorbu peroxidů a volných radikálů, resp. singletového kyslíku. Řada fotosenzibilních barviv absorbuje v UV oblasti (např. Psoralen). Známé je také použití krystalové violeti (modři).

Foto antibakteriální vlastnosti metylénové modři a Toluidinové modři jsou známé. Zajímavé je také použití ftalocyaminů, které jsou foto citlivé v blízké IČ oblasti [18]. Je patrné, že vhodným výběrem barviva lze „vybrat“ vlnovou délku světla, která vyvolá antibakteriální působení.
Poměrně významné antimikrobiální efekty má např. barvivo Kayakalan Yellow GL obsahující komplex chrómu [90]. Zvýšení absorpce barviva na akrylových vláknech lze docílit srážením vláken až o 72% v roztoku dusičnanu draselného při 80°C po dobu 3 min.
Antimikrobiální aktivitu projevují také různá přírodní barviva. Kurkumin (C.I. Natural Yellow) má antimikrobiální aktivitu po obarvení vlněných vláken. Antimikrobiální účinek je polotrvalý a snižuje se více působením světla než praním [53].
Pro zajištění antimikrobiální úpravy je možné použít také vybraná ftalocyaminová barviva obsahující komplexy kovů. Místo běžných koncentrací 1 – 3 % je však třeba užít koncentrací kolem 20% z hmoty materiálu. Porovnání antimikrobiálních vlastností vybraných barviv je uvedeno v práci [58]. Jsou k dispozici speciální reaktivní barviva obsahující substance chránící proti hnití.

8.12 Cyklodextriny

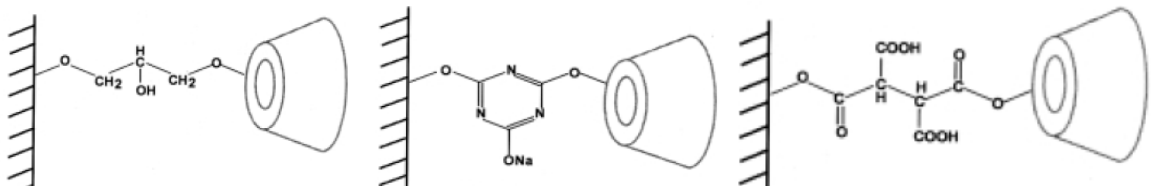
Podle počtu glukózových jednotek se cyklodextriny dělí na α, β, γ obsahující 6, 7 a 8 monosacharidických jednotek.
Přibližné objemy vnitřního hydrofobního prostoru jsou pro α-dextrin 174 10^6 pm^3 pro β-dextrin 262 10^6 pm^3a pro γ-dextrin 427 10^6 pm^3. Standardně používaný β-cyklodextrin má 7 glukózových molekul, průměr vnitřní hydrofobní dutiny 0,6 – 0,7 µm, rozpustnost ve vodě 18,5 g/l při 25°C a bod tání 255 - 265°C .
Struktura cyklodextrinů a přibližné objemy vnitřního hydrofobního prostoru jsou zobrazeny na obr.45.



Obr. 45 Struktura cyklodextrinů [150]

Cyklodexriny jsou schopné zachycovat pachové molekuly nebo vázat antimikrobiální prostředky. Poměrně zajímavou možností jak vázat aktivní substance na povrch vláken je vytvoření systému molekulárních struktur mezi cyklodextriny a aktivními látkami, které jsou

antimikrobiální povahy. Hostitelská molekula cyklodextrinu obklopuje molekulu aktivní látky a izoluje ji.
Toroidální tvar a přítomnost vnitřní hydrofóbní dutiny v cyklodextrinech umožňuje tvorbu tzv. stabilních inkludovaných látek [93]. Tyto vysokomolekulární produkty mohou krystalizovat a mají vlastnosti stejné jako původní látky. Vznikají tak velmi speciální útvary, označované jako molekulární vlaky, kde je několik cyklických molekul připoutáno k dlouhému polymernímu řetězci.
Cyklodextriny mohou také vázat iontové částice, jako jsou J_3^- a malé resp. velké organické molekuly (aromatické kyseliny, aminy, aldehydy, ketony atd.[94, 95].
Cyklodextríny mohou tvořit komplexy s hydrofóbními molekulami. Tyto komplexy, kde hydrofilní část je Triclosan nebo neomycinsulfát, tvoří krystalické látky, které se s výhodou kombinují s biodegradabilními vlákny pro výrobu speciálních vstřebatelných obvazů a chirurgických šicích nití antimikrobiální povahy [175].
Pro vazby cyklodextrinů na textilní vlákna se využívá celé řady technik. Možné mechanismy vazby cyklodextrinů na povrch textilních vláken uvádí [157]. Typické možnosti jsou uvedeny na obr. 46.



a) b) c)

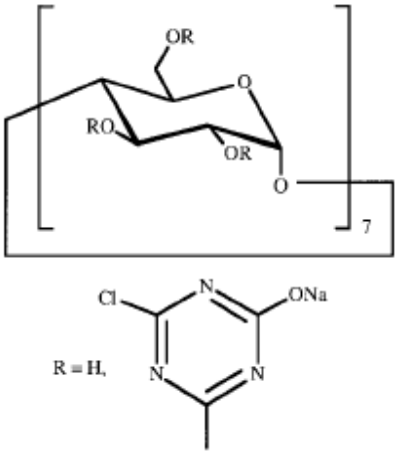
Obr. 46 Možné vazby mezi povrchem vláken a cyklodextriny

Jednotlivé typy vazeb na obr 46 jsou:

a) Cyklodextrin a epichlorhydrin reagují s alkalicelulózou.
b) Triazinylchlorid reaguje s cyklodextrinem a produkt pak reaguje s funkčními skupinami vláken.
c) Polykarboxylové kyseliny reagují se skupinami ve vláknech za vzniku esterů. Estery se převádějí na cyklické anhydridy, které umožňují kovalentní vazbu s cyklodextrinem.

Roubování různých monomerů na celulózu obyčejně vyžaduje tvorbu volných radikálů pomocí oxidačních látek, jako jsou $S_2O_8^{2-}$, *Ce(IV) a Mn (III)*. Výhodné jsou speciálně ionty ceru vytvářející reaktivní místa na celulóze, ale netvořící přechodné volné radikály v roztoku [96]. Tento postup aktivace povrchu celulózy použil Lee [97] pro kovalentní roubování akrylamidometylovaného β-cyklodextrinu (CDNMA).
Další možnosti je využití monochlortriazinyl β-cyklodextrinu (CDMCT) obsahujícího 2-3 reaktivní skupiny na jeden cyklodextrinový prstenec.
Aplikace tohoto produktu je stejná jako barvení reaktivními barvivy. Pouze fixace se provádí za zvýšených teplot. Reaktivní atomy chlóru v triazinylových skupinách mohou reagovat s řadou nukleofilních skupin obsažených ve vláknech (-NHR, -OH, -SH). Výhodou je, že

takto navázané cyklodextriny např. na celulózová vlákna umožňují realizaci řady zajímavých efektů spojených s pohlcováním pachů nebo řízeným uvolněním aktivních látek včetně antimikrobiálních [98].



Struktura CDMCT

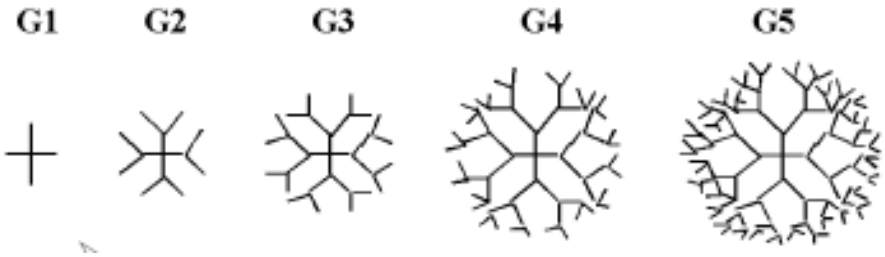
Jako antimikrobiální látky navázané na cyklodextriny lze použít např. kyselinu benzoovou. Tento postup byl použit pro přípravu tkanin z Tencelu s antimikrobiálními účinky [99].
Využití cyklodextrinů a anorganicko/organických hybridních sítí pro upevňování aktivních (včetně bioaktivních) látek na povrch vláken je popsáno v práci [43].

8.13 Porfyriny

Porfyriny a ftalocyaminy jsou schopné ničit patogenní mikroorganismy v přítomnosti viditelného světla. Fotooxidace porfyrinu způsobuje sice jeho fotodegradaci, ale produkty jsou stále fotosenzitivní a navíc stále vůči fotodegradaci [106]. Fotoaktivované porfyriny a ftalocyaminy se hodí pro světlem aktivované antimikrobiální látky [108]. Principem je tvorba reaktivních kyslíkových atomů (superoxidu), které mají krátkou životnost (méně než 40 ns) a malý účinný poloměr (méně než 0,02 µm) [107]. Fotodynamická inaktivace bakterií (ničení baktérií) je poměrně rychlá, po zhruba 1 hodině již většina baktérií není schopna dělení [68]. Porfyriny a jejich deriváty absorbují světlo ve viditelné a UV oblasti s intenzivním absorpčním pásem v modré oblasti spektra. Deriváty obsahující chlór absorbují naopak nejvíce kolem 660 nm (červené světlo) [109]. Je tedy možné řídit antimikrobiální aktivitu na základě vlnové délky použitého světla.
Antimikrobiální působení porfyrinů iniciované působením světla bylo zkoumáno již v 80 tých letech minulého století [105]. Antibakteriální účinek závisí silně na intenzitě osvětlení. Při 10 000 luxech přežívá po 30 min. přes 60 % bakterií, při 40 000 luxech je to kolem 35 % a při 60 000 luxech je to pod 1 % bakterií [106].
Pro vazbu protoporfyrinu IX na povrch polyamidových vláken se používá aktivace povrchu roubováním kyselinou akrylovou. Postup přípravy je podrobně popsán v práci [69]. Takto připravená vlákna mají výbornou antimikrobiální účinnost při použití osvětlení 60 000 luxů po dobu 20 min. Při nižších intenzitách osvitu (běžně je v místnostech asi 30 000 luxů) je efekt nižší, ale pro St. Aureus postačující. Pro E. Coli je antimikrobiální aktivita těchto vláken nepatrná.

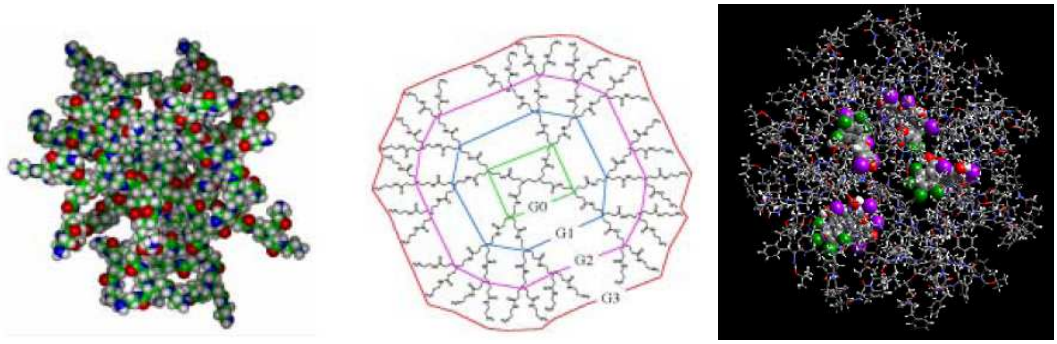
8.14 Dendrimery

Velmi zajímavé je využití dendrimerů jako antimikrobiálních prostředků [116]. Dendrimery jsou poměrně novou skupinou silně rozvětvených makromolekulárních struktur, kde jednotlivé větve vycházejí z centrálního jádra [117].



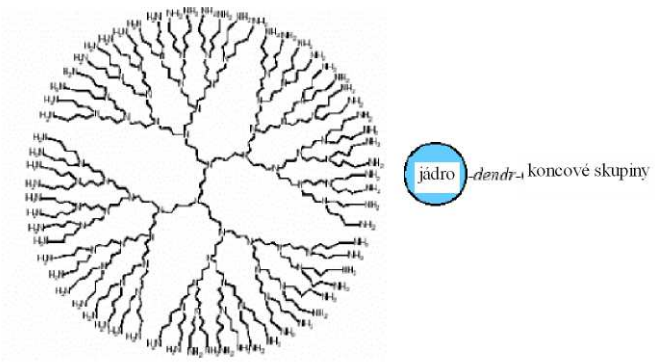
Obr. 47 Schematická konstrukce dendrimerů [117]

Typická struktura dendrimerů je na obr. 48



Obr. 48 Typická struktura dendrimerů a molekulární dendritické klícky [205]

Syntéza dendrimerů je vlastně iterativní sekvencí reakčních kroků [205]. Mezi standardně vyráběné dendrimery patří poly(amidoaminy) PAMAN s obchodním názvem Starburst a polypropyleniminový dendrimer PPI s obchodním názvem Astrazol (obr. 49).



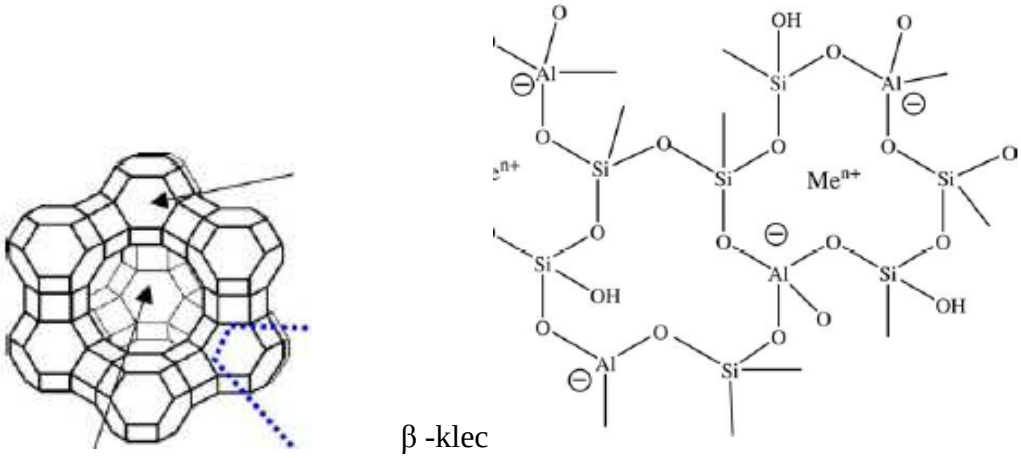
Obr. 49 Polypropylenimin dendrimer PPI (Astrazol) [205]

Dendrimery lze přizpůsobit tak, aby centrální jádro obsahovalo dutinu potřebných rozměrů a na jednotlivých větvích byly navázány potřebné funkční skupiny s vysokou lokální koncentrací. Pokud jsou jako funkční skupiny zvoleny biocidy, které ovlivňují především buněčné stěny, lze získat dendrimery s vysokou antibakteriální účinností.
Příkladem je polypropylenimin dendrimer obsahující kvartérní amoniové látky (dimetyldodecylamoniové skupiny) [118]. Tento dendrimer obsahující na povrchu 16 aktivních skupina je o dva řády účinnější než samotná kvartérní amoniová látka pro Gram negativní bakterie E. Coli. Biocidní dendrimer je také velmi účinný pro Gram pozitivní bakterie St.Aureus, které díky své jednodušší struktuře lépe odolávají řadě baktericidních prostředků.
Aktimikrobiální účinek těchto relativně nových biocidů závisí na typu dendrimeru, délce hydrofobního řetězce kvartérní amoniové látky a přítomnosti protiontu (aniontu). Pomocí těchto parametrů lze řídit biocidní účinnost pro specifické druhy bakterií.
Jednou z možností jak eliminovat účinek bakterií a mikrobů je zabránit jejich uchycení na hostitelský povrch (bez uchycení bakterií není obyčejně možná jejich kolonizace, což vede přirozeně k eliminaci jejich negativních účinků). Mnoho bakterií podobně jako viry, využívá pro uchycení na hostitelské buňky sacharidů na jejich povrchu, kde se zachycují slabými interakcemi. Dendrimery mohou sloužit jako účinné polyvalentní inhibitory těchto interakcí [119].
Další možností je zapouzdření aktivních látek do „dendritické skříňky“ tj. vnitřní dutiny dendrimerů [120]. Např. do modifikovaného polypropyleniminového dendrimeru lze zapouzdřit látky od molekulové hmotnosti 139 do 962 s tím, že jsou selektivně uvolňovány. Pro antimikrobiální účely lze využít také glykodendrimerů, které jsou složeny z lysinového jádra a větví z organických polysilanů [121]. Tyto látky mají výrazné antivirální účinky.

8.15 Zeolity

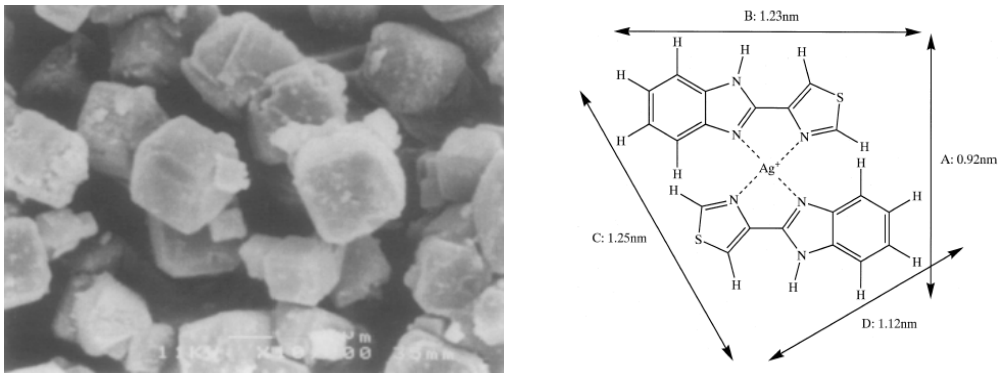
Pojem zeolit byl původně užíván pro přírodní minerály, které mají schopnost iontové výměny (kationtů) a reversibilní desorpci/absorpci vody.
Zeolity jsou anorganické mikroporézní krystalické struktury s negativním nábojem (polykationty). Jsou schopné přitahovat baktérie a také pohlcovat zápach. Jde o přírodní nebo synteticky připravené látky obsahující 3D struktury vytvořené z SiO_4 a Al_2O_3 s kovy alkalických zemin jako protiionty. Tvoří čtyřstěny založené na $[SiO_4]^{4-}$ a $[AlO_4]^{5-}$spojené kyslíkovými atomy (viz. obr. 50). Zeolity obsahují dutiny označované jako klece (viz. obr. 57).
V současnosti je známo kolem 40 přírodních a 200 syntetických zeolitů. Běžné jsou mordenit, chabaxit, erionit a klinoptilolit. Ve struktuře zeolitů jsou některé atomy křemíku nahrazeny atomy hliníku, což vede ke vzniku negativně nabité struktury díky rozdílu mezi čtyřstěny $(AlO_4)^{5-}$ a $(SiO_4)^{4-}$. Místa s negativním nábojem jsou obsazena protiiontem, obyčejně kationtem ze třídy alkalických kovů (Na^+, K^+ atd.). Mohou to být také kationy kovů Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, které mají antimikrobiální účinky. Krystalická kostra zeolitů může být obecně tvořena třírozměrnými kombinacemi čtyřstěnů typu $(Prvek)O_4$, kde Prvek = Si, Al, B, Fe, P, Co atd. spojené atomy kyslíku. Struktura (Prvek) - O – Si tvoří prstence různých tvarů a

rozměrů, kde jsou vytvořeny kanálky (velikosti do 1 µm) a klícky schopné zachycovat molekuly definovaných rozměrů (molekulární síta).



Obr. 50 Plošná a prostorová struktura zeolitů

Celulóza díky svým hydroxylovým skupinám působí na částice aluminosilikátů a podporuje vznik zárodků (krystalických) zeolitů. Další aktivní místa pro krystalizaci zeolitů lze získat chemickým zpracováním (řízenou degradací) celulózy [186].
Firma Kando vyvinula antibakteriální prostředek Bacterkiller na bázi zeolitu obsahujícího Ag^+. Montefibre používá titanosilikáty s tetrádami TiO_2 SiO_4. Pro PES se používá zirkonium fosfát.
Zeolit stříbra vzniká ze zeolitů nahrazením protiiontů alkalických kovů protiiontem Ag^+. Při jeho použití jako antibakteriálního prostředku dochází ve vodném prostředí (stačí pot nebo přirozená vlhkost) k uvolňování malého množství Ag^+ (kolem 10 ppm), což postačuje k inaktivaci celé řady baktérií. Antimikrobiální prostředek Zeomic AJ10N je zeolit stříbra dodávaný jako bílý prášek s velikostí částic 0,6 – 2,5 µm s měrnou povrchovou plochou 600 m^2/g a měrnou hmotností 400 kg/m^3. Částice obsahují póry o velikosti 0,4 µm. Obsah stříbra je 2,5% a zinku 14,5% (viz obr.51).



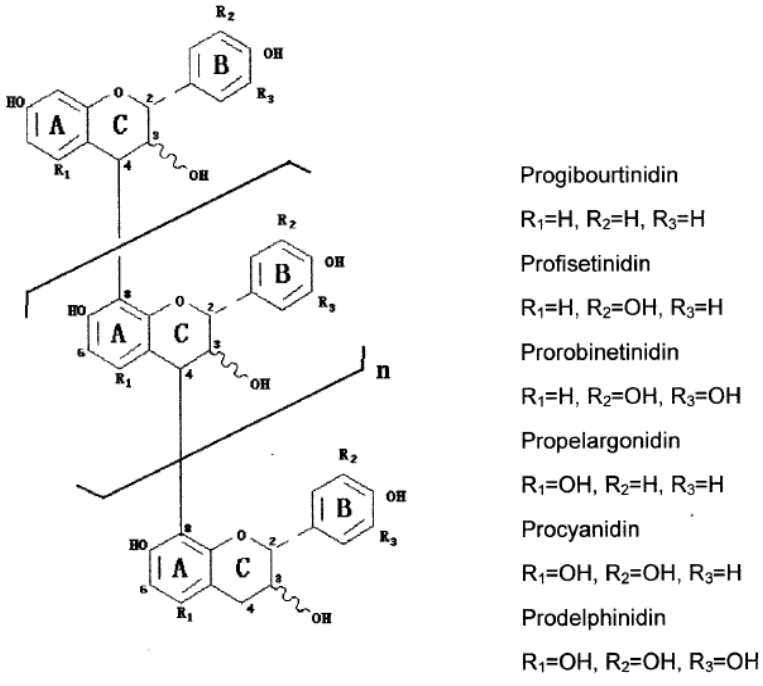
Obr. 51 Struktura a složení prostředku Zeomic AJ10N

Zajímavou možností je využití vrstevnaté struktury některých kaolinů (montmorillonity) a jejich schopností vázat kationtové sloučeniny pro přípravu antimikrobiálních prostředků. Tyto

kaoliny se přidávají do taveniny před zvlákňováním (nanokompozitní vlákna) za účelem zlepšení mechanických vlastností a zvýšení odolnosti vůči působení tepla. V práci [188] je popsána příprava kaolinů s antimikrobiálními vlastnostmi využívající možností tvorby chelátů stříbra. Příklady komerčních antimikrobiálních prostředků obsahujících zeolity jsou Zeomic, Apacider, Aglon, Bactekiller a Novaron.

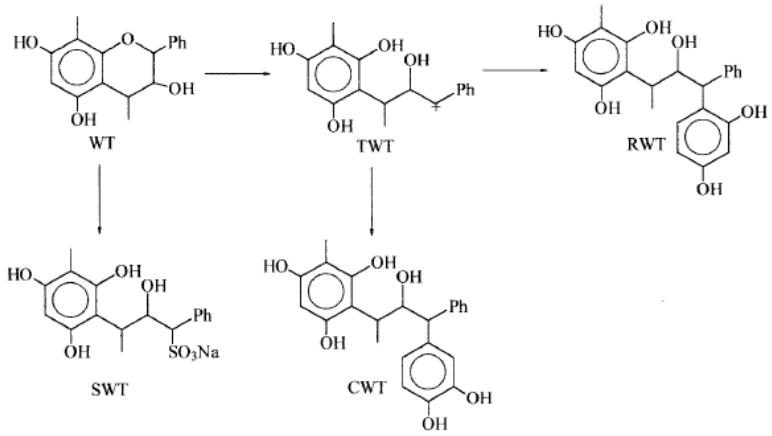
8.16 Přírodní antimikrobiální látky

Existuje celá řada přírodních substancí s větším či menším antibakteriálním efektem. Mezi často uváděné patří „Tea Tree Oil“, Aloe Vera“ a „Neem Tree“ (obsahující jako aktivní látku acemannane). V práci [52] bylo zjištěno, že některé byliny a části stromů obsahují přírodní antimikrobiální látky, které lze isolovat extrakcí v metanolu. Nejvýraznější účinek měla rostlina (Azadirachta Indica). Vlákna stonků z rostlin Apocynum Cannabium (Indian hemp) a Apocynum Venetum mají také výrazné antimikrobiální účinky.
Strom Neem (Azadirachta Indica) je zdrojem antibakteriálních látek. Jednou z nejaktivnějších je triterpen Azdirachtin [164]. Zapouzdřený olej z Neem se používá pro antimikrobiální úpravy textilií. Extrakt z Neem je dodáván některými Indickými firmami. Tento extrakt se dá aplikovat vytahováním z lázně na vlněný materiál. Bayer AG patentovala postup využívající Neem oleje ve vodném prostředí, který lze nanášet na textilie [165]. Je možné použít extraktu z Neem v kombinaci se zesíťovacím prostředkem pro realizaci antimikrobiální úpravy bavlny.
Jedním z přírodních antimikrobiálních a přitom biodegradabilních prostředků je stromová kůra resp. její aktivní složka tanin. Tanin je souhrnné označení pro skupinu látek fenolické povahy, které jsou obsaženy prakticky ve všech rostlinách (kůře, zdřevnatělých částech, kořenech, listech, plodech atd.). Molekulová hmotnost je od 500 do 3000. Obecně se tanin dělí na hydrolyzovatelný a nehydrolyzovatelný (kondenzovaný).
Struktura nehydrolyzovatelného taninu je na obr. 52.



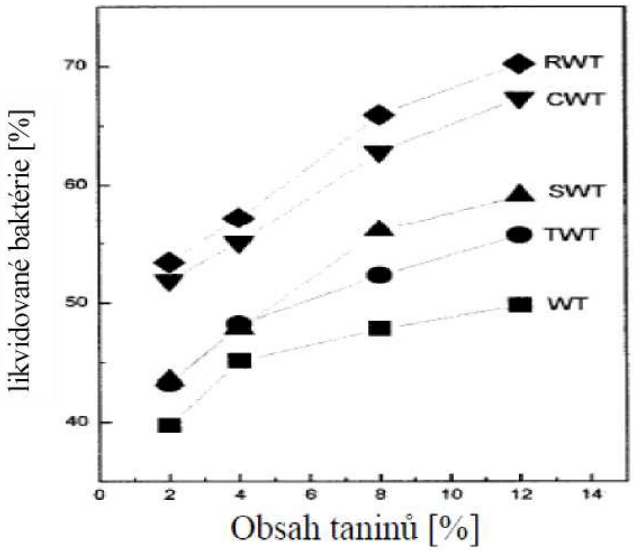
Obr. 52 Struktura taninu

Nehydrolyzovatelný tanin se váže na buňky pohybujících se baktérií a omezuje jejich růst (blokuje aktivitu proteáz) [179]. Tanin z kůry proutí rostlin akácie mearnsi (rychle rostoucích) obsahuje výrazné množství kondenzovaného taninu, který se hodí pro účely antimikrobiální biodegradovatelné ochrany např. polyuretanů [180].
Za účelem zlepšení antimikrobiální aktivity taninu je možné použít cele řady různých chemických modifikací (obr. 53).



Obr. 53 Chemická modifikace taninu (WT), sulfonace (SWT), modifikace kyselinou trichloroctovou (TWT), resorcinolace (RWT), katecholace (CWT)

Ukázalo se , že zejména RWT má dostateční antimikrobiální účinky (viz obr.54) a navíc podporuje biodegradaci polyuretanů v zemi.



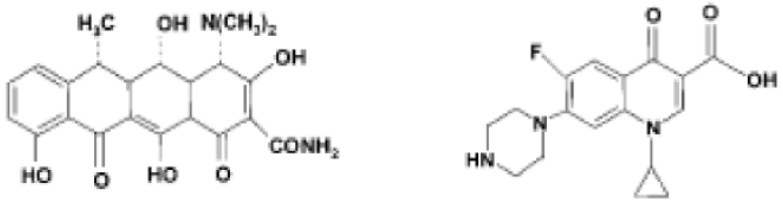
Obr. 54 Vliv obsahu taninů na podíl likvidovaných baktérií St. Aureus

Antibiakteriální chování vykazuje také vlákna získaná z rostlin Apocynum venetum (divoký čaj). Vlákna mají dobrou antibakteriální účinnost pro gram negativní baktérie a nízkou účinnost pro gram pozitivní baktérie. Obecně je jejich antimikrobiální účinek pouze omezený [39].

8.17 Antibiotika

Antibiotika jsou standardně používanými léčivy pro likvidaci patogenních typů baktérií. Antibiotika přerušují některé procesy důležité pro život mikroorganismů (syntéza proteinů, replikace DNA) Je třeba uvést, že na rozdíl od antibiotik působí antimikrobiální prostředky často komplexně na buněčné stěny (zvýšení propustnosti, resp. jejich porušení), způsobují přerušení respirace, snížení dodávky nutrietů, oxidaci a inhibici enzymatických procesů. Tím je podstatně snížena možnost adaptace mikroorganismů na tyto prostředky.

V práci [57] je popsáno použití antibiotika gentamicin sulfát o koncentraci $7 – 10^{-3}$ mol/l, které je vázáno iontově výměnným mechanismem (chemisorpcí zas vzniku vazby – COO^- H_3N^+–) na povrch polyesterových vláken aktivovaných působením plasmy. Pro akrylová vlákna je provedena aktivace saponifikací skupin – CN vodným roztokem křemičitanu sodného. Principu iontově výměnné vazby na povrch textilií lze využít také pro přípravu textilií umožňující dávkování léčiv aplikovaných přes kůži. Maximální sorpční kapacita Gentamicin sulfátu na akrylová vlákna byla 118 mg na gram vlákna. V práci [185] je popsán způsob vytahování antibiotik Doxy (tetracyklin) a Cipro (fluoroquinolon) na vlněná vlákna



Doxycillin Ciproflaxacin

Antibiotika Doxy a Cipro

Vzhledem ke kationtové povaze obou antibiotik bylo voleno pH 6,5. Zvýšení sorpce obou antibiotik bylo docíleno částečnou hydrolýzou vlny při 40°C.

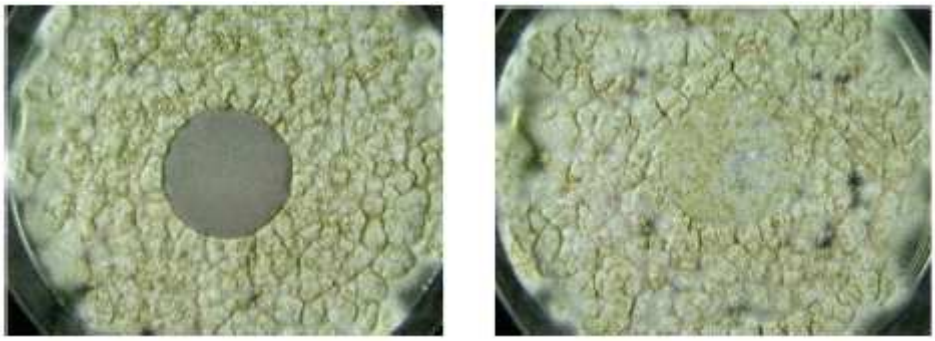
8.18 SAM polymery

V práci [198] je popsána nová třída SAM (sustainable active microbicidal) polymerů. Na rozdíl od klasických polymerů s antimikrobiálními vlastnostmi jsou odpovídající monomery biologicky neaktivní. Antimikrobiálně působí tedy pouze polymer, který neuvolňuje žádné aktivní látky.

Polymery SAM mají uhlíkový hlavní řetězec s hustě rozloženými bočními funkčními skupinami obsahujícími aminoskupiny. Polymery jsou nerozpustné ve vodě, ale rozpustné v řadě organických rozpouštědel (speciálně polárních). Dají se připravit z komerčně dostupných monomerů. Typická molekulová hmotnost je kolem 50 000 – 500 000 a teplota zeskelnění je kolem 40°C. Jejich tepelná stabilita je do 180°C.

Při antimikrobiálním působení dochází ke snížení reprodukční aktivity baktérií a depolarizaci cytoplasmatické membrány spojené se zvýšením její permeability.

Na obr. 55 je ukázáno působení plísní na textilii obsahující SAM polymer a na textilii bez úpravy. Je patrné, že nevzniká inhibiční zóna.



SAM polymer bez úpravy

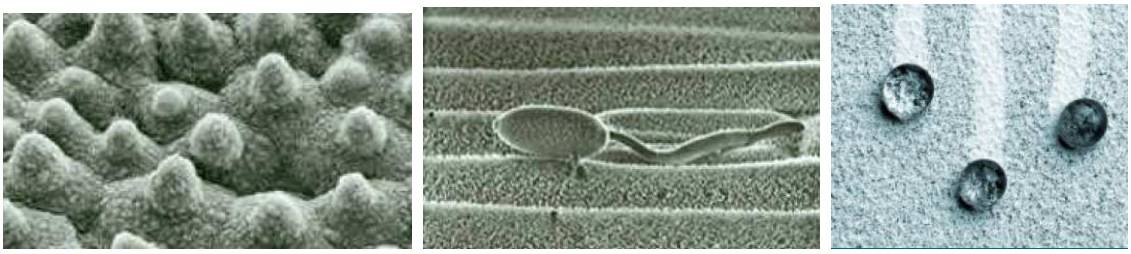
Obr. 55 Působení plísní na textilii obsahující SAM polymer a na textilii bez úpravy

Antimikrobiální prostředek tvořený SAM polymerem je dodáván pod názvem AMINA T100 (Degussa).

8.19 Mechanické omezení přítomnosti mikrobů

Pro zajištění růsti mikroorganismů je potřebné jisté minimální množství ve shlucích, aby nedošlo k jejich zániku. Ulpívání baktérií na povrchu polymerů závisí na typu polymeru a na druhu baktérie. Ulpívání však není výrazně ovlivněno biodegradací povrchu. Volná energie adheze baktérií je negativní, což ukazuje, že adheze je termodynamicky výhodná. Nejvíce negativní je volná energie adheze pro P.aeruginosa a nejméně negativní je volná energie adheze pro St.epidermis. Bakterie E. Coli mají největší negativní volnou energii adheze pro polypropylen [203].

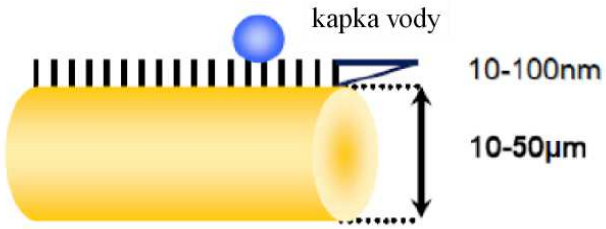
Vlivem tzv. lotosového efektu je mechanicky bráněno usazování mikrobů, resp. je docíleno jejich odstranění např. v důsledku přítomnost kapek vody (obr. 56).



a) struktura lotosového listu b) baktérie na povrchu lotosu c) samočisticí efekt lotosu

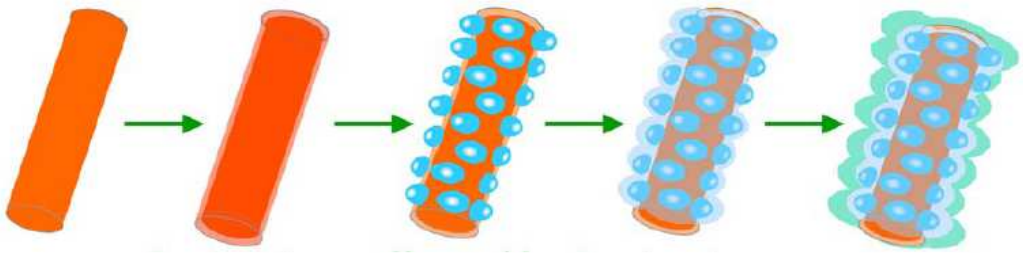
Obr. 56 Lotosový efekt

K „lotosovému“ efektu dochází, pokud jsou na hydrofobním povrchu nerovnosti v nano měřítku. Bylo zjištěno, že je třeba dodržet jistý poměr mezi výškou a šířkou nerovností. Vzdálenosti mezi nerovnostmi se mohou pohybovat v rozmezí několika mm až 10 µm. Schematicky je struktura vedoucí k „lotosovému“ efektu na obr. 57.



Obr. 57 Struktura „lotosovéhu“ efektu

Lotus efektu lze docílit např. úpravou povrchu vláken nanočásticemi stříbra a následným pokrytím povrchu vrstvičkou polyglycidyl metakrylátu (Braun P.: Clemson University – viz. obr. 58). Úprava se provádí po barvení a hodí se pro všechny textilní materiály.



Původní reaktivní povrch1 nano-stříbro reaktivní povrch2 hydrofobní vrstva

Obr. 58 Lotosový efekt na vláknech

Lotosový efekt se s výhodou používá pro tvorbu povrchů, které se lépe čistí a udržují. Je to také přirozená antibakteriální úprava omezující uchycení baktérií na povrchu textilií.
Mechanicky lze zabránit usazování bakterií na povrchu textilií buď pomocí hydrogel tvořícího nánosu např. roubování polyetylénglykolu [125] nebo vytvořením ultra-hydrofóbního povrchu (úhel kontaktní více než 150°) [126]. V obou případech je adheze mikrobů silně omezena.
U lékařských plášťů typu SMART Gown je použita mechanická zábrana pronikání virů pomocí neporézní membrány, která však nebrání transportu vlhkosti difusním mechanismem.
Fyzikální bariera pronikání mikroorganismů spočívá ve vytvoření filmu na povrchu textilie s velikostí pórů menších, než je rozměr mikroorganismu. Pro baktérie je spodní hranice póru kolem 0,5 µm. Další možnost je použití membrány, která není porézní, ale umožňuje odvod vlhkosti difusními mechanismem, případně mikroporézní membrány s dostatečně malými póry. Oděvní textilie pro chirurgické operační pláště a chirurgické potahové textilie musí splňovat tři základní požadavky [9]:

- nepropustnost pro kapaliny,
- absorpční schopnosti,
- propustnost pro vzduch a vodní páru.

Speciálně pro chirurgické pláště se kromě antibakteriálních vlastností požaduje také ochrana proti patogenům obsaženým v krvi pacientů (např. HIV). Pláště tedy musí bránit pronikání krve. Kombinované repelentní úpravy a antimikrobiální úpravy je možno docílit pomocí

kvarterních amoniových solí obsahujících perfluoroalkylové skupiny a diallylové skupiny. Tyto přípravky lze použít buď jako přísadu do polymerů nebo jako konečnou antimikrobiálně repelentní úpravu [172].

9. Antimikrobiální vlákna

Existuje celá řada patentovaných postupů přípravy vláken nebo polymerů s antibakteriálními vlastnostmi přídavkem aktivní substance před zvlákňováním. Kromě částic čistých kovů, zeolitů s obsahem kovů a kovových anorganických sloučenin se používají např. stříbrná sůl karboxymetyl celulózy (nerozpustná ve vodě) [134] nebo samostatné zeolity [135]. S výhodou se aktivní látka umisťuje do povrchové vrstvy nebo se používá speciálních postupů jak zvyšovat koncentraci aditiva v blízkosti povrchu [136]. Speciálně pro netkané textilie je výhodné využít termopojivých vláken (kopolyesterů s bodem tání 80°C – 160°C) do nichž je před zvlákňováním přidán antimikrobiální prostředek [137].

Při přípravě vláken se postupuje shodně jako v případě přídavků jiných aditiv. Velikost částic se pohybuje od 1–10 μm a koncentrace kolem 0,5 %.

Pro zlepšení migrace části kationtů kovů z vláken se často používá přídavek plastifikátorů, nebo tepelné a elektrické leptání povrchu, případně řízené alkalické povrchové odbourávání u polyesterů. Při zvlákňování z roztoků lze použít i aktivní látky, které nejsou tepelně stálé, resp. těkají. Zajímavé je také použití přídavku mědi (resp. CuS) do zvlákňovacího roztoku při přípravě měďnato-amoniakálního celulózového hedvábí. Příkladem je bikomponentní celulózové vlákno ASAHI-BCY obsahující v jádře CuS. Problémem je většinou zabarvení, resp. zešednutí vláken vlivem antibakteriálního prostředku.

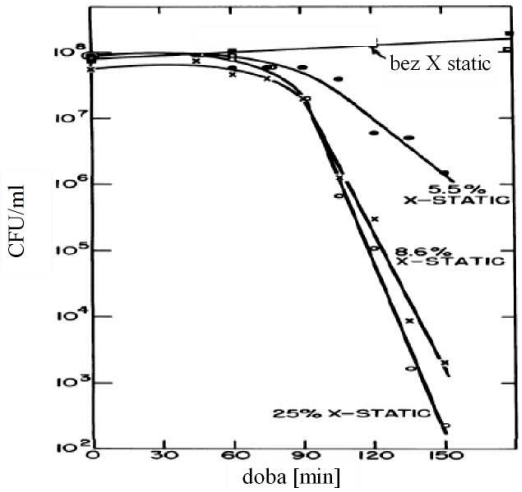
Přehled základních výrobců antibakteriálních vláken je uveden v tab. 8.

Tabulka 8 Biologicky aktivní vlákna

Produkt	Země	Výrobce
Amicor Breathe	GB	Acordis Acrylic Fibres, Bradford
Amicor Plus	GB	Acordis Acrylic Fibres, Bradford
Amicor Protect	GB	Acrodis Acrylic Fibres, Bradford
Amicor Pure	GB	Acrodis Acrylic Fibres, Bradford
Amipure	GB	Acordis Acrylic Fibres, Bradford
ASOTA AM	A	ASOTA Ges.s.b.H., Linz
Fillwell®Wellcare Anti-Dustmite Fibros	Ireland	Wellman International Ltd.
Lyocell-Spezialfaser SeaCell®Active	D	Alceru Schwarza, Rudolstadt
New Tafel Parclean	J	Mitsubishi Rayon Co., Ltd.
Shieldex® Silverline	D	Statex Produktions, Bremen
Trevira bioactive	D	Trevira GmbH, Bobingen
Trevira bioactive E2	D	Trevira GmbH, Bobingen
Trevira CS bioactive	D	Trevira GmbH, Bobingen
X-Static®Fibre	USA	Noble Fiber Technol. Scranton, PA

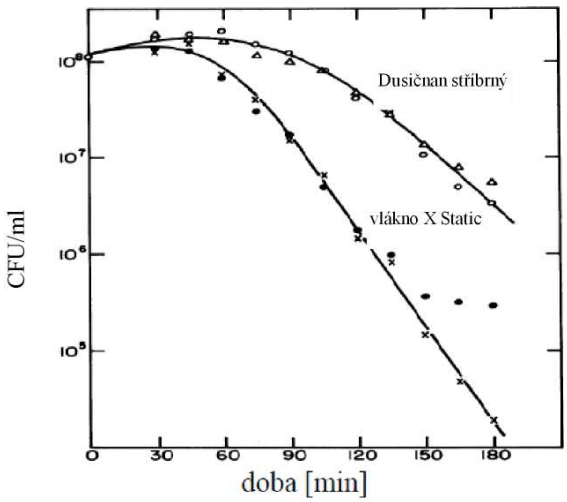
Komerční antimikrobiální vlákna jsou Rhovyl AS (Rhovyl), Amicor a Amicor Plus (Amicor), Silverfresh (Novaceta). Microsafe AM (Hoeclst), Baktekiller (Kanebo), Liverfresh N a Liverfresh A (Kanebo), Lufnen VA (Kanebo), SA 30 (Kuraray), Bolfur (Unitika), FV 4503

(Azota), Chitopoly (Fuji), Thunderon (Niko Samno). Vlákno X-Static je polyamid obsahující 12% stříbra na povrchu dodaného chemickým způsobem (pravděpodobně převedením iontů Ag^+ z roztoku na částice Ag vhodnou slabou organickou kyselinou). Vliv obsahu X-Static vláken v textilii na rychlost ničení bakterií je zřejmý z obr. 59.



Obr. 59 Kinetika ničení baktérií (CFU/ml) pro textilie s různým obsahem vláken X-Static

Je patrné asi hodinové zpoždění v působení X-Static. Již 5,5% vláken X-Static stačí k bakteriostatickému účinku po 150 min. Baktericidní účinek po 150 min vyžaduje alespoň 6,6% vláken X-Static. Pro úplné vyhubení baktérií je však třeba 25% vláken X-Static [138]. Po 24 hodinách zpracování vláken X-Static v roztoku soli při 37°C došlo k uvolnění 2,15 μg Ag/ml. Přibližně 75% z tohoto množství se uvolnilo v průběhu první hodiny. Během hodinového působení při 37°C na bakterie E. Coli bylo zjištěno, že na jednu bakterii připadlo $1{,}2.10^7$ iontů stříbra. Porovnání baktericidního účinku iontů Ag^+ z vlákna X-Static a z $AgNO_3$ je znázorněno na obr. 60



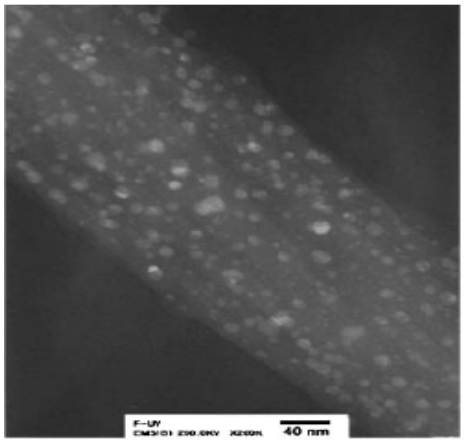
Obr. 60 Vliv doby působení na počet baktérií (CFU/ml) při baktericidním působení iontů Ag^+ z vlákna X-Static a z $AgNO_3$ [138]

Je opět patrná zhruba hodinová prodleva v obou případech a značně výraznější efekt iontů uvolněných z vlákna X-Static. Je zajímavé, že snížení obsahu soli pod fyziologickou úroveň snižuje antibakteriální účinnost Ag^+ pravděpodobně v důsledku nedostatečného množství iontů Na^+ nahrazujícího ve vláknech ionty stříbra.
Účinek iontů stříbra na tvorbu nedisociovatelných komplexů s kyselinou deoxyribonukleovou byl prokázán v práci [139]. Antimikrobiální prostředek na bázi stříbra využívá technologie Biosilver. Vlákno Cellfine S (TOYOBO) využívá jako antimikrobiální prostředek nanočástic stříbra o velikosti 5 nm. Antimikrobiální vlákno „Mipan-Nano-Magic Silver“ využívá nano částic stříbra jako příměsí do polymerů před zvlákňováním. Vlákno Inbue (KoSa) obsahuje v polyesterové matici částice keramiky s vázaným stříbrem.
Prostředků založených na působení iontů stříbra se s výhodou používá u řady vláken. Příkladem vláken tohoto typu jsou:

- polyesterová vlákna Trevira bioactive (Trevira), Tertial Saniwear (Montefibre),
- polyamidová vlákna R-Stat, Livefresh (Kanebo), Meryl Skinlife (Nylstar) X-Static (Noble Fiber Tech.),
- polypropylénová vlákna Asota AM Sanitary (Asota),
- celulózová vlákna SeaCell Active (Zimmer).

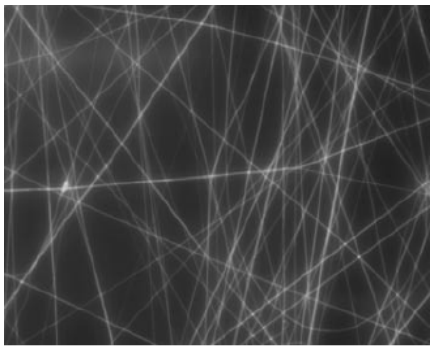
Vlákno Trevira CS bioactive obsahuje stejně jako klasická Trevira bioactive vázané stříbro, ale výchozím polymerem je nehořlavá Trevira CS. Trevira bioactive využívá stříbrných iontů vázaných na keramickém nosiči. Montefibre vyvinula akrylové vlákno obsahující jako přísadu anorganický přípravek na bázi TiO_4 /Al_2O_3 a Ag. A.M.Y. Unifi Inc. je vlákno obsahující částice keramiky s vázaným stříbrem.
Vlákno Rayon Panakeira (Daywabo Co) obsahuje jako antimikrobiální prostředek ve viskózových vláknech speciální keramické částice účinné po osvětlení. Keramické částice mají fotokatalytické účinky a působí tedy jako antibakteriální, zápach a kouř omezující a samočistící materiál [47].
Vlákno Alceru Silver se vyrábí pomocí technologie Alceru. Využívá se výroby celulózových vláken z roztoku N-metyl morfolin N-oxidu (NMMNO). Do zvlákňovacího roztoku se přidávají speciální přísady s iontově výměnným účinkem, která jsou schopny vázat ionty kovů. Vzniklá vlákna se zpracují v roztoku obsahujícím ionty Ag^+. Je možné docílit výtěžek až 80 g stříbra na kg vlákna bez ztráty textilního charakteru. Standardní jemnost vláken je v současné době 4-7 dtex [34].
V práci [63] je popsána výroba C/S bikomponentního vlákna kde je v povrchové vrstvě polyester s obsahem 3% nano Ag Zn kompozitu (velikost kolem 100 µm) a v jádře pouze polyester. Toto vlákno má výborné antistatické vlastnosti (objemový odpor kolem $10^9\Omega$ cm) a je antibakteriální vůči gram pozitiním i gram negativním bakteriím. Jeho vlastnosti se prakticky neliší od polyesterových vláken.
Antibakteriální přísada obsahující nano Ag a Zn jako účinné substance a TiO_2 jako nosič (velikost 0,5 µm) umožňuje snadnou výrobu velmi jemných polypropylénových vláken.
Způsob přípravy acetátových nanovláken o průměru 610 nm obsahujících částice stříbra o velikosti 3 – 16 nm je popsán v práci [112]. Stříbrné ionty v těchto vláknech byly fotoredukcí převedeny na částice stříbra, které byly stabilizovány interakcí s karboxylovými skupinami

vlákna. Tato nanovlákna mají velmi silné mikrobiální účinky. Rozmístění částic je patrné z obr. 61.



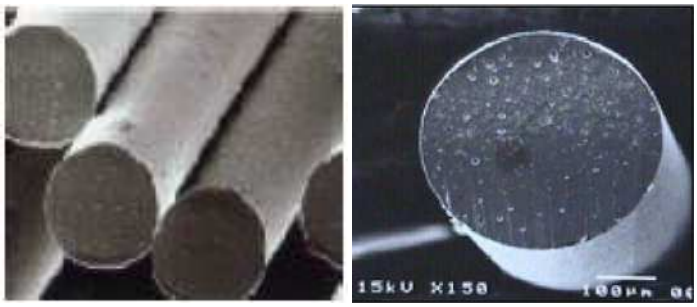
Obr. 61 Acetátová nanovlákna s částicem stříbra [112]

Yang [113] připravil ultrajemná akrylová vlákna (400 nm) obsahující nanočástice stříbra o rozměru 100 nm.
Nano vlákna (50 – 300 nm) na bázi kyseliny L-polymléčné s obsahem nanočástic magnetitu (Fe_3O_4) o velikosti 5 – 20 nm (viz. obr. 62) vykazující superparamagnetické vlastnosti jsou popsána v práci [115].



Obr. 62 Nanovlákna na bázi kyseliny L-polymléčné s obsahem nano částic magnetitu (Fe_3O_4) [115]

R Stat/N je polyamid 6,6 a R Stat/N je polyesterové vlákno obsahující na povrchu 0,2 nm silnou vrstvičku vodivého sulfidu mědi CuS. Tato vlákna mají stálé antibakteriální účinky a jsou elektricky vodivá (elektrický odpor je 10^4 - 10^5 Ω/cm).
V r. 1996 bylo uvedeno na trh vlákno Livefresh-N-Neo obsahující fosfátové ionty v keramických částicích s obsahem stříbra (viz. obr. 63).
Polyesterová antibakteriální vlákna LiveFresh P Neo obsahují anorganické přísady. Kanebo v r. 1986 uvedla na trh polyamidové antimikrobiální vlákno Livefresh-N obsahující jako přísadu zeolit Ag. Allied Chemical vyrábí vlákno Anso IV a Halofresh AM.
Keramické antimikrobiální přísady obsahuje vlákno SA30 (Kuraray). Akrylová vlákna obsahující soli kovů se dodávají pod značkou Courtek M (Courtaulds).



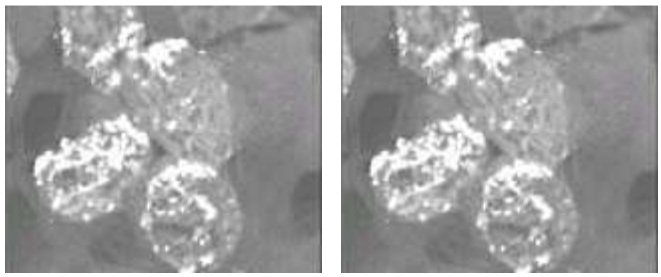
Obr. 63 Vlákna Livefresh N-Neo (keramické částice s obsahem Ag) Kanebo

Thunderon je vodivé antimikrobiální akrylové vlákno připravené reakcí CuS s jeho povrchem. Vlákno má průměr 15 – 19 μm a vodivost 10^{-1} až 10^{-2} Ω/cm. Mechanickými vlastnostmi se příliš neliší od akrylových vláken. Navlhavost je 2% a bod měknutí 190 – 240°C. Vodivé akrylové vlákno Thunderon je připraveno reakcí sirníku měďnatého CuS s povrchem vlákna. Vodivá vrstva má tloušťku 30-100 μm a elektrický specifický odpor je 10-10^{-2} Ω cm. Navlhavost je 2% a bod měknutí 190 – 240^{o}C.

Vlákna NuiZen na bázi polyamidu 6.6 a polyesteru obsahují v povrchové vrstvě (silné kolem 0,2 μm) vázaný sirník mědnatý. Vlivem vlhkosti dochází k migraci iontů mědi, které se vážou na thiolové skupiny (SH) enzymů v membránách bakterií. Tím ovlivňují jejich metabolismus a zabraňují jejich dělení. Jde o typicky bakteriostatický účinek. Vlákna jsou navíc elektricky vodivá. Pro dosažení potřebného účinku stačí 3% těchto vláken ve směsi. Vlákno NuiZen určené proti roztočům způsobuje jejich 95%- ní úmrtnost do 8 dnů.

Antibakteriální polyamidové vlákno obsahující částice fosfátového skla je popsáno v práci [64].

Vlákno SeaCell Active obsahuje stříbro vázané na celulózové vlákno obsahující výtažek z mořských řas (viz. obr. 64). Má antibakteriální a antifungální účinky (pro plísně třídy Candida). Tyto plísně způsobují svědivé záněty záhybů kůže v uzavřených místech stálé teploty a vlhkosti, jako jsou podpaždí a oblast genitálií. [31].



Obr. 64 Příčný řez vláknem SeaCell Aktive s částicemi stříbra

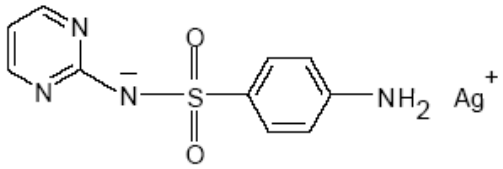
Vlákno SeaCell Active využívá schopnosti vlákna SeaCell vázat kovy [42]. Vlákno SeaCell se vyrábí přidáváním jemně mletých mořských řas (hnědé, červené a zelené řasy) především Ascophyllum Nodosum do zvlákňovacího roztoku při výrobě Lyocellových vláken a to buď ve formě prášku, nebo suspenze. Ionty kovů se na aktivní částice vážou přes karbonylové, karboxylové a hydroxylové skupiny. Přes hydroxylové skupiny se mohou vázat také na celulózu. Fenolické skupiny obsažené v mořských řasách mohou tvořit s těžkými kovy také cheláty. Zpracováním vláken v roztoku obsahujícím ionty stříbra nebo zinku dochází vlivem

zbobtnání k pronikání iontů do struktury vlákna a vazbě na částice řas. Vazby mezi částicemi řas a ionty kovů postačují k získání efektu stálého v praní v alkalickém prostředí.
Je známo, že k dekontaminaci vody postačuje koncentrace stříbra 0,006 – 0,5 ppm. Z kinetických křivek absorpce stříbra z roztoku $AgNO_3$ je patrné, že pro získání maximálního množství na vláknech postačují 1 – 3 min. Při použití 0,01 N roztoku $AgNO_3$ se absorbuje 3,5 g/kg vlákna a při použití 0,1 N roztoku $AgNO_3$ se absorbuje 7 g/kg [42].
V souvislosti s absorpcí Ag^+ do vláken dochází ke snížení koncentrace hořčíku z 275 mg/kg na 107 mg/kg a zejména sodíku z 330 mg/kg na 13 mg/kg vlákna [42]. Vlastnosti vláken Lyocell, SeaCell a SeaCell activated jsou uvedeny v tab. 9.

Tabulka 9 Vlastnosti celulozových vláken vláken

Vlastnost	Lyocell	SeaCell	SeaCell Activated
Jemnost (typ.)	1,3	1,4	1,4
Pevnost (suchá) [cN/dtex]	3,65	3,59	3,44
Pevnost (mokrá) [cN/dtex]	3,14	3,11	3,2
Tažnost (suchá) [%]	12,1	11,9	9,3
Tažnost (mokrá) [%]	15,3	13,4	14,2

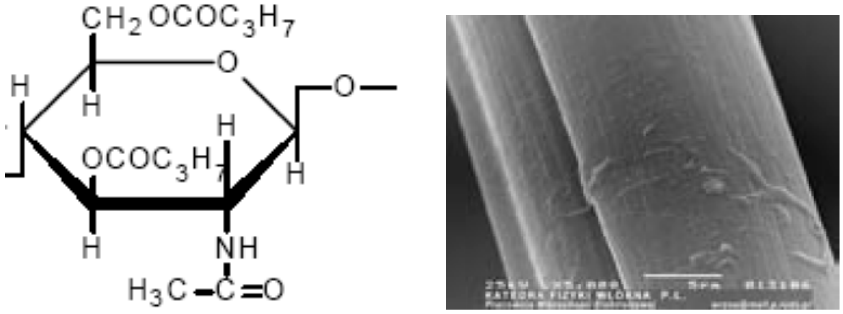
In vivo testy na pacientech s atopickou dermatidou prokázaly pozitivní působení textilií s obsahem SeaCell Active vláken [168]. SeaCell Active obsahuje kolem 6000 ppm stříbra. Antibakteriální vlastnosti stříbra a jeho nízká toxicita pro buňky savců jsou zkoumány v práci [170]. Zhruba za 2 hodiny likviduje SeaCell Active prakticky všechny baktérie St. Aureus. Také směs 85% lyocelových vláken s 15% vláken SeaCell Activated má prakticky stejné antibakteriální účinky jako 100%ní SeaCell Activaled (SU pro St.Aureus je 5,79). Po 60ti cyklech praní je účinnost stále vysoká (SU>4).
Antimikrobiální úpravy polytrimetyléntereftalátových vláken (PTT) využívající sulfadizinu stříbra a zeolitu obsahujícího stříbro jsou popsány v práci [149]. PTT má nižší bod tání než klasický polyester, takže lze použít jako přísadu sulfodiazin stříbra, který má bod rozkladu 285°C.



Sulfodiazin stříbra

Vlivem autoredukce se ionty Ag^+ převádějí v přítomnosti zeolitické vody na částice stříbra v rozsahu teplot 25 – 250°C. Z hlediska zvláknitelnosti bylo nejlepších výsledků dosaženo při použití komerčních zeolitů s obsahem stříbra (Aldrich) sumárního složení $Ag_{84}Na_2\left[\left(Al_2O_3\right)_{86}\left(SiO_2\right)_{102}\right]xH_2O$. Vlákno s obsahem 0,5% tohoto zeolitu obsahuje kolem 1750 ppm stříbra. V práci [48] je popsána příprava antimikrobiálních vláken na bázi dibutyrylchitinu (DBC), který je rozpustný v organických rozpouštědlech. Vlákna se připravují klasickým postupem zvlákňování za mokra z 18%ního DBC rozpuštěného

v dimetylformanidu při 25°C do vodní lázně obsahující 20% dimetylformamidu. Dibutyrylchitin (DBCH) má výborné vláknotvorné vlastnosti a je celkem snadno rozpustný v řadě organických rozpouštědel.
Alkalickým zpracováním textilií z DBCH lze regenerovat chitin bez porušení makrostruktury a při zvýšení mechanických vlastností. Biologické vlastnosti DBCH jsou zkoumány v práci [156]. Struktura vláken na bázi dibutyrylchitinu je uvedena na obr. 65



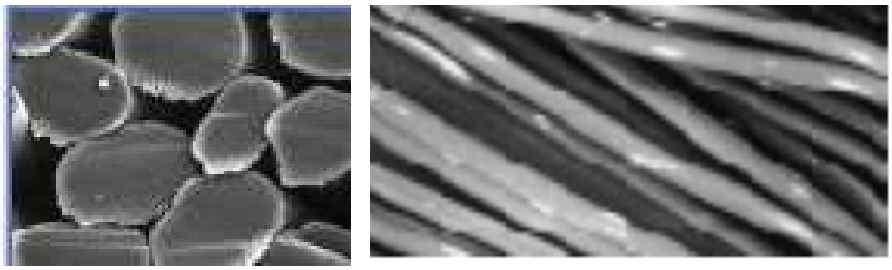
Obr. 65 Vlákno z dibutyrylchitinu

Některé mléčné proteiny mají antimikrobiální schopnosti. Toho bylo využito k výrobě viskózových antibakteriálních vláken obsahujících mléčné proteiny [155]. Daiwabo Rayon dodává toto vlákno pod názvem Miley.

Tabulka 10 Vlastnosti vlákna Miley a standardního viskózového vlákna

vlastnost	Standardní viskóza	Miley
Pevnost (suchá) [ch/dtex]	2,38	2,15
Pevnost (mokrá [ch/dtex]	1,51	1,30
Tažnost (suchá) [%]	18,3	17,2
Tažnost (mokrá) [%]	21,7	19,9

Vlákno Miley má tedy nepatrně nižší tažnosti a nižší pevnosti než standardní viskózová vlákna, bez přídavků mléčných proteinů [85].
Antimikrobiální vlákna na bázi viskózy s přídavkem chitinu, resp. chitosanu produkují japonské firmy. Vlákna Chitopoly (Fuji Spinning) jsou připravena z viskózy obsahující chitosanový prášek (obr. 66) [156]. Tato vlákna mají antimikrobiální a deodorační účinky. Základní funkcí chitosanu je aktivace enzymů lysozimu a chitinázy, které rozkládají buněčné membrány bakterií.



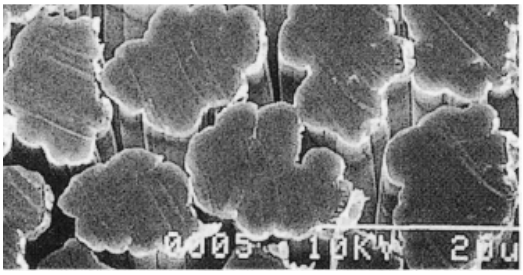
Obr. 66 Vlákno Chitopoly

Vlákno Crabyon je připraveno mísením zvlákňovacích roztoků viskózy a alkalického xantogenátu Chitinu [157]. Tato vlákna mají kromě antimikrobiálních vlastností také schopnost absorpce iontů kovů.
Alginátová vlákna obsahující hydrolyzovaný chitosan jsou mechanicky odolnější a mají antibakteriální účinky, takže je lze s výhodou použít pro textilie určené k hojení ran [142].
Řada vláken obsahuje jako přídavek Triclosan. Akrylová vlákna Amicor obsahují 2% triclosanu.Vlákna Amicor Plus obsahují 2% triclosanu a 1% Tolnaftatu působícího jako fungicidní prostředek. Vlákno Amicor Pure obsahuje Triclosan a Tolnaftalát dispergované v objemu vlákna pomocí technologie „late injection fibre technology" vyvinuté firmou Acordis.
Výhodné je použití těchto antimikrobiálních vláken ve směsích s klasickými předivy. Je však třeba dodat minimálně 20% Amicoru a 30% Amicoru Plus do směsí, aby byl antimikrobiální efekt výrazný. Obě vlákna vydrží až 200 pracích cyklů, aniž ztratí antibakteriální účinky. Nebyla však testována na trvanlivost účinku v čase, což může být vzhledem k postupnému těkání aktivní substance významné omezení. Amicor se používá pro nemocniční ošacení, nemocniční lůžkoviny, sportovní ošacení atd. (www.amicor.uk). Biofresh je antibakteriální akrylové vlákno obsahující také Triclosan [49].
Další antibakteriální akrylová vlákna jsou Biocryl (Mann Industries) a Tetra-Dry (Kanebo). Polypropylénové vlákno SALUS (Filament Fiber Technology USA) obsahuje prostředek Microban (Triclosan). Dalším vláknem na bázi polypropylénu je Gynalene.
Vlákno Lenzing Modal Fresh obsahujíci Triclosan má pouze nevýznamně nižší pevnost a tažnost proti standardnímu vláknu Lenzing Modal. Technologií „přidávání aditiva do hmoty vlákna" lze dosáhnout homogenní distribuce v celulózové matrici vlákna. Pro docílení požadovaného účinku je třeba minimálně 30% vlákna Modal Fresh ve směsích .
Rhovyl AS je příkladem PVC vlákna obsahujícího Triclosan, který byl dodán přímo do taveniny před zvlákňováním. Pevnost vlákna je 1,3 – 1,6 cN/dtex a dodává se v jemnostech 2,4 – 5,6 dtex. Výhodou PVC vláken je to, že se při tření o pokožku nabíjejí záporně, což podporuje cirkulaci krve (rozšiřování cév na povrchu těla). S výhodou se dají použít pro výrobu speciálních vlasových přikrývek, kde je ve vlasové vrstvě Rhovyl AS [51].
Vlákna Microstop jsou určena především jako ochrana proti roztočům. Obsahují kombinaci syntetického pyrethrinoidu (Permethrin) a přírodního prostředku proti roztočům (pyrethreum) extrahovaného z květin chryzantém. Tyto prostředky neutralizují roztoče a jejich vajíčka. Efekt úpravy se neztrácí po několikanásobném praní při 60^0C a postačuje pouze 1% aktivní látky. Microstop se dá použít i jako úprava pro vlákna bavlněná. [10]
Actigard je olefinové vlákno obsahující jako antibakteriální látku metylester kyseliny 1,2,3-benzothiadiazol-7-thiokarboxylové. Používá se zejména pro potahy a výplně matrací. Acetátové vlákno MicroSafe má na povrchu viditelné částice aditiva (viz. obr. 67).
Buchenska [40] použila pro roubování kyseliny akrylové na povrch polyamidových vláken aktivaci benzoylperoxidem. Na roubovaná vlákna pak snadno navázala různá antibiotika. Ukázalo se, že uvolňování antibiotik do roztoku byla přibližně exponenciální funkcí času.
Polyamidová vlákna Bionyl MI využívají Clotrimazolu a jeho komplexu s $ZnSO_4$. Tato vlákna jsou určena především pro punčochy a ponožky.



Obr. 67 Povrch acetátového vlákna MicroSafe s částicemi antimikrobiálního prostředku na povrchu

Pro zajištění antibakteriálních účinků omezeně hořlavých viskózových vláken Visil (obsahuje polykřemičitou kyselinu) a Visil AP (obsahuje aluminium silikáty) se používá zpracování v peroxidech [8].
Firma Daiwabo nabízela také viskózová vlákna „Sniper“ (antibakteriální –viz. obr. 68) a „Acesius“ (speciálně proti kmenům St. Aureus odolným vůči methicilinu –MRSA).



Obr. 68 Příčný řez vlákna Sniper

Materiál Parecchio (Fujibo) je směs nehořlavého akrylového vlákna Protex a vlákna Chito poly (viskóza a chitin). Již po 3 hodinách vykazuje bakteriostatické účinky. Firma Fujibo produkuje také vlákno „Chitogreen“ z chemicky modifikovaného chitinu a „Elasfresca“ z PUR obsahujícího ve hmotě antimikrobiální prostředek.

Vlákna s deodoračním účinkem

Antibakteriální textilie likvidují nepříjemný zápach způsobený mikroorganismy tím, že omezují nebo zabraňují jejich růstu. Vlákna s deodoračním účinkem eliminují nepříjemný zápach pomocí fyzikálního nebo chemického působení deodorační látky. Lze tedy odstranit všechny typy zápachu včetně cigaretového kouře, toaletního zápachu a pachu dobytka resp. chemických provozů.
Otázka příjemnosti a nepříjemnosti zápachu je do značné míry subjektivní. Existují však čtyři komponenty nepříjemného zápachu, vůči kterým jsou deodorační vlákna testována. Jsou to čpavek, trimetylamin, sirovodík a metylmerkaplan. Prahové koncentrace těchto látek jsou velmi nízké a pohybují od 0,0001 jednotek ppm. V lidském dechu jsou sirovodík a metylmerkaptan a pach lidského těla obsahuje trimetylanin.
Deodoranty jsou obecně dvou základních typů. V první skupině jsou látky eliminující zápach změnou složek zápachu na nezapáchající produkty. Jde obyčejně o deodoranty obsahující

funkční skupiny umožňující chemické reakce nebo absorbující složky zápachu fyzikálním mechanismem.
Ve druhé skupině jsou látky, které překrývají zápach vlastní vůní. V řadě případů však deodoranty působí jako kombinace obou typů. Podle mechanismu působení se deodoranty dělí do pěti skupin:

1. smyslové — jsou deodoranty překrývající zápach vlastní vůní. Patří sem aromatické sloučeniny (citrol, heliotropin a camphor), maskující sloučeniny (benzylacetát, fenylacetát a p-dichlorbenzen) a neutralizující sloučeniny (těkavé oleje jako je terpentýnový, eukalyptový a santalový olej);
2. chemické — jsou deodoranty, které rozkládají složky zápachu. Patří sem sloučeniny rozkládající H_2S (chloridy železa atd.), sloučeniny umožňující oxidaci ($KMnO_4$, H_2O_2 a další peroxidy), sloučeniny umožňující redukci, sloučeniny umožňující adici nebo kondenzaci (estery kyseliny metakrylové, gyloxal atd.) a sloučeniny umožňující iontově výměnné reakce (iontové výměnné pryskyřice);
3. chemická adsorpce — je principem deodorantů, kde se využívá chemisorpce na absorbenty obsahující speciální chemikálie (směs zeolitů a $KMnO_4$, aktivní uhlí) s látkami podporujícími absorpci v alkalické, resp. kyselé oblasti;
4. fyzikální adsorpce — je využívána u deodorantů mikroporézní povahy, jako je aktivní uhlí a zeolity;
5. biologické adsorpce — používají deodoranty, kde vlivem mikroorganismů a bakterií dochází k rozkladu složek zápachu. Patří sem různé typy mikroorganismů jako jsou trávící enzymy a bakterie a jejich kombinace s aktivním uhlím.

Při výrobě vláken s deodoračním účinkem je třeba zajistit co největší kontakt povrchu vlákna se složkami zápachů. Toho se dociluje použitím mikroporézních vláken. U vláken PAN a vláken viskózových se mikroporozita dociluje řízením procesu zvlákňování z roztoku. U PES vláken se mikroporozity dosahuje také řízenou povrchovou alkalickou destrukcí.

10. Antimikrobiální úpravy

Antimikrobiální úpravy textilií využívají schopnosti vláken vázat aktivní substanci nebo vytvoření kovalentní vazby reakcí skupin ve vláknech s reaktivními skupinami aktivních substancí a případně mechanické upevnění na povrch vláken formou nánosu resp. reaktivního nánosu. Pro upevnění reaktivních látek na textilní materiály jsou k dispozici tyto možnosti:

a) přímé využití reaktivních skupin ve vláknech (-OH, -COOH, $-NH_2$)
b) vytvoření reaktivních míst na povrchu vláken přidáním prostředků způsobujících částečnou degradaci, resp. aktivaci. Je možné využít různých fotochemických a termochemických pochodů
c) vytvoření reaktivních míst pomocí roubování reaktivních polymerů

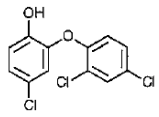
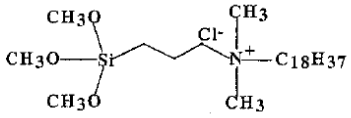
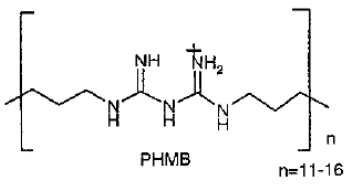
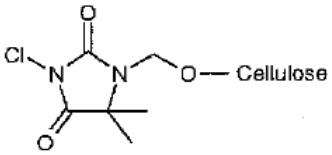
Pro tvorbu nánosů je výhodné použít speciálních technik neomezujících omak textilií (např. sol-gel metody). V současné době je k dispozici několik typů sol-gel systémů vhodných pro vazbu antimikrobiálních látek [144]:

a) Trvalý fotoaktivní nános TiO_2 fungující jen při ozáření UV.
b) Trvalý polykationtový nános vytvořený hydrolýzou tetraalkylamoniumm silanů s dlouhými alkylovými řetězci.
c) Polotrvalý nános se zabudovanými anorganickými (Ag, Cu) biocidy a jejich řízeným uvolňováním (podle poměru křemíku a biocidů resp. přídavků komplexotvorných látek).

Současné sol-gel techniky umožňují vytvořit na povrchu všech typů vláken adhezní film na bázi křemičitanů, do kterého lze přidat organické nebo anorganické biocidní látky (alkylamoniové soli, koloidní stříbro). Tyto látky jsou imobilizovány v mikroporézní vrstvě a mohou se řízeně uvolňovat [59]. Při sol-gel nánosování se nejprve připraví kapalný nanosol pomocí kyselé hydrolýzy tetraetoxysilanu (TEOS), do kterého se přidá antibakteriální prostředek. Výsledný nánosovací roztok se vhodným způsobem (foulard, stříkání) nanese na textilii a provede se tepelné zpracování při 180^{o}C.
Je vhodné kombinovat sol-gel úpravu pomocí koloidního stříbra s Octenidinem nebo jinými silanovými sloučeninami. Důvodem je to, že stříbro v matrici nánosu se uvolňuje poměrně pomalu, dochází ke zpožďovacímu efektu.
Pro většinu antimikrobiálních textilií platí předpisy jako pro pesticidy (www.pesticide.net).
Mezi nejstarší patří antimikrobiální úpravy bavlny. Na počátku antibakteriální ochrany bavlny byl požadavek zabránění hnití a plesnivění během dopravy a skladování výrobků. Většinou šlo o úpravy nestálé v praní a nebyl sledován problém toxicity těchto antibakteriálních substancí. Používaly se především organické látky obsahující kovy (naftaláty mědi). Typické antimikrobiální prostředky pro bavlnu jsou v tab. 11.
Přítomnost OH skupin v celulóze umožňuje kovalentní vazbu některých látek resp. vazby vodíkovými můstky. Vlivem řízené oxidace celulózy může dojít ke vzniku karboxylových skupin (COOH). Jejich množství se pohybuje od 10 – 30 mmol/kg v závislosti na podmínkách. V závislosti na pH může dojít k ionizaci těchto skupin a celulóza získá negativní náboje. To umožňuje iontovou vazbu některých antibakteriálních prostředků.
Příkladem prostředku vázaného vodíkovými můstky je Triclosan. Sylilové kvartérní amoniové sloučeniny se vážou kovalentními můstky (éterové), protože obsahují tři metoxy skupiny. Podobně se váže hydantoin (N halaniny). Pomocí iontových interakcí se vážou např. polymerní biguanidy
S rostoucím pH dochází k růstu absorpce kationtových prostředků na celulózová vlákna. Při pH 6,5 jsou prakticky všechny karboxylové skupiny ionizovány a množství kationtového prostředku, který se může vázat na vlákno iontovou vazbou, je maximální. Pro případ polyhexametylénbiguanid chloridu (PHMB) je toto množství kolem 0,5%. Koncentrace PHMB kolem 200 ppm již omezuje růst bakterií (bakteriostatický účinek), což postačuje pro omezení zápachu. Zvýšení koncentrace na 500 ppm vede k úplnému vyhubení St. Aureus. Podobné závěry platí i pro gram negativní bakterie, kde je obyčejně třeba poněkud vyšších koncentrací. Vlivem opakovaného šetrného praní při 30°C po dobu 15min dochází k snížení koncentrace PHMB během několika pracích cyklů a pak následuje ustálení koncentrace na hodnotě asi 40% (stále silně převyšující dávku potřebnou k úplné likvidaci bakterií).

Bavlněné textilie s obsahem peroxidových komplexů zirkonylacetátu vykazují poměrně účinné antimikrobiální účinky [154].

Tabulka 11 Antimikrobiální prostředky pro bavlnu

Aktivní látka	struktura	Vazba na celulózu
Triclosan		Vodíkové můstky Malá rozpustnost ve vodě
Silylove kvartérní amoniové soli	 Octadecyl aminodiemthyl trimethoxysilyl propyl ammonium chloride	Kovalentní vazby s OH skupinami celulózy
Polyhexametylénbiguanid	 PHMB n=11-16	Iontové vazby na karboxylové skupiny (aktivovaná celulóza)
Halaminy		Hyndantoin se váže kovalentně na celulózu a je nosičem chloru
Stříbro	Ag	Upevnění pomocí vhodné pryskyřice

.

Antimikrobiální úprava HaloShied na bázi N-halaminů ničí velmi rychle viry a bakterie (99,97 % do 10 minutkontaktu). Po 75 ti praních je stále účinnost přes 99,7 % zničených mikrobů. K znovu oživení úpravy postačuje praní v přítomnosti bělících prostředků na bázi aktivního chlóru.

Pro bavlnu a směsi s bavlnou lze použít antimikrobiální prostředky magnesium dihydroperoxid a magnesium hydroperoxiacetát (H00-Mg-OOCCH$_3$), které lze snadno připravit a jednoduše aplikovat nástřikem vodné disperze, sušením a vytvrzením teplem. [35].

V tab. 12 je provedeno porovnání účinnosti vybraných antimikrobiálních přísad (stupnice 1-5, vyšší stupeň lepší efekt).

Trvalá antimikrobiální úprava bavlněných textilií pomocí 2-iodometylolacetamidu je popsána v práci [151].

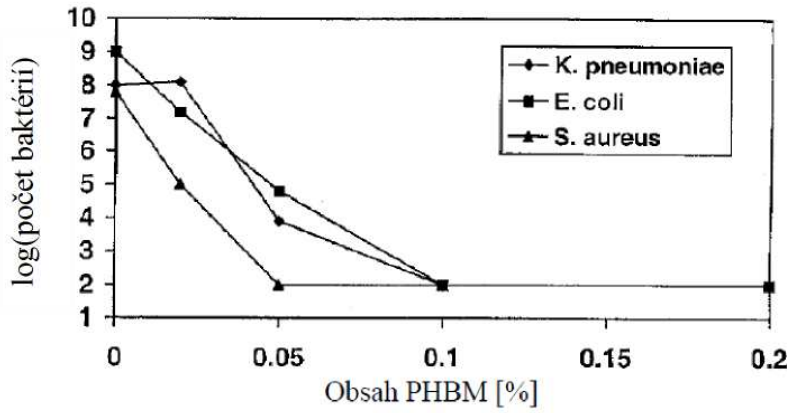
Pro zajištění vazby chitosanu na celulózu se využívá také kyselina citronová, která reaguje jak s hydroxylovými skupinami celulózy (esterová vazby), tak i s aminoskupinami chitosanu (amidická vazba) a má zesíťující účinek (nemačkavá úprava) [7].

Roubování celulózových textilií polyvinylpyrrolidonem a následné zpracování v jodidu draselném umožňuje získání antibakteriálních a antifungálních efektů [65].

Tabulka 12 Porovnání účinnosti vybraných antimikrobiálních přísad

Produkt	Stálost	Tepelná stabilita	Tvorba zabarvení	Bezpečnost	Snadnost použití
Fosfát stříbra a zirkonia*)	5	5	4	5	5
Zeolit stříbra	4	5	2	5	4
Triclosan	1	1	4	4	2
Organo cin	2	2	4	1	1
Kvartérní silany	1	2	4	3	3

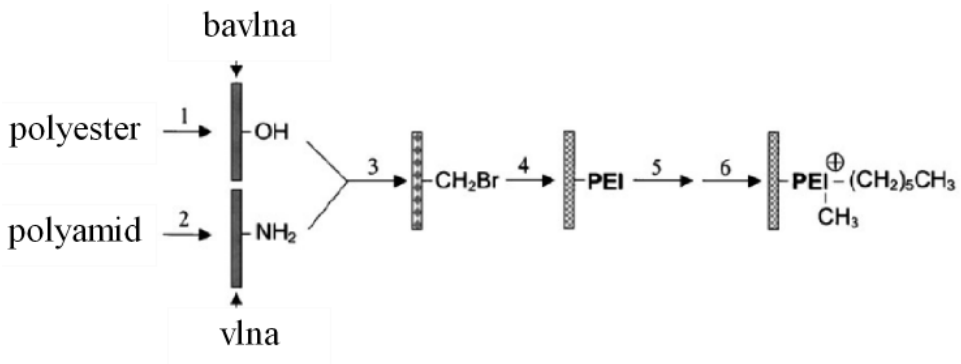
Celá řada prostředků pro nemačkavou úpravu textilií má také antimikrobiální účinky proti plísním a hnití. Mikrozapouzdřování je technika umožňující aplikaci antimikrobiálních prostředků, které nelze např. z důvodů těkavosti nebo nekompatibility použít přímo.
V práci [70] bylo ukázáno, že hydrofobizace povrchu netkaných textilií (zpracovaných antimikrobiálním prostředkem) plasmou v přítomnosti uhlovodíků fluoridů vede také ke zvýšení antimikrobiálního účinku. I samotné zpracování plasmou v přítomnosti fluoridů uhlovodíků výrazně snížilo množství baktérií (o 98 %) po 24 hodinách expozice.
Firma AVECIA vyvinula prostředek REPUTEX na bázi polymerních biguanidů (PHMB) vhodný pro celulózové textilie [77] Již 200 ppm PHMB zabraňuje růstu baktérií, koncentrace 500 ppm PHMB prakticky úplně likviduje St. Aurelius a 1000 ppm (0,1%) likviduje E. Coli (viz. obr. 69).



Obr. 69 Vliv obsahu PHMB na antimikrobiální účinek (log počtu baktérií) proti různým baktériím

Vlna obsahuje polární a ionizovatelné skupiny, které umožňují vazby s kovovými kationty. Přirozená vazebná místa jsou volné, karboxylové skupiny aminokyselin kyselé povahy (kyselina glutámová, resp. asparágová). Koordinační vazby mohou vznikat s dusíkovými atomy aminoskupin a amidických skupin speciálně v alkalickém prostředí. Také cystin může tvořit s kovy celkem stabilní kovové merkaptidy.

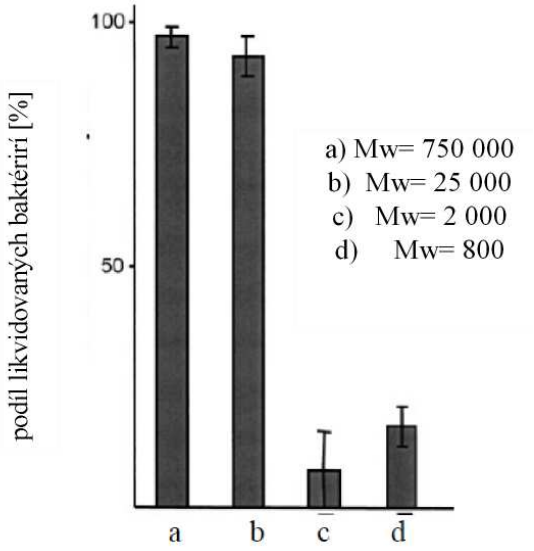
Předzpracování vlny taninem nebo acylací dianhydridem kyseliny etylen-diaminotetraoctové zvyšuje schopnost vláken vázat Ag^{+} a Cu^{2+} ionty [196]. Pro zajištění absorpce těchto iontů je třeba použít alkalické prostředí. Již pro neutrální pH je sorpce obou iontů nízká. Acylace vlny umožňuje použití neutrálního nebo kyselého prostředí.
Příprava trvalé antimikrobiální úpravy vlněných vláken pomocí cetylpyrimidinium chloridu je popsána v práci [195].
Pro vazbu chitosanu na vlněná vlákna je možné použít zesíťujícího prostředku jako např. kyselinu citronovou. Tato kyselina může zesíťovat vlnu jen pokud je oxidována manganistanem draselným. Na oxidovanou vlnu se může chitosan vázat přes tvorbu esterů [197].
Je známo, že přírodní hedvábí a vlna umožňují absorpci kovů a jejich vazbu na vlákna. V přítomnosti chelatačních činidel může dojít ke vzniku relativně stabilních chelátů. Jako vhodné chelatační činidlo se využívá acylace pomocí dianhydridu etylendiaminotetraoctové kyseliny (EDTA). Antimikrobiální účinky mají cheláty mědi, zinku a stříbra.
Kombinovaná úprava pomocí solí obsahujících anorganické sloučeniny (kovy, sloučeniny bóru, siloxany) a chelatační činidlo je účinná jak proti bakteriím tak i plísním a houbám. Je trvalá a efekt se nemění po 50-ti násobném praní.[6].
Bylo zjištěno [72], že polyesterové, bavlněné, vlněné a polyamidové tkaniny s kovalentně vázanými polymerními polyetyleniminy (PEI) jsou silně baktericidní. Na druhé straně tytéž látky s nízkou molekulovou hmotností vykazovaly pouze slabé mikrobiální efekty.
Pro dosažení antimikrobiálního efektu je třeba, aby polymerní hydrofobní polykationt měl dostatečnou délku (0,2 µm) a aby byl schopen projít do buňky a narušit buněčnou membránu. Nízkomolekulární PEI s malou délkou (0,02 – 0,007µm) jsou příliš krátké pro narušení buněčné stěny.
Pro vytvoření kovalentních vazeb PEI je možno nejdříve provést acylaci bavlny a vlny 4-brombutyrylchloridem a částečnou hydrolýzua polyamidu v HCl, resp. polyesteru v NaOH. Po navázání PEI probíhá ještě alkylace v amylalkoholu (obr. 70).



Obr. 70 Způsoby kovalentní vazby PEI na různé typy vláken

Na obr. 71 je ukázán vliv molekulové hmotnosti alkylovaného polyetyléniminu na podíl likvidovaných baktérií [%]
Práce [62] ukazuje možnost funkcionalizace polyesteru roubováním kyseliny polyakrylové na jeho povrch. Takto aktivizovaný povrch je schopen vázat antibiotika ve formě kationtů (např. Cephalosporin). Také antibiotikum Biotrakson (blokuje syntézu stěn bakteriálních buněk a je

velmi účinné proti stafylokokům) bylo úspěšně navázáno na aktivovaný povrch polyesterových vláken. Také použití polyetylénglykolu pro směs PES/ba vykazuje antibakteriální účinky [5].

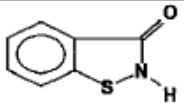
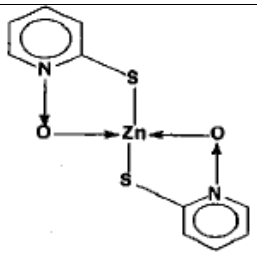
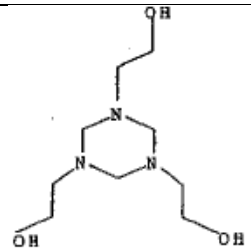
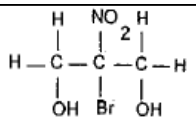


Obr. 71 Vliv molekulové hmotnosti PEI na podíl likvidovaných baktérií a) Mw = 750 000, b) Mw Mw = 25 000, c) Mw = 2000. d) Mw = 800

Při porovnání rychlosti působení různých antimikrobiálních prostředků na komerčních polyesterových punčochách bylo zjištěno, že doba do začátku účinného působení (včetně odstranění zápachu) se pohybuje v hodinách až dnech. Velmi pomalé bylo působení prostředků na bázi stříbra (do 20 hodin žádný efekt) a prostředků na bázi Triclosanu.
Antimikrobiální akrylové textilie lze připravit také barvením vybraným přímým barvivy (např. C.I. Direct Blue 168) s předzpracováním a závěrečným zpracováním v roztocích sirníků mědi, zinku a hliníku. Nejvýraznější antimikrobiální účinek má sirník měďnatý CuS, který je baktericidní pro St. Aureus i E. Coli.
Pro antimikrobiální úpravu speciálních vláken (Nomex, Kemel, Kevlar) je možné použít speciální monomer obsahující hydantoin, který se dá vázat roubováním [177].
V práci [80] byly zkoumány antibakteriální vlastnosti pěti typů textilií (složení polyester/bavlna a bavlna) s různými typy antimikrobiálních prostředků (Zeolit Ag, Zn, Cu, Zeolit Ag a Zr, amonná sůl, alifatický imid, kvartérní amoniová sůl, chitosan) za mokra a za sucha. Ukázalo se, že textilie obsahující chitosan a Ag, Zn zeolit byly efektivní proti St. Aureus odolnému vůči methicillinu (MRSA) po 24 hodinách inkubace pouze v mokrém stavu. Za sucha nebyla žádná z testovaných textilií efektivní do 24 hodin pro jeden MRSA kmen (ONH0047). Je zajímavé, že za sucha jsou silně rezistentní gram pozitivní koky a gram negativní tyčinky jsou rychle likvidovány [81]. Přítomnost organických látek jako jsou tkáňové výměšky, krev atd. má výrazný vliv na bakteriální aktivitu. Nejméně byla přítomností organických látek ovlivněna textilie s antibakteriální úpravou chitosanem. Obecně se výraznější efektivita (pokles počtu bakterií o 2 řády) antimikrobiálních textilií projevila až po několika hodinách (nejdříve po 3 hodinách u materiálu upraveného chitosanem) [81].

Pro ochranu textilií vúči mikrobiálnímu napadení se používá řada biocidů. Jejich přehled je uveden v tab. 13.

Tabulka 13 Biocidy používané pro ochranu textilií

Skupina	struktura	Účinek
Izothiazolinony	 1,2 benzisothiazolin 3-1	Stabilní v širokém rozmezí pH Efektivní pro dlouhodobé skladování Antibakteriální ochrana
Pyrithiony	 Pyrithion zinek	Rozmezí pH 6 –8 Ochrana proti plísním
Aldehydy	*OHC-$(CH_2)_3$-CHO* glutaraldehyd	Nejlepší pro kyselé pH Rychlé hubení, minimální účinek v dlouhých časech
Generátory formaldehydu	 heaxhydro-1,3,5-tris (2hydroxyetyl)-s triazin	Nejlepší pro alkalické pH Rychlé hubení, minimální účinek v dlouhých časech
Organické halogeny	 bromo nitro propan diol	Nejlepší v oblasti pH 4-8 Efektivita závisí na pH Rychlé hubení, minimální účinek v dlouhých časech

Speciálně **vlněné výrobky** je třeba chránit proti molům a hmyzu. Počet molů se poměrně rychle zvětšuje v příznivých podmínkách. Každá samička mola klade zhruba 150 vajíček a během roku dochází ke vzniku 4 až 5 generací. Zhruba 2/3 všech proti-molových úprav je prováděna na podlahových krytinách.

Úpravy proti hmyzu zahrnují dva typy jedů. Jedy, které působí v souvislosti s trávením keratinu v organismu molů a jedy nervové. Trávící jedy blokují enzymy, které jsou nezbytné pro trávení keratinu a tím likvidují zejména larvy specifických druhů. Nervové jedy působí širokospektrálně na hmyz.

Koncentrace účinných látek obou typů na textiliích se pohybuje kolem 0,1 až 1,5%. Z trávících jedů byly používány produkty na bázi chlorovaného trifenylmetanu a později na bázi kofenuronů. Známý pesticid dieldrin působící jako nervový jed je toxický i pro živočichy a jeho použití pro textilní účely je ve většině zemí zakázáno.
Poměrně účinný nervový jed pro larvy molů je permethrin. Většina prostředků proti molům se aplikuje současně s barvením vlny.
Také nehořlavé úpravy obsahující fosfor, zvyšují odolnost vůči hnití.

Ochrana vůči roztočům

Vlivem udržování obytných místností při stálé teplotě a dostatečné vlhkosti při současném nedokonalém větrání klimatizačními zařízeními a méně častém úklidu dochází ke zvýšenému výskytu roztočů a domácího hmyzu.
V obytných místnostech se vyskytuje kolem 2000 druhů roztočů o velikosti 0,2–0,8 mm. Příkladem jsou epidermální (prachoví) roztoči. Tyto organismy, resp. jejich zbytky a exkrementy působí jak při kontaktu s pokožkou, tak vdechováním, alergické reakce (bronchiální astma, záněty nosohltanu a kůže), horečky, skvrny na kůži a další choroby. Účinné látky jako jsou isekticidy a repelenty, se zakotvují na povrch vláken.
Pro zajištění trvalejšího efektu je požadavkem, aby se účinná látka řízeně (postupně) uvolňovala. Vzhledem k vysoké těkavosti účinných látek je jejich přidávání jako aditiva do polymerních tavenin poměrně obtížné. Pouze u akrylových vláken spřádaných za mokra lze repelenty přidat před zvlákněním do zvlákňovacího roztoku.
Většinou se používá zušlechťovacích technik jako je nánosování, vytvrzování pryskyřic a laminace. Klíčovým problémem je stálost vůči opakovanému praní, oděru a čištění při zachování postupného uvolňování.
S výhodou se proto používá zapouzdření, kdy je účinná látka obsažena v mikrokapslích (tobolkách). Tyto mikrokapsle se přilepí na povrch vlákna pomocí pryskyřičných úprav. Jako mikrokapsle se používají anorganické porézní látky (kysličník křemičitý, silikáty alkalických zemin) nebo organické látky (močovino-melalminové polymery, dextrin). Je možné připravit mikrokapsle o velikosti 0,01–100 μm. Řízeného uvolnění aktivních látek se dociluje vhodnou kombinací s pryskyřicí zachycující mikrokapsle na povrchu vláken. Pro nánosování se používá organopolysiloxanů nebo mikroporézních akrylových, močovinových, resp. silikonových pryskyřic.
Jako účinné látky se používají především repelenty, protože neničí mikroflóru lidského těla. Jde většinou o látky obsahující dusík (amidy). Příkladem jsou N, N dietyl-m-toluamid a N-N dietylcaprylamid. Používají se také deriváty pyrimidinu, azepinu a morfolinu. Koncentrace aktivních látek se běžně pohybuje od 0,5 do 5 %. Tyto úpravy se používají zejména pro textilie sloužící jako nástěnné koberce, nábytkářské textilie, vycpávky do pohovek, křesel a sedátek.

11. Literatura

[1] Schindler W.D., Hauser P.J.: Chemical Finishing of Textiles, Woodhead Publ., Cambridge 2004
[2] Rouette M.K.: Encyclopedia of Textile Finishing, Springer, Berlin 2002

[3] Horrocks A.R., Anand, S.C. Eds.: Handbook of Technical Textiles, Woodhead Publ. Cambridge, 2000
[4] Militký J.: Technické textilie, vybrané kapitoly, VCT Liberec 2002
[5] Vigo T.L. a kol. Proc. Beltwide Cotton Conference, 1998, str. 748
[6] Rajendran S., Anand S.C. Medical Textiles, Wordhead 1999, str. 107
[7] Chung Y. a kol.: Text. Res. J. **68**, 772 (1998)
[8] Anon: Medical Textiles, **10**, 3 (1998)
[9] Rajendran S., Anand S.C.: Developement in Medical Textiles, Textile Progress 32, No.4, The Textile Institute, 2002
[10] Thiry M.: AATCC Rev., May 2005, str 38-39.
[11] Kittinaovar, S., Kantuptin, P.: AATCC Rewiev, April 2005, str. 22-24
[12] Williams, J.F.: AATCC Rewiew, April 2005, str 17-21.
[13] Lu, L. et.al.: J. Appl. Polym. Sci. 82, 300 (2001)
[14] Anonym: Textile World 150. April 200 , str.70
[15] Parquet, J.R. a kol.: Chem. Fibers Int. 51, 446 (2001)
[16] Sun, Y., Sun, G.: J. Appl. Polym. Sci 80. 2460 (2001)
[17] Suh, Y., Suh, G.: J. Appl. Polym. Sci 88, 1032 (2003)
[18] Wainwright, M.: Rev. Prog. Coloration 34, 95 (2004)
[19] Sen-i-Gakkaishi, 60, No3
[20] FASEB Journal 18, November, 1728 (2004)
[21] Hostynek, J.J., Maibach, H.I.: Rev Environ. Health 18, 153 (2003)
[22] http://cupron.com
[23] http://www.skinbiology.com/copperpep-tideregeneration.html
[24] Yen, M.S., Huang, K.S.: J.Appl. Polym. Sci.78, 35 (2000)
[25] Son, Y.A., Sun, G.: J. Appl. Polym. Sci. 90, 2193 (2003)
[26] Sun, G. A kol.: Ind. Engn. Chem. Res.41, 1016 (2001)
[27] Huh, M.W. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 81, 2769 (2001)
[28] Hu, S.G. a kol.: J. Appl. Polym. Sci 88, 2797 (2003)
[29] Williams, D.E. a kol.: Applied and Environm. Microbiol. No4, 1121 (1991)
[30] Williams, D.E. a kol.: Appl. And Environ. Microbiol. 54, 2583 (1998)
[31] Fluhr, J.W.: Proc. 83rd Textile Institute World Conference, Shanghai, May 2004
[32] Kamat, P.V. a kol.: J. Phys. Chem. B102, 3123 (1998)
[33] Sondi, J., Salopek-Sondi, B.: J. Colloid Interface Sci 275, 177 (2004)
[34] Markwitz, H., Buettner, R.: Proc.13th Techtextil Symp. Frankfurt, June 2005
[35] Vigo, T.L. a kol.: Int. Nonwovens Journal, Fall 2001, str. 50
[36] Liu, X.F. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 79, 1324 (2000)
[37] Groboillet, A.F. a kol.: Biotechnol. Bioengn. 42, 1157 (1993)
[38] Li, Z. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 84, 2049 (2002)
[39] Han, G. A kol.: Proc. 83rd Textile Institute World Conference, May 2004, Shanghai
[40] Buchenska, J.: J. Appl. Polym. Sci, 61, 567 (1996)
[41] www.conscionschoice.com.,Salvovaara J.: A.Triclosan controversy, July 1999
[42] Zikeli, S.: Proc.Conf. AVANTEX, Frankfurt, May 2002
[43] Knittel, D. a kol.: Exogenous Dermatology No2, 11 (2003)
[44] Lewy C.W. a kol.: Nature 398, 383 (1999)

[45] Fujishima A., Haskimoto K., Watanabe T.: TiO_2 fotokatolýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002
[46] http://www.antimicrobialalphsan.com
[47] http://www.daiwaborayon.co.jp
[48] Gilleh D. a kol.: Proc.4th Autex Conference, Roubaix, June 2004
[49] http://sterlingfibers.com
[50] Struszcyk H. a kol. Fibers and Textiles in Eastern, Europe 11, 41 (2003)
[51] Sedellnik N.: Fiber and Textiles in Eastern Europe 10, 60 (2002)
[52] Thilagavathi G., Rajendrakumar K.: Proc. Int. Conf. High Performance Fibers and Apparel, Coimbatore, July 2004
[53] Han S., Yang Y.: Dyes and Pigments 64, 157 (2005)
[54] Gupta D.:“ Antimicrobial Finishing of Textiles“, www.resil.com
[55] Hober D.: Antimicrobial textiles – curse or benefit, 7th Dresder Textiltagung, June 2004
[56] Fiedler M.D., Bottcher H.: J. Sol-Gel Sci. and Tech. 32, 219 (2004)
[57] Skundric P. a kol.: Proc. Conf. AUTEX´05, Portorož, June 2005
[58] Singh R. a kol.: Dyes and Pigment 66, 99 (2005)
[59] Botcher H. a kol.: Proc. AUTEX´05, Portorož, June 2005
[60] Yuranova T. a kol.: J. of Photochemistry and Photobiology A161, 27 (2003)
[61] Lee H.J. a kol.: J. Mater. Sci. 38, 2199 (2003)
[62] Buchenska J. a kol.: Fibres and Textiles in Eastern Europe 11, No1, 40 (2003)
[63] Gu L. a kol.: Proc ATME´05, Kumaragu, July 2005
[64] Sarkar R.K. a kol.: Man Made Textiles India, December 2001, str. 460
[65] Othmers K.: Encyclopedia of Chemical Technology, vol 7, Interscience 1967, str. 81
[66] Spera R.V. a kol.: J.Amer. Medic. Assoc. 268, 2563 (1992)
[67] Neely A.N., Maley M.P.: J. Clin. Microbiol. 38, 724 (2000)
[68] Malik Z. a kol.: J. Photochem. Photobiol. B5, 281 (1990)
[69] Bozja J. a kol.: J. Polym. Sci. A41, 2297 (2003)
[70] Virk R. a kol.: Text. Res. J. 74, No 12 (2004)
[71] Payne J. D., Hyde H.: Proc. 83 rd Textile Institute World Conference, Shanghai, May, 2004
[72] Lin J. a kol.: Biotechnology and Bioengineering 83, No 2 (2003)
[73] Hearle, J.W.S. Ed: High Performance Fibres, Woodhead Publ., Cambridge 2000
[74] Militký, J.: Textilní vlákna klasická a speciální, skripta TU Liberec 2004
[75] Sin R.G.H.: Microbial Decomposition of Cellulose, Reinhold, New York 1951
[76] Barnes C., Warden J.: Text. Chem. Color. **3**, 52 (1971)
[77] Payne J. D., Kundner P.W.: Amer. Dyest. Rept. **85**, 26 (1996)
[78] Turner A.J.: Text. Rental **72**, 82(1989)
[79] Holzman D.: Amer. Soc. Microbiol. News **67**, No 3, 131(2001)
[80] Takai K. a kol.: Microbiol. Immunol. **46**, 75, 2002
[81] Hirai Y.: J. Hospit. Inf. **19**, 191, (1991)
[82] Manner J. a kol.: Int. Man Made Fiber Congress, Dornbirn 2004
[83] Lin J. a kol.: Polymer **42**, 2903 (2001)
[84] Zhang Y a kol.: Polymer **40**, 6189 (1999)
[85] Anon: Japan Tex. News. August 2000, str 549

[86] www.E47nano.com
[87] Zhang Y. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **93**,1089 (2004)
[88] Park.C. H. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **94**, 248 (2004)
[89] Hett A.: Nanotechnology, small matter, many unknowns, Swiss Reinsurance Co. 2004
[90] Tsukada M. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **86**, 1181 (2002)
[91] Lin Y. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **81**, 943 (2001)
[92] Lin.Y. a kol.:J. Appl. Polym. Sci. **85**,177 (2002
[93] Rusa C.R. a kol.: Macromolecules **34**, 1318 (2001)
[94] Loftson T., Masson M.: Int.J. Pharm. **15**, 225 (2001)
[95] Szejtli J., Osa T.:Comprehensive Supramolecular Chemistry, Elsevier, Oxford 1996 vol 3
[96] Partain E.M.: Polym. Preprint **40**, 136 (1999)
[97] Lee M. H. a kol.: J. Appl. Polym. Sci., **80**, 438 (2001)
[98] Hebeish A., El Hilw Z.H.: Color. Technol. **117**, 104 (2001)
[99] Lo Nostro P. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **88**, 706 (2003)
[100] Slaughter S. a kol.: Ann. Intern. Med. **V 125**, 448 (1996)
[101] Neely A.N., Maley M.P.: J. Clin. Microbiol. **38**, 724 (2000)
[102] Worley S.D., Williams D.E.: CRC Crit. Rev. Environ. Control **18**, 133 (1988)
[103] Qian L., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. **89**, 2418 (2003)
[104] Naquib L. a kol.: Ind. Engn. Chem. Res. **31**, 2046 (1992)
[105] Bertoloni G. a kol.: Photochem. Photobiol. **39**, 811 (1984)
[106] Cox S.G. a kol.: Photochem. Photobiol. **36**, 401 (1982)
[107] Blum A., Grossmeiner L.I.: Photochem, Photobiol.**41**, 27 (1985)
[108] Malik Z. a kol.: Photochem. Photobiol. **B5**, 281 (1990)
[109] Smith K.C. Ed: Topics in Photomedicine, Plenum Press New York 1984, kap XX, str.183
[110] Zhu P., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. **93**,1037 (2004)
[111] SonY., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. **90**, 2194 (2003)
[112] Su W.a kol.: Macromol. Rapid Commun. **25**, 1632 (2004)
[113] Zang Q.B. a kol.: Synth. Metals **137**, 973 (2003)
[114] Qian L., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. **91**, 2588 (2004)
[115] Tan S.T. a kol.: Chem. Plys. Chem. **6**, 1 (2005)
[116] Chen C. Z., Cooper S.L.: Adv. Materials **12**, 843 (2000)
[117] Newhome G.R. a kol.: Dendrimic Macromolecules: Concepts, Syntheses, Perpectives, VCH, Weinheim 1996
[118] Chen. C.Z. a kol.: Chem. Commun.,1585(1999)
[119] Hansen H.C. a kol.: J. Amer. Chem. Soc. **119,** 6974 (1997)
[120] Jansen J.E.G.A. a kol.: Science **266**, 1226 (1994)
[121] Roy R.: Polym. News **21**, 226 (1996)
[122] Kluch V. a kol. Appl. Biomater. **53**, 621 (2000)
[123] Evans C .A., Stevens R.J.:J. Clin. Microbiol. **3**, 576 (1976)
[124] Hendley J.O., Ashe K.M.: Antimicrob. Agents and Chemotherapy April 1991, str.627
[125] Desai N.P. a kol.: Biomaterials 13, 417 (1992)
[126] Kurosaka N. a kol.: J. Dent. Res. **79**, 2569 (2000)
[127] Tiller J.C. a kol.: Proc. Natl. Acad. Sci.USA **98**, 5981 (2001)

[128] Ohko Y. a kol.: J. Biomed. Mater. Res. **58**, 97 (2000)
[129] Szabo N.J., Wineforder Y.D.: Anal. Chem. **69**, 2418 (1997)
[130] Blair A.: Platting Surf. Finish. **87**, 62 (2000)
[131] Dowling D.P. a kol.: Thin Solid Films, **398-399**, 602 (2001)
[132] Woodyard L.L. a kol.: J. Controlled Release **40**, 23 (1996)
[133] Ho C.H. a kol.: Adv. Materials **16**, 957 (2004)
[134] US patent č.5,709870 (1998)
[135] US patent č.5,900258 (1998)
[136] US Patent č.4,923914
[137] US patent.č.6,841244 (2005)
[138] Mac Keen P. a kol.: Antimicrob. Agents and Chemotherapy **31**, 93 (1987)
[139] Rosenkrantz H. S., Rozenkrantz S.: Antimikrob. Agents and Chemotherapy **2**, 373 (1972)
[140] Neely A.N., Maley M.P.: J.Clin. Microbiol. **38**, 724 (2000)
[141] Matthies W.: Curr. Probl. Dermatos. **31**, 123 (2003)
[142] Knill C.J. a kol.: Carbohydrate Polymers **55**, 65 (2004)
[143] Rastogi S.C.a kol.: Survey of Chemical Substances in Consumer Products „Antibacterial Components in Clothing Articles „ Survey No 24 Danish Ministry of Enviroment (2003)
[144] Mahltig B. a kol.: J. Sol. Gel Sci. and Tech. **32**, 219 (2004)
[145] Jazbec A. a kol.: Proc. Conf. CEC'03, Portorož, September 2003
[146] Wang. X.a kol.: Polymer Bulletin July 2005
[147] Jeon Y.J., Kim S.K.: Carbohydr. Polym. **41** 133, (2000)
[148] Grabowska B.: Fiber and Textiles in Eastern Europe **12**, 62 (2004)
[149] Abo S.M. a kol.: Proc.First Conf. NRC, Cairo, March 2004
[150] Voegtle F.: Supramolecular Chemistry, an Introduction, J.Wiley, New York 1991
[151] Khalil M.I. a kol.: Proc. First Conf. NRC, Cairo, March 2004
[152] Mackintosh C.A. a kol.: J. Hyg. (London) **81**, 471 (1978)
[153] Bajaj P.: J. Appl. Polym. Sci. **83**, 631 (2002)
[154] Vigo T.L.: Text. Chem. Color. No9, 27 (1977)
[155] Anonym: Japan Textile News, April 2000, str. 18
[156] Seo H.: Senshoku Kongyoun, **41**, 177 (1993)
[157] Yoshikawa M.: Chemistry (Japan) **54**, 34 (1999)
[156] Kolektiv: Fibres and Textiles in Eastern Europe **11**, 79 (2003)
[157] Bruckman R.: Proc. Conf. SIENTEX, Brasil, 2003
[158] Militký J. a kol: Modified PES fibres, Elsevier 1990
[159] Militký J. a kol.: Medical Textiles´96, Woodhead Publ., Cambridge 1998
[160] Korting H. a kol.: Hautzart **39**, 564 (1998)
[161] Arshady R.: Polym. Engn. Sci. **29**, 1746 (1989)
[162] Serp. A kol.: Biotechnol. and Bioengn. **70,** No1, 5 (2000)
[163] Sen, K. a kol.: Proc. Int. Conf. on Emerging Trends in Polymers and Textiles, New Delhi, January 2005, str. 363-375
[164] Purwar, R. a kol.: Proc. Int. Conf. Emerging Trends in Polymers and Textiles, New Delhi, January 2005, str. 376-382

[165] Acharya R.W. a kol.: Asian Textile J. **2**, No 5, 85 (1994)
[166] Anonym: Japan Textile New April 2000, str.75
[167] Skudric V. a kol.: Proc. World Textile Conference AUTEX, June 2005, Portorož
[168] Fluhr, J. a kol.: Proc. World Textile Conference AUTEX, June 2005, Portorož
[169] Blaker J.J. a kol.: Biomaterials **25**, 1319 (2004)
[170] Lansdoun, A., B., G.: Journal of Wound Care **11**, No 4, 5 125, 173 (2002)
[171] Sun G., Xu X.: Text. Chem. Color. **30**, 26 (1998)
[172] Shao H. a kol.: J.Fluorine Chem. **124**, 89 (2003)
[173] Grabowska B. a kol.: Fibres and Textiles in Central Europe **12**, No4, 48 (2004)
[174] Vaara M.: Microbiol. Rev. **56**, 395 (1992)
[175] Lu J. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **82**, 300 (2001)
[176] Kumar R., Muenstedt H.: Biomaterials **26**, 2081 (2005)
[177] Sun Y., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. 88, 1032 (2003)
[178] Vodrážka Z.: Biochemie, Academia Praha 1996
[179] Jones G. A. a kol. :J. Appl. Environ. Microbiol. **60**, 1374 (1994)
[180] Ge J.: J. Appl. Polym. Sci. **90**, 2756 (2003)
[181] Song J.W.: J. Polym. Sci. Chem. **39**, 1810 (2001)
[182] Shin Y. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **74**, 2911 (1999)
[183] Sin Y.: J. Appl. Polym. Sci. **80**, 2495 (2001)
[184] Nam C. W. a kol. : J. Appl. Polym. Sci. 74, 2258 (1999)
[185] Choi M. a kol. J. Appl. Polym. Sci. **92**, 3243 (2004)
[186] Valdéz G. a kol.: Trend in Analytic Chemistry 20, No 10 (2005)
[187] Sökmen M., Özkan A.: J. Photochem. Photobiol. A.Chemistry: 147, 77 (2002)
[188] Okashi, F. a kol.: Applied Clay Science 12, 435 (1998)
[189] Kim Y.H. a kol.: Text. Res. J. 68, 428 (1998)
[190] Seong H. S. a kol.: Text. Res. J. 69, 483 (1999)
[191] Seong H.S. a kol.: J. Appl. Polym. Sci 76, 2009 (1999)
[192] El-Naggar A.M. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 88, 1129 (2003)
[193] Zohdy M. M. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 89, 2604 (2003)
[194] Jing H. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 93, 1411 (2004)
[195] Zhu P., Sun G.: J. Appl. Polym. Sci. 93, 1037 (2004)
[196] Fredi G. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. 82, 3513 (2001)
[197] Hsieh S. H.: J. Appl. Polym. Sci. 94, 1999 (2004)
[198] Sustainable Active Microbiocidal Polymer, Creavis Technologies and Innovation
[199] Doi Y. a Fukuda K.: Biodegradable Plastic and Polymers, Elsevier, Amsterdam 1994
[200] Lim K.Y. a kol.: J. Appl. Polym. Sci. **88**, 131 (2003)
[201] Aray T.: J. Appl. Polym. Sci. 91, 2383 (2004)
[202] Klun U. a kol.: Polym. Degradat. Stabil. **79**, 99 (2003)
[203] Barton A. J.: J. Biomed. Materials Res. 30, 403 (1996)
[204] Dodd G.D. a kol.: J. Soc. Dyer. Col. 97, 125 (1981)
[205] Holister P. a kol.: Dendrimers, Techology white paper, Cientifica, October 2003
[206] Phoenix D. A. a kol. Eds.: Novel Antimicrobial Agents and Strategies, Wiley-VCH Verlag , Weinheim, Germany 2015

[207] Seery M. K., a kol.: Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. Journal of Photochemistry and PhotobiologyA-Chemistry, 189, 258–263 (2007)
[208] Kim Y.H. a kol.: Bulk like thermal behavior of antibacterial Ag-SiO_2 nanocomposites. Journal of Physics Chemistry C113, 5105–5110 (2009)

Kapitola 5

Textilie s omezenou hořlavostí

Jiří Militký
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Cílem snah o omezení hořlavosti textilií je a nadále bude příprava takových systémů, které poskytují trvalé efekty, jsou netoxické a neovlivňují negativně komfort. Vlastní efekt omezení hořlavosti souvisí úzce s oblastí použití textilie. Obecně se od oděvních textilií s omezenou hořlavostí požadují také dobré tepelně izolační vlastnosti, integrita po tepelné expozici na jedné straně a zajištění komfortu na straně druhé. Přehled o základních principech omezování hořlavosti textilií je uveden např. v pracích [1] resp. [2] a knihách [3, 60-67].
Při výběru typu materiálu resp. nehořlavé úpravy je třeba v kontextu jejich cílového použití zvažovat požadované stálosti (v praní a údržbě), množství aktivní substance, vliv na životní prostředí a vlastní princip omezení hořlavosti (řada zplodin hoření, které omezují hořlavost textilií je silně toxická). Varujícím případem je problém s tris(dibrompropyl) fosfátem, který byl v 70 tých letech minulého století vyžadován v USA pro dětské noční ošacení, a po krátké době byl pro své mutagenní a rakovinotvorné účinky velmi rychle stažen z trhu.
Tato kapitola komplexně pojednává o způsobech omezení hořlavosti textilních materiálů a použití vláken s omezenou hořlavostí. Jsou zde zahrnuty technické poznatky z oblasti speciálních vláken a nehořlavých úprav textilií pro technické aplikace.

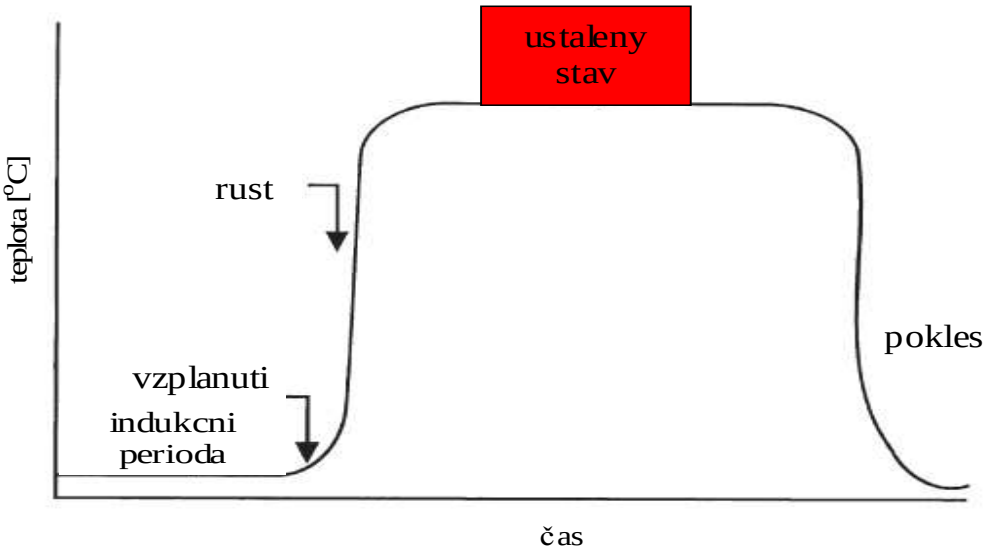
2. Hořlavost materiálů

Hořlavost materiálů se obecně posuzuje podle jejich zápalnosti, šíření ohně a uvolňování tepla. Při ohřevu materiálů (zde polymerů) v přítomnosti kyslíku dochází k těmto procesům:

- absorbce tepla a tepelný rozklad (pyrolýza),
- generace hořlavých plynů vlivem tepelného rozkladu materiálu,
- zapálení hořlavého plynu (radikálová reakce mezi hořlavým plynem a kyslíkem v plynné fázi,
- vývin tepla hoření, které dále zvyšuje generace hořlavých plynů.

Při ohřevu polymerů dochází v rozmezí mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání T_m (resp. teplotou rozkladu T_r) k praskání mezimolekulárních vazeb a růstu volného objemu. Při dalším růstu teploty dochází k praskání vazeb v hlavním řetězci (depolymeraci) a rozkladu řetězců na tuhé, kapalné a plynné zplodiny (pyrolýze). Hořlavé plyny se buď působením vnějšího zdroje nebo zvýšené teploty (zápalná teplota T_z) vznítí a dojde k zapálení. Následuje obyčejně hoření doprovázené dalším vývojem tepelné energie a světelného záření. Pokud je

množství energie vzniklé spalováním plynných zplodin pyrolýzy větší než energie potřebná k pyrolýze materiálu, plamen, který vznikl zapálením, hoří i po oddálení zápalného zdroje.
Hoří tedy pouze hořlavé plyny (zplodiny pyrolýzy). Vysokou hořlavost mají polymery obsahující větší množství vodíkových atomů (PE, celulóza). Menší hořlavost mají polymery s aromatickými články a ty, co obsahují halogeny (Cl, F).
Při teplotě pyrolýzy dochází k praskání řetězců a degradačním reakcím. K tepelnému rozkladu dochází vlivem radikálové reakce, která probíhá paralelně s oxidací. Nejdříve se tvoří peroxidické skupiny, z nichž se uvolňuje volný radikál kyslíku. Dochází následně k řetězové reakci, kdy postupně praskají C-C vazby a tvoří se plyny. Toxicita plynů uvolňovaných z materiálů během hoření závisí na teplotě [30].
Výsledkem pyrolýzy je produkce nehořlavých plynů (CO_2, oxidy dusíku, síry), zuhelnatělý zbytek dehtovité kapaliny a hořlavé plyny (CO, vodík a oxidovatelné organické molekuly). Při vyšších teplotách dochází také k pyrolýze dehtu, což opět zvyšuje podíl jak nehořlavých tak i hořlavých plynů. Při teplotě hoření se hořlavé plyny kombinují s kyslíkem, při řadě reakcí zahrnujících tvorbu a rekombinaci volných radikálů. Tyto reakce jsou silně exotermní a produkují značné množství tepla a světla. Takto generované teplo podporuje další pyrolýzu a tím i další dodávku hořlavých plynů. Hořlavost je více ovlivněna rychlostí uvolňování tepelné energie než celkovým množstvím tepla.
Proces hoření lze v závislosti na čase rozdělit do tří fází. První fáze je tzv. indukční perioda (zahrnující doutnání) před tím, než se objeví plamen, dále dochází k rychlému růstu teploty do fáze ustáleného hoření (řízeného ventilací vzduchu) v rozmezí teplot obyčejně 800 –1000°C. Poslední fáze je dohořívání, kdy je vlastně již hořlavý materiál postupně likvidován. Schematicky je tento proces znázorněn na obr. 1.



Obr. 1 Fáze procesu hoření

Hoření je obecně exotermní proces, vyžadující tři komponenty tj. **zdroj tepla**, **kyslík** a **materiál** poskytující hořlavé plyny. Hořlavost materiálů ovlivňují fyzikální vlastnosti jako je

tepelná vodivost *(k)*, měrná hmotnost *(ρ)* a tepelná kapacita (c), (které se používají také jako součin *[kρc]* nazývaný tepelná setrvačnost) a dále bod tání (rozkladu).

Čas do zapálení se definuje jako čas od kontaktu zdroje vznícení (tepla) s potenciálním palivem do začátku hoření. Tento čas závisí na dostupnosti kyslíku, typu hořlavého materiálu a na rychlosti s jakou je dodáváno teplo [46]. Roli hraje také tloušťka materiálu. Čas do zapálení homogenních materiálů je přímo úměrný teplotě povrchu při zapálení, tloušťce, měrné hmotnosti, tepelné kapacitě a nepřímo úměrný tepelnému toku směrem k povrchu.

Některé materiály hoří snadno a rychle a transportují teplo rychleji. Energie potřebná ke vznícení je u těchto materiálů nízká. Např. minimální energie vznícení pro uhlovodíky je pouze kolem 0.2 mJ/mol.

Teplota vzplanutí (**FIT**) je nejnižší teplota, kdy dojde k zapálení hořlavých plynů uvolněných z ohřívané sloučeniny vlivem externího zdroje hoření. Pro většinu polymerních materiálů je tato teplota v rozmezí 120 ^{o}C až 475^{o}C. **Teplota samovznícení (SIT)** je teplota, kdy dojde k zapálení hořlavých plynů uvolněných z ohřívané sloučeniny bez působení externího zdroje hoření.

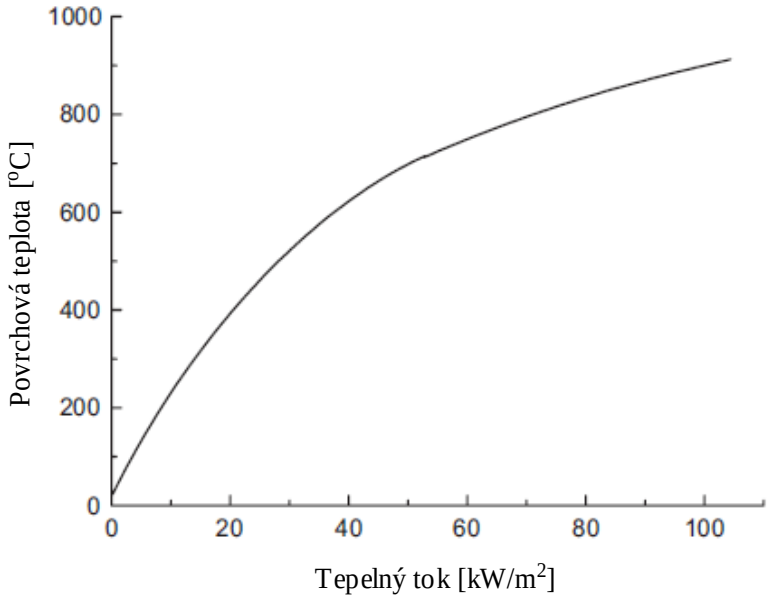
Další faktor, který ovlivňuje hořlavost materiálů je **teplo hoření** ΔH [kJ kg^{-1}]. Typické hodnoty těchto parametrů pro vybrané materiály jsou uvedeny v tab. 1 (podrobnosti viz. http://www.firesafetyinfo.org/FlameRetardants/FlameRetardants.htm)

Tabulka 1 Teploty vzplanutí, samovznícení a tepla hoření

Materiál	**FIT [°C]**	**SIT [°C]**	**ΔH kJ kg^{-1}]**
Polyetylén	340	350	46 500
Polypropylén	320	350	46 000
Polystyrén	350	490	42 000
Polyvinylchlorid	390	450	20 000
Polytetrafluoretylén	560	580	-
Polyakrylonitril	480	560	-
Polyamid 6	420	450	32 000
Polyamid 66	490	530	32 000
Bavlna	210	400	17 000

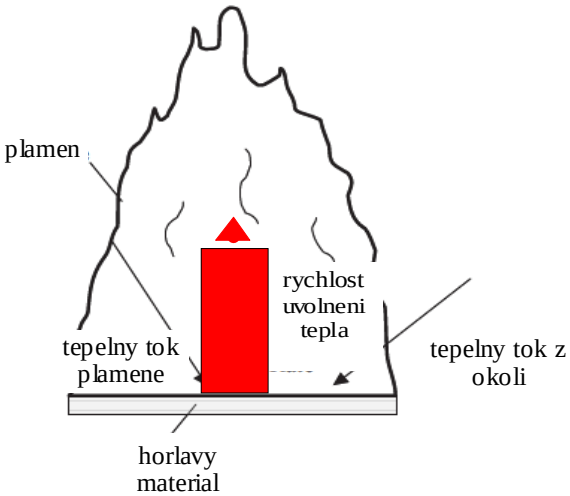
Běžně se kvantifikuje intenzita ohně pomocí sálavého tepelného toku RIHF (radiant incident heat flux) spíše než teplotou. Vztah mezi povrchovou teplotou polymerů a RIHF je na obr. 1. Existuje také vazba mezi RIHF a typem ohně [46]:

- Malé doutnání: 2-10 kW/m^2
- Hoření odpadků: 10-50 kW/m^2
- Požár v místnosti: 50-100 kW/m^2
- Dohořívání ohně: >100 kW/m^2
- Hoření v plynovém hořáku: 150-300 kW/m^2.



Obr. 2 Vztah mezi sálavým tepelným tokem a povrchovou teplotou polymerů [46]

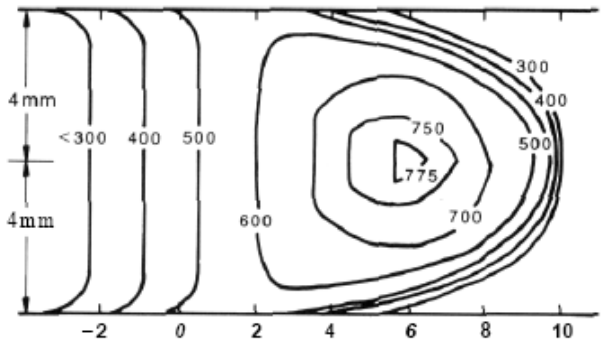
Zdroj hoření se hodnotí podle rychlosti uvolňování tepla, sálavého tepelného toku (a tedy teploty) a typu přenosu tepla. Rychlost uvolňování tepla [kW/m^2] se obyčejně měří kalorimetricky. Na obr. 3 jsou znázorněny toky tepla při hoření materiálů.



Obr. 3 Toky tepla při hoření

Křivky rychlosti uvolňování tepla v závislosti na čase probíhají maximem. Při radiačním přenosu je teplo úměrné čtvrté mocnině teploty (T^4).

Doutnající uhlí a kouřící cigareta mají teplotu kolem 982°C, ale sálavý tepelný tok je pouze kolem 5 kW/m^2, takže je přenos radiací a konvekcí velmi malý. Teplota plamene uhlovodíků je přibližně 1200°C a sálavý tepelný tok je až 150 kW/m^2. Maximální teoretická teplota plamene uhlovodíků je kolem 1300°C. Teplota zapálení papíru je přibližně 232°C.
Hlavička zápalky obsahuje sloučeniny s teplotou zapálení přibližně 182°C. Místní teplota plamene je obvykle kolem 800 - 900°C. Distribuce teploty v okolí volně hořící cigarety je na obr. 4 [22].



Obr. 4 Teplota v okolí volně hořící cigarety
(vzdálenosti od počátku hoření papíru jsou v mm)

Pokud cigareta leží na měděné desce je její teplota 490°C a tepelný tok 40,6 kW/m^2. Teplota hořící zápalky se pohybuje kolem 600-800°C.
Nebezpečí související s hořlavostí materiálů zahrnuje nejen jejich vznícení, hoření těkavých produktů a rozklad, ale také vznik tepla díky hoření, šíření plamene, vývoj kouře a jeho toxicitu. Právě toxicita zplodin hoření je jedním ze základních příčin smrti při požárech. Koncentrace kysličníku uhelnatého se u reálných požárů pohybuje kolem 7500 ppm, což vede ke ztrátě vědomí již po 4 minutách. Ostatní toxické plyny hrají obyčejně jen podružnou úlohu (např. HCN je v koncentracích 5 - 7ppm) [49].

3. Hoření textilií

Při působení tepla na textilie dochází jak k fyzikálním, tak i chemickým změnám, které probíhají s různou rychlostí. Mezi fyzikální změny termoplastických vláken patří změna stavu při překročení teploty tání (T_m). K chemickým změnám dochází od teploty pyrolýzy (T_p). k zuhelnatění a uvolnění těkavých sloučenin, resp. plynů. Část z nich (CO) je hořlavá a část (H_2O, CO_2) je nehořlavá. Vlivem oxidačních procesů při teplotě hoření dochází ke vzniku reaktivních radikálů (OH^*, H^*) a oxidaci hořlavých plynů na nehořlavé při uvolňování tepla a světla (plamene). Rychlost ohřevu vláken souvisí s jejich specifickým teplem c_T, tepelnou vodivostí a latentním teplem tání (rozkladu) [18].
Pro vyjádření hořlavosti se používá veličina LOI, která odpovídá podílu množství kyslíku potřebnému k hoření ku množství kyslíku ve směsi s dusíkem. Nehořlavá vlákna mají LOI = 26 a vyšší. Hodnoty LOI pro vybraná vlákna jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2 Hodnoty LOI pro různá vlákna

Klasifikace	**Vlákno**	**LOI**	**(Tm)** resp, **(T_R)**
Nehořlavá	Sklo	nehoří	800
Tepelně odolná	Nomex	30	400
	Novoloid (Kynol)	30 - 40	350
	Teflon (PTTFE)	95	327
	Uhlíková vlákna	> 60	-
	Polybenzimidazol	41	450
	Polyfenylénsulfid	34	285
Odolná vůči hoření	Modakrylová	27-31	160-190
	Nehořlavý PES	28-32	259
	Kevlar	28	480
	PVC (Vinylon)	35 - 37	210
	Bavlna	17 - 19	-
	POP	19 - 20	164 - 170
	Nylon	20 - 22	256
	Polyester	20 - 22	258
	Vlna	24 - 26	-
	Akrylová vlákna	20	rozklad
	Viskóza	17 - 19	-

Textilie během hoření procházejí několika fázemi. Při vlastním povrchovém zapálení není ještě textilie zahřátá na maximální teplotu, ale jsou již k dispozici dostatečně hořlavé plyny. Postupně dochází k ohřevu textilie na vyšší teploty spojené s šířením plamene (vypuknutí ohně). Od bodu vzplanutí začíná teplota textilie prudce stoupat, oheň proniká do textilie a hoření je plně rozvinuto.

Proces hoření textilii je ovlivněn celou řadou faktorů od typu materiálu a konstrukce textilie přes přítomnost specifických substancí (retardérů hoření) až k podmínkám hoření (intenzita zdroje hoření, dostupnost kyslíku v okolí atd.). Velmi snadno hoří především vlákna celulózová a vlákna akrylová. Některé sloučeniny resp. úpravy vedou k tzv. samo-zhášivým textiliím, které sice hoří ve styku s přímým plamenem, ale po jeho odstranění v krátké době (1-2s) zhasínají.

Pro zjištění podmínek k hoření je vhodné sledovat simultánně **tepelné ztráty** (lineárně rostoucí funkce rozdílu mezi teplotou v zóně hoření a teplotou okolí) a **tvorbu tepla** v zóně hoření (sigmoidálně rostoucí funkce teploty). Při teplotě, kde se tyto dvě funkce protínají (v okolí inflexu na křivce tvorby tepla) dochází k samovolnému zapálení. Je tedy patrné, že za podmínek, kdy jsou tepelné ztráty dostatečně vysoké, nedojde k hoření i u materiálů za jiných podmínek dobře hořlavých.

Při testování hořlavosti textilií se sleduje šíření ohně, produkce kouře a potřeba kyslíku pro hoření (LOI). Důležitá je také teplota zapálení T_c, která se pohybuje pro běžná vlákna v rozmezí 400°C až 600°C. Tato teplota je pro vybraná vlákna uvedena v tab. 3.

Tabulka 3 Tepelné charakteristiky vláken

Vlákna	T_g[°C]	T_m [°C]	T_p [°C]	T_c [°C]	LOI[%]
Vlna	-	-	245	600	25
Bavlněná	-	-	350	350	18,4
Viskozová	-	-	350	420	18,9
Tricetátová	172	290	305	540	18,4
Polyamid 6	50	215	421	450	21
Polyamid 6,6	50	256	403	530	20,5
Polyesterová	80	256	420-470	480	21
Akrylová	100	>320*)	290	>250	18,2
Polypropylén	-20	165	469	550	18,6
Modakrylová	<80	<240*)	273	690	30
PVC	<80	>180	>180	450	38
PVDC	-17	180-210	>220	532	60
PTFE	126	>327*)	400	560	95
Oxidovaný PAN	-	-	>640	-	55
Nomex	275	375*)	310	500	28-30
Kevlar	340	560*)	590	>550	29
PBI	>400	-	>500	>500	41

*) rozkládají se

Důležité je také omezení rychlosti šíření plamene (což splňuje většina syntetických vláken) a dimenzionální stabilita při teplené expozici (což nesplňuje většina syntetických vláken). Z těchto důvodů je třeba použít speciálních vláken se zvýšenou tepelnou odolností. I v této skupině existují rozdíly v tepelné vodivosti, které omezují použití některých typů vláken. Např. aramidová vlákna se díky své vysoké tepelné vodivosti nehodí jako ochrana např. proti kapkám roztaveného kovu. Tepelnou ochranu ovlivňuje také forma, soudržnost a mechanická stabilita zbytků po hoření (zuhelnatění). U silnějších textilií z ne-termoplastických vláken vzniká spojitá povrchová zuhelnatělá vrstvička, která má dobré tepelně izolační vlastnosti a omezuje šíření plamene.
Bylo zjištěno, že vlákna s LOI 27 – 28 a vyšším nehoří na vzduchu vůbec. Horší hořlavost mají vlákna s LOI vyšším než 21.
Podle stupně odolnosti vůči ohni se textilie dělí na:

- nehořlavé (anorganická vlákna, azbest, kovy, sklo, keramika),
- odolávající vysokým teplotám (např. uhlíková vlákna do 2500°C v inertní atmosféře, a speciální organická vlákna do 500 – 700°C,
- omezeně hořlavé (vlna a tzv. nehořlavě upravené materiály).

Organické materiály jsou obecně hořlavé za různých speciálních podmínek (teplota, množství kyslíku v okolí, atd.).
Běžné textilie označené jako nehořlavě upravené jsou ve skutečnosti pouze omezeně hořlavé. Jejich hořlavost se může pronikavě zvýšit např. usazením vápenatých solí vyšších mastných

kyselin (při nesprávném praní) na povrchu. Při hoření dochází k praskání hlavních řetězců v polymerech, což vede ke vzniku nízkomolekulárních sloučenin schopných přejít do plynné fáze a zúčastnit se procesu hoření. Při nedokonalém hoření se uvolňuje toxický CO, který je příčinou asi 90 ti % všech úmrtí při požárech. Kromě toho se může uvolnit i toxický kyanovodík (z PUR, PAN resp. vlny) a také HCl.

S ohledem na chování při hoření se textilní materiály obyčejně dělí do těchto skupin:

- materiály z přírodních vláken (celulózových) a jejich standardní směsi se syntetickými vlákny, které jsou hořlavé za běžných podmínek na vzduchu,
- omezeně hořlavé materiály jako jsou vlněná vlákna a jejich směsi se syntetickými vlákny, modakrylová vlákna a nehořlavě upravená viskózová resp. acetátová vlákna,
- nesnadno hořlavá organická vlákna, která odolávají teplotám do 500°C jako jsou aromatické polyamidy, PVC, polyimidy, polyfenylénsulfidy, atd.),
- materiály, které jsou prakticky nehořlavé a vydrží kolem 1000°C (uhlíková, skleněná, keramická kovová vlákna).

Obecně platí, že textilie umožňující snadný přístup kyslíku jako jsou lehké tkaniny a pleteniny s otevřenou strukturou (záclony) hoří snadněji než hustě dostavené těžké textilie (podlahové krytiny tapety). Protože hoří hořlavé plyny uvolněné rozkladem textilních materiálů, dochází k šíření ohně nejlépe vertikálně směrem vzhůru (další důvod rychlého hoření záclon a závěsů).

4. Omezování hořlavosti

Cílem snah o omezení hořlavosti textilií je příprava takových systémů, které poskytují trvalé efekty, jsou netoxické a neovlivňují negativně komfort. Vlastní efekt omezení hořlavosti souvisí úzce s oblastí použití textilie. Pro standardní oděvní účely se většinou požaduje pouze odolnost vůči střední úrovni tepelné radiace (hořící sirka, resp. cigareta). Použití vláken s omezenou hořlavostí vedlo k výraznému snížení počtu požárů v nábytkových textiliích. Při porovnání roků 1978 a 1998 lze zjistit, že došlo k poklesu počtu požárů nábytkových textilií v důsledku hořící cigarety o 83% a v důsledku přímého plamene o 76 %. Podle anglické normy (BS 3176) jsou s ohledem na nebezpečí požárů vyděleny budovy, kde je třeba zajistit určitou úroveň ochrany použitých textilií (koberců, závěsů, nábytkových textilií) vůči zapálení a hoření. Také všechny nábytkové textilie v domácnostech musí odolávat zapálení cigaretou.

Při návrhu řešení ochrany proti zvýšeným teplotám, je třeba určit, které typy transportu tepla přicházejí v úvahu. Při kontaktu s teplým tělesem dochází k transportu tepla vedením (kondukcí). Bez kontaktu se teplo šíří vzduchem prouděním (konvekcí) a navíc se teplo šíří z teplých materiálů vyzařováním (tok úměrný čtvrté mocnině teploty). V některých aplikacích (např. ve slévárnách) je třeba zajistit ochranu proti všem třem typům šíření tepla.

Problém je, že pokud textilie chrání nositele proti vnějšímu teplu, resp. plameni, mají také obyčejně ochranou funkci vůči okolí, tj. neumožňují odvod tepla z lidského těla a způsobují tzv. „tepelné napětí“ vedoucí ke ztrátě komfortu. Izolace vůči teplu je běžně doprovázena také snížením prodyšnosti a transportu vlhkosti. Jedním z řešení je použití směsi vláken obsahujících hydrofilní složku (speciálně s obsahem viskózových vláken typu FR).

Omezení hořlavosti chemických a syntetických vláken se běžně dociluje vhodnými přísadami do polymerů. Pro vlákna přírodní se používají tzv. nehořlavé úpravy (jde vlastně o úpravy omezující hoření, ale vzhledem k běžné textilní terminologii v ČR se v dalším přidržíme termínu nehořlavé všude tam, kde to nevede ke zjevnému problému).
Při výrobě textilií odolných vůči ohni nebo vyšším teplotám se používají speciální vlákna, jejich konečné úpravy využívají obyčejně reakce s aktivními centry vláken nebo nánosování, kde aktivní sloučeniny jsou obsaženy v nánosu na povrchu textilií.
U ochranných oděvů se nároky zvyšují podle toho, jakému působení může být nositel vystaven a po jakou dobu. Kromě radiačního tepla se ještě uvažuje teplo šířené konvekcí, resp. styk s přímým plamenem (oděvy pro požárníky). Obecně se od oděvních textilií s omezenou hořlavostí požadují také dobré tepelně izolační vlastnosti, integrita po tepelné expozici na jedné straně a zajištění komfortu na straně druhé. Problémem je, že ochranné oděvy musí nejen zajišťovat ochranu (vůči ohni), ale musí také splňovat podmínky kladené na oděvní textilie (komfort při nošení, možnost praní resp. čištění).
Tyto požadavky vedou běžně u ochranných textilií ke komplexnímu řešení od spodního prádla a ponožek až ke svrchním ochranným vrstvám (schopným odrážet tepelné záření). U technických textilií odpadá potřeba komfortu, což v řadě případů usnadňuje řešení omezené hořlavosti.
Pro racionální omezování hořlavosti textilií je třeba začít od vlastností textilních vláken, které souvisejí s jejich projevy při hoření, jako jsou:

- snadnost zapálení, rychlost šíření plamene, rychlost uvolňování tepla, tepelné srážení,
- tvorba taveniny a její odkapávání, struktura zbytků po hoření (zuhelnatění),
- emise kouře a případné emise toxických plynů.

Podle těchto projevů lze pak volit systém omezení hořlavosti. Speciálně u textilií pro ochranné oděvy proti působení vysokých teplot, resp. plamene je třeba ještě sledovat:

a) vliv struktury textilií a tvaru oděvu na chování při hoření (tepelné expozici),
b) intenzitu zdroje tepla,
c) očekávané množství kyslíku v okolí (resp. jeho dodávku).

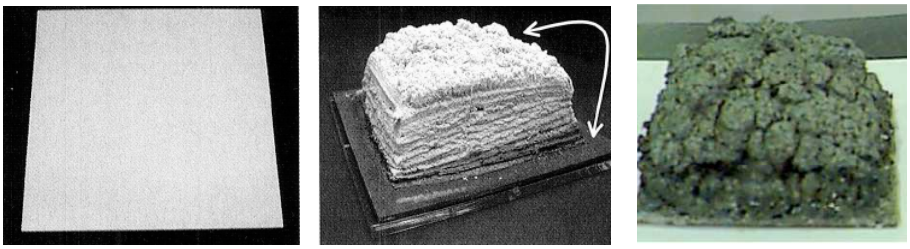
Nehořlavé úpravy v řadě případů působí negativně na omak textilií. Mohou také negativně ovlivňovat barevný odstín. Při výběru typu materiálu resp. nehořlavé úpravy je třeba v kontextu jejich cílového použití zvažovat požadované stálosti (v praní a údržbě), množství aktivní substance, vliv na životní prostředí a vlastní princip omezení hořlavosti (řada zplodin hoření, které omezují hořlavost textilií je silně toxická). Varujícím případem je problém s tris(dibrompropyl)fosfátem, který byl v 70-tých letech minulého století vyžadován v USA pro dětské noční ošacení, a který byl pro své mutagenní a rakovinotvorné účinky velmi rychle stažen z trhu.[8].
Přehled o základních principech omezování hořlavosti textilií je uveden např. v pracích [1] resp. [2] a knihách [3, 44, 60-67].

A. Ochlazení povrchu textilií

Jeden z přístupů omezení hořlavosti je využití sloučenin, které ke svému rozkladu spotřebují velké množství tepla, a tím dojde k ochlazení textilie pod bod pyrolýzy. Příkladem takových sloučenin je např. hydroxid hlinitý nebo uhličitan vápenatý. Hydroxid hlinitý uvolňuje vodní páru a uhličitan vápenatý uvolňuje kysličník uhličitý, takže dochází ještě k efektu ředění hořlavých plynů.

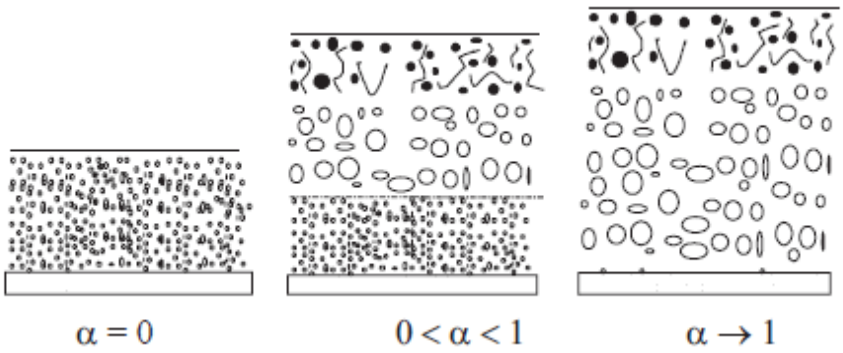
B. Vytvoření izolující vrstvy

V řadě případů dochází při hoření ke tvorbě izolující bariery tvořené klasickými zuhelnatělými zbytky. Další možností je vytvoření nehořlavé isolující vrstvy kolem vláken při teplotách pod teplotou pyrolýzy vláken. Používá se např. kyselina boritá a její hydratované soli. Tyto sloučeniny s relativně nízkým bodem tání uvolňují vodní páru a tvoří na povrchu vláken porézní skelnou vrstvu kysličníku boritého. Tato vrstva tepelně izoluje a brání přístupu vzduchu k vláknům. Principem ochrany proti ohni a vysokým teplotám je vytvoření intumescentní (nadouvající se) zuhelnatělé vrstvičky na povrchu textilie (obr. 5).



Obr. 5 Vznik intumescentní (nadouvající se) zuhelnatělé vrstvičky na povrchu materiálu při působení ohně

Řada intumescentních systémů vytváří na povrchu textilie tlustou uhlíkovou pěnu isolující proti teplu a ohni. Většina těchto systémů se skládá z fosforečnanu amonného (prostředek pro získání silně kyselého pH), melaminu a jeho sloučenin (pěnící prostředek) a sloučenin pentaerythritolu (sloučeniny tvořící zuhelnatělou strukturu). Při vysokých teplotách (210^{o}C) se uvolní kyselina fosforečná, která vytváří cyklické fosfáty s pentaerythritolem. Mezi 280-330^{o}C dochází k rozkladu těchto struktur a zbobtnání hmoty. Tento efekt je ještě podpořen pěnícím prostředkem (melaminem), který uvolňuje plynné produkty při 270-400^{o}C. Vzniká zuhelnatělá pěnová vrstva, která je zesítěna. Schematicky je proces vzniku zuhelnatělé pěnové vrstvy v závislosti na stupni konverze α (a tedy i čase) znázorněn na obr 6.



Obr. 6 Stádia vzniku intumescentní (nadouvající se) zuhelnatělé vrstvy

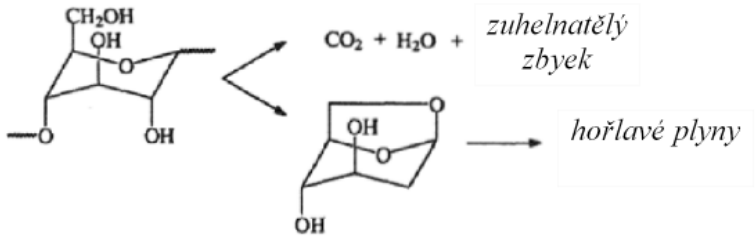
Kombinací nehořlavých viskózových vláken a hybridních viskózových vláken VISIL AP (obsahujících částice křemíku) s intumescentními systémy (nános) lze připravit textilní struktury schopné odolávat teplotám až 1200^{o}C na vzduchu po dobu 10 minut. Důvodem této extrémní odolnosti je, že při vysokých teplotách se z VISILu uvolňuje kyselina polykřemičitá z nehořlavě upravené viskózy kyselina pokyfosforečná, která spolu s intumescentním systémem tvoří zuhelnatěnou fázi obsahující křemíkovou matrici.

C. Tvorba zuhelnatělých zbytků

S ohledem na hořlavost se polymery dělí do skupiny tvořící nebo netvořící zuhelnatělé zbytky. Tendence ke tvorbě zuhelnatělých zbytků souvisí s procesy při pyrolýze:

1. Polymery, kde dochází při pyrolýze k praskání řetězců a tvorbě těkavých zbytků. Zde je tvorba zuhelnatělých zbytků zanedbatelná. Příkladem jsou polyetylén (PE), polypropylén (PP) a polystyrén (PS).
2. Polymery, kde dochází při pyrolýze k oddělování atomů a skupin z řetězců (vodík a boční skupiny), tvoří větší podíl zuhelnatělých zbytků. Příkladem jsou polyviny1chlorid (PVC), polyviny1alkohol (PVA) a polyakrylonitril (PAN).
3. Polymery obsahující aromatická jádra, kde dochází při pyrolýze k praskání řetězců a současně k zesítění, tvoří velké množství zuhelnatělých zbytků. Příkladem jsou aromatické polyamidy, polyester (PET) a polykarbonáty (PC).

Tvorba zuhelnatělých zbytků (char) má sama o sobě výrazný vliv na procesy zejména pyrolýzy, protože spotřebovává materiál, který by mohl být použit k tvorbě hořlavých plynů. Příkladem je např. celulóza, která může být tepelně degradována buď dehydratačními reakcemi vedoucími ke tvorbě vody, CO_2 a zuhelnatělých zbytků nebo reakcemi vedoucími ke tvorbě levoglukosanu a pak hořlavých plynů (obr. 7).

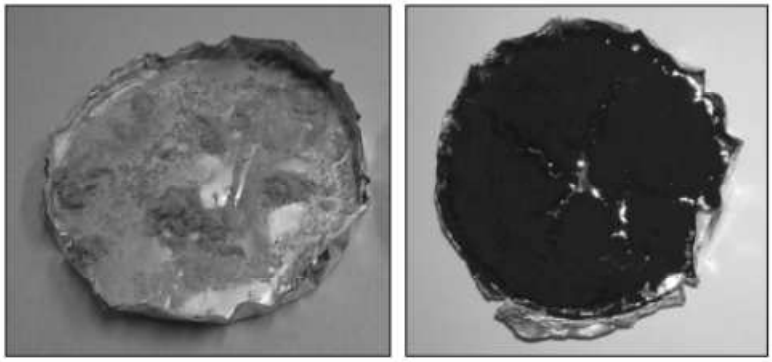


Obr. 7 Způsoby tepelné degradace celulózy

Zuhelnatělé zbytky vznikající při teplotách mezi 300-1500^{o}C tvoří na povrchu izolační vrstvu omezující další degradaci. Typické zuhelnatělé zbytky jsou tvořeny amorfním uhlíkem, který vlivem vyšších teplot částečně grafitizuje. Právě stupeň grafitizace hraje základní roli při stabilitě zuhelnatělých zbytků.

Tvorba zuhelnatělých zbytků má několik fází. Nejdříve dochází k zesítění polymerních řetězců, následuje tvorba aromatických kruhů a jejich spojování, tvorba amorfního zuhelnatělého zbytku a jeho grafitizace. Velmi výrazně ovlivňuje tvorbu zuhelnatělých zbytků

přídavek různých aditiv. Velmi účinné jsou sloučeniny boru (amonium boráty nebo boráty zinku) a fosforu (amonium fosfáty).
Přehled různých sloučenin podporujících tvorbu zuhelnatělých zbytků je uveden v práci [43] resp. [44]. Zuhelnatělé zbytky se také tvoří při použití jílů a nanočástic jako plniv [45, 46]. Na obr. 8 je ukázán zbytek po hoření silonu a silonu s přídavkem 5% jílů. Je patrné, že až přídavek jílů způsobil vznik zuhelnatělého zbytku (vrstvičky)



a b

Obr. 8 Zbytek po hoření silonu (a) a silonu s přídavkem 5% jílů (b)

D. Ředění hořlavých plynů

Je možné ovlivnit složení plynů vznikajících při pyrolýze (ředěním hořlavých plynů nehořlavými) a tvorbu zuhelnatělých zbytků. Tímto způsobem fungují např. organické sloučeniny obsahující fosfor. Jejich tepelným rozkladem vzniká kyselina fosforečná, která reaguje s hydroxylovými skupinami vláken (celulózových) jako zesíťovadlo při uvolnění vody.

E. Omezení uvolňování hořlavých plynů

Snížení rychlosti difúze hořlavých plynů z vláken lze docílit snížením velikosti částic v polymerním substrátu (vlákno nebo nános). Počet menších částic při stejném celkovém objemu (hmotnosti) je podstatně vyšší a dochází ke snížení velikosti volných objemů, kterými mohou hořlavé plyny pronikat. Toto zvýšení difúzní dráhy se projeví snížením rychlosti difúze a zpomalením dodávky hořlavých plynů do místa hoření.
Další výhodou malých částic (nanočástic) je kompatibilita rozměrů s rozměry polymerních řetězců což se projeví na zlepšení interakcí a zvýšení počtu vzájemných vazeb. Důsledkem je vyšší tepelná stabilita a snížení rychlosti uvolňování tepelné energie při hoření [44]. Přítomnost malých částic v polymerním substrátu také pomáhá tvorbě kompaktních zuhelnatělých zbytků omezujících rozpad textilie. Je tedy patrné, že nanočástice prostředků pro omezení hořlavosti budou mít ve srovnání s částicemi větších rozměrů další pozitivní vliv na omezení hořlavosti, což umožňuje snížení jejich koncentrace při docílení stejného efektu [44].
S ohledem na to, v jaké fázi dochází k omezení hořlavosti, se obyčejně uvažují procesy v **pevné fázi** (rozkládaném vlákně) a procesy v **plynné fázi** (kde probíhá vlastní hoření).

Prostředky pro omezení hořlavosti, které působí v pevné fázi ovlivňují proces vlastní pyrolýzy vláken, katalyzují dehydrataci a zlepšují strukturu zuhelnatělých zbytků, které mohou fungovat jako tepelná bariera a bariera pronikání kyslíku k vlákenné hmotě.
Pro jejich trvalou vazbu na vlákna je třeba použít obyčejně vícestupňové postupy aktivace povrchu vláken, resp. vytvoření vhodných reakčních skupin na prostředcích pro nehořlavou úpravu s následnou polykondenzací.
Prostředky *působící v plynné fázi* ovlivňují složení hořlavých plynů a procesy oxidace probíhající v plameni. Omezují především aktivitu radikálů urychlujících oxidační procesy. Obyčejně jsou aktivní složkou takovýchto prostředků sloučeniny brómu a antimonu. Používají se jako součást pryskyřičných úprav. Vznikají však problémy ekologického charakteru související se vznikem halogenovaných dioxinů a furanů.
Poslední standardní způsob omezení hořlavosti je zásah do procesů probíhajících v plameni. Obyčejně jde o nahrazení velmi reaktivních radikálů H* a *OH méně reaktivními radikály spojené se vznikem nehořlavých plynů. Obyčejně se využívá sloučenin obsahujících chlór nebo bróm, které tvoří za vyšších teplot příslušné kyseliny (HCI, HBr), schopné tvořit málo reaktivní radikály a uvolňovat nehořlavé plyny. Existují dva základní systémy omezení hořlavosti. Fyzikální omezení hořlavosti, které se realizuje těmito postupy:

- ochlazení materiálů pod teplotu hoření ($Al(OH)_3$),
- ředění koncentrace hořlavých plynů,
- tvorba ochranné zuhelnatělé vrstvičky na povrchu (sloučeniny fosforu a bóru).

Chemické omezení hořlavosti využívající těchto možností:

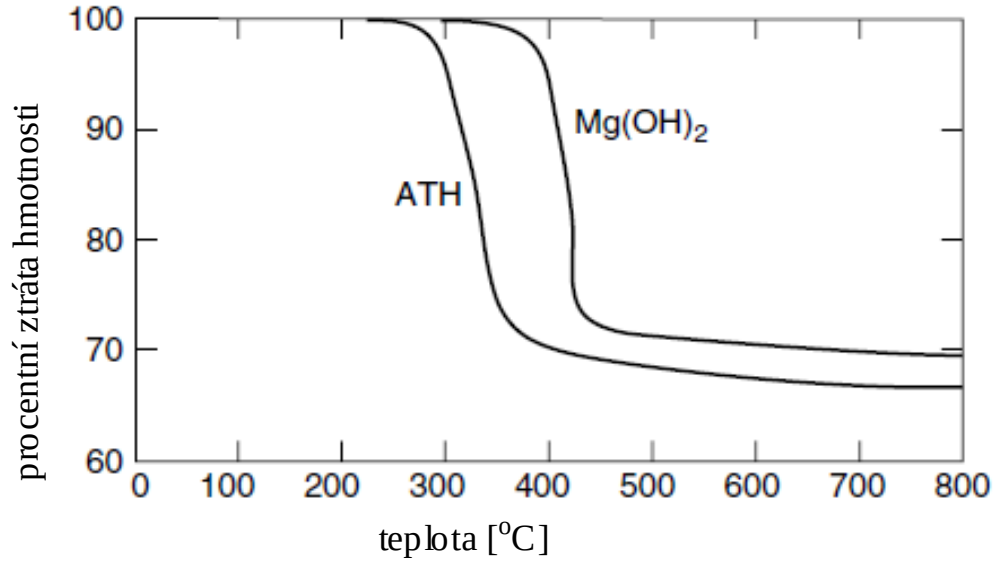
- reakce v plynné fázi způsobující přerušení radikálového mechanismu hoření a ochlazení systému,
- reakce v pevné fázi vedoucí ke vzniku zuhelnatělé vrstvy na povrchu, to je např. důsledek dehydratace spojené s tvorbou dvojných vazeb (sloučeniny fosforu).

Snížení hořlavosti lze prakticky ovlivnit např. těmito způsoby:

- použitím uzavřených textilních struktur s omezením pórů,
- použitím aditiv do polymerů,
- vhodnou kopolymerizací,
- roubováním aktivních sloučenin na reaktivní skupiny vláken,
- konečnými úpravami s využitím buď nízkomolekulárních nebo polymerizačních substancí nebo „in situ“ polymerizací (tetrakis hydroxymetylfosfonium chlorid).

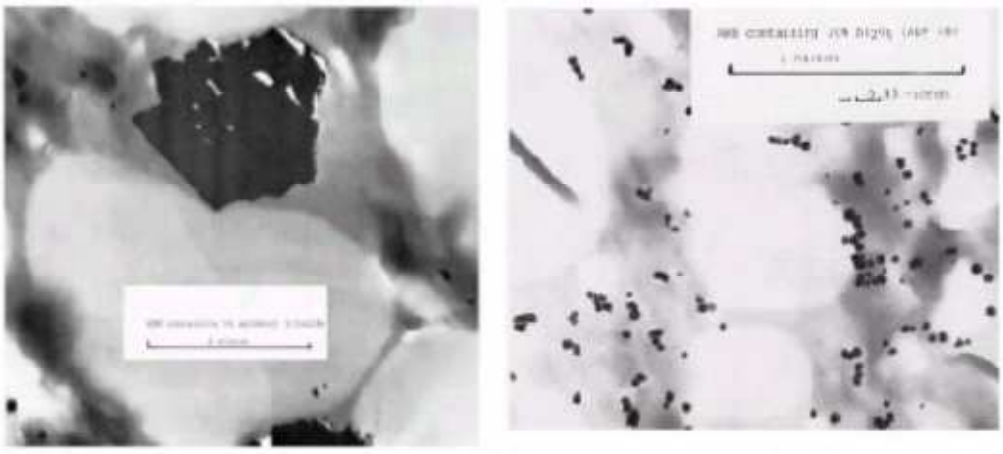
Použití aditiv do polymerů se používá jak pro vlákna určená do kompozitních struktur, tak pro vlákna určená pro technické a oděvní textilie [40]. Jako aditiva se používají většinou anorganické soli hořčíku (Nesquehonite, což je [$MgCO_3 . 3H_2O$]), hliníku (hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$]) a vápníku (síran vápenatý [$CaSO_4 . 2H_2O$]). Tyto sloučeniny se rozkládají při teplotách od cca 100^oC do cca 300^oC a při rozkladu uvolňují vodu a CO_2. Pro ilustraci je na

obr. 9 termogravimetrická křivka hydroxidu hlinitého – ATH a hydroxidu hořečnatého- $Mg(OH)_2$ [50]



Obr. 9 Termogravimetrické křivky hydroxidu hlinitého – ATH a hydroxidu hořečnatého- $Mg(OH)_2$

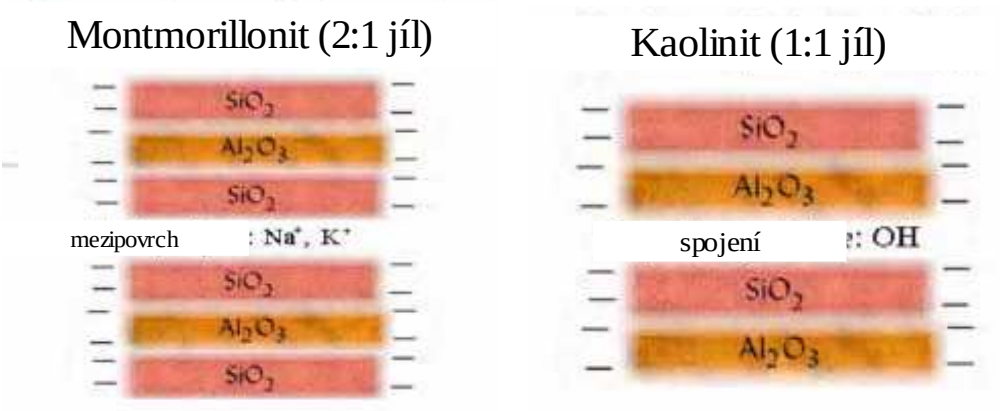
Je patrné, že ATH uvolňuje vodu již při 220°C a hydroxid hořečnatý až při 330°C. Nevýhodou klasických aditiv je pokles mechanických charakteristik vláken.
S výhodou se proto v poslední době používá **nanočástic**, které mají zvýšenou kompatibilitu s polymerním vláknem (srovnatelné rozměry s polymerními řetězci) a naopak mechanické charakteristiky zvyšují. Na obr 10 je znázorněn vliv velikosti částic prostředku pro nehořlavou úpravu Nyacol (Sb_2O_5) na rovnoměrnost zaplnění objemu polymerního substrátu.



a) b)

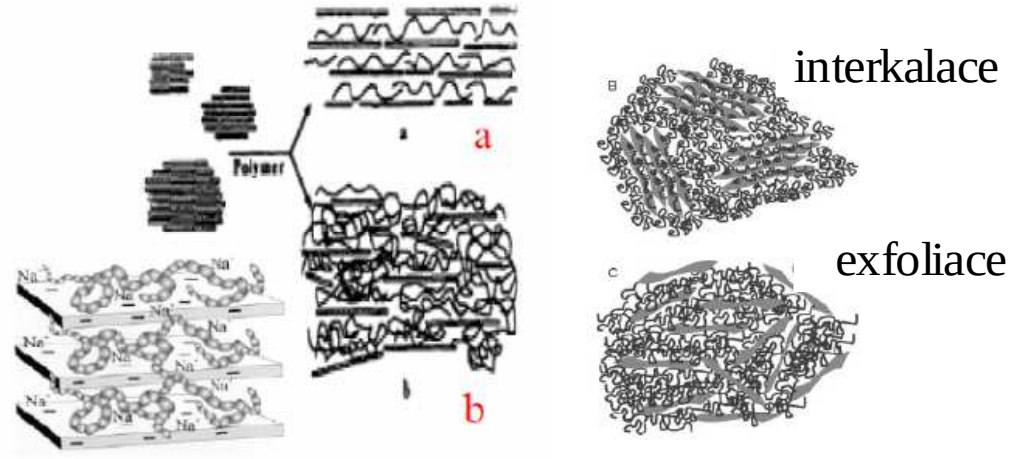
Obr. 10 Prostředek pro nehořlavou úpravu Nyacol (Sb_2O_5) a) standardní velikostí (cca 1mikrometr) a b) nanočástic (velikost cca 30 nanometrů)

Zajímavé je použití speciální vrstevnatých struktur (destiček), které se vyskytují v přírodě např. v kaolínu a jiných typech křemičitých jílů. Vrstevnatá struktura dvou typických jílů (montmorillonit a kaolinit) je znázorněna na obr 11.



Obr. 11 Vrstevnatá struktura typických křemičitých jílů

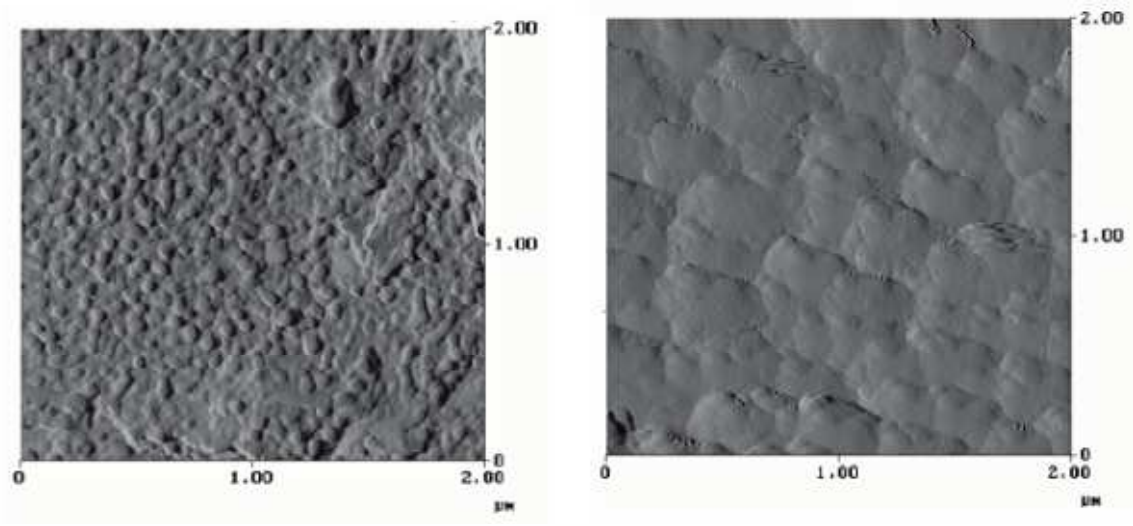
Jednotlivé destičky křemičitých jílů tvořící vrstvy mají tloušťku kolem 1nm a jejich průměr (příčný rozměr) je kolem 100nm. Jejich relativní povrchová plocha je kolem 750m^2/g. V polymerním systému dochází nejdříve k oddělování destiček (interkalace – obr 12) a pak k jejich rozptýlení ve struktuře (exfoliace – obr. 12).



Obr. 12 Interkalace (a) a exfoliace (b) jílů ve struktuře polymerů

Postačuje 2 – 6 % jílů ke snížení uvolňování tepelné energie o 60 – 80 % [41]. Dochází také ke snížení permeability systému zhruba o 20%. Na obr. 13 je zobrazena struktura polystyrénu s křemičitým jílem ve stavu interkalace a exfoliace [46]

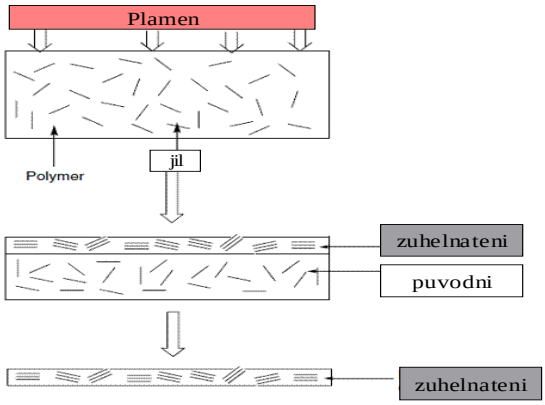
Přídavek křemičitého jílu do nanokompozita polypropylénu s obsahem anhydridu kyseliny maleinové (roubování pro zvýšení reaktivity) výrazně snižuje rychlost uvolňování tepla (měřeno kalorimetricky) již při koncentraci 2% křemičitého jílu [47, 48].



a b

Obr. 13 AFM struktura polystyrénového nanokompozita ve stavu interkalace (a) a exfoliace (b)

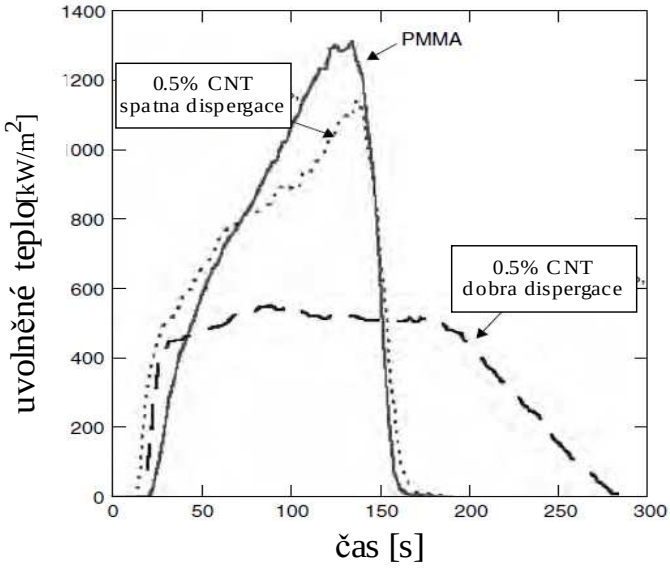
Obyčejně se předpokládá, že hlavním mechanismem omezování hořlavosti u nanokompozit s křemičitými jíly je tvorba zuhelnatělých zbytků na povrchu materiálu, jak je schematicky ukázáno na obr. 14 [50].



Obr. 14 Omezení hořlavosti u nanokompozit s křemičitými jíly

Dalšího výrazného snížení hořlavosti lze docílit kombinací křemičitých jílů s běžnými aditivy pro omezování hořlavosti (např. na bázi sloučenin halogenů) [50, 54]. Problémem je, že některé destičky křemičitých jílů obklopují částice aditiv a tím jsou částečně pasivovány [54]. Využití kombinace klasických PAD 6 vláken a PAD 6 nanokompozit s křemičitými jíly je popsáno v práci [55].

Pro snížení hořlavosti je možno použít také nanokompozit s obsahem uhlíkových nanotrubiček (CNT). Tyto CNT mají nejen vynikající mechanické vlastnosti, ale také vysokou tepelnou vodivost (více než 3000 W/mK). Vlastnosti CNT závisí na uspořádání uhlíkových atomů (chiralitě) [59]. Snížení rychlosti uvolňování tepla lze docílit jen v případě dobré dispergace CNT ve struktuře polymeru (viz. obr. 15).



Obr. 15 Vliv kvality dispergace CNT na uvolňování tepla polymetymetakrylátového nanokompozita

V případě CNT je také základním mechanismem omezení hořlavosti tvorba zuhelnatělého zbytku podobně jako u křemičitých jílů. Je zajímavé, že v závislosti na koncentraci dochází ke spojování zuhelnatělých zbytků a tvorbě sítě propojených CNT (koncentrace kolem 0.5 až 1%). Na obr. 16 je ukázán vliv koncentrace CNT na strukturu zuhelnatělého zbytku pro polymetymetakrylátový (PMMA) nanokompozit (tepelné působení v dusíkové atmosféře).



a b c d

Obr. 16 Struktura zuhelnatělého zbytku pro polymetymetakrylátový nanokompozit (*a*) PMMA; (*b*) PMMA–CNT(0.2%); (*c*) PMMA–CNT(0.5%);(*d*) PMMA–CNT(1%).

Je patrné, že u nanokompozita se tvoří izolované ostrůvky zuhelnatělých zbytků, které přecházejí na kompaktní povrchovou vrstvičku při vyšších koncentracích CNT.

5. Techniky omezování hořlavosti textilií

Existuje několik základních principů omezení hořlavosti běžných textilií:

1. Tepelný rozklad prostředku použitého pro omezení hořlavosti spotřebuje velké množství tepelné energie (jde o endotermní proces), čímž snižuje množství energie využitelné pro vznik hořlavých plynů rozkladem textilního materiálu.

2. Uvolňování nehořlavých plynů (resp. velmi omezeně hořlavých plynů) při rozkladu vláken nebo prostředků pro omezení hořlavosti. Dochází k „ředění“ hořlavých plynů a omezení množství kyslíku v okolí textilie.
3. Vlivem tání nebo tvorby pěny z prostředku pro omezení hořlavosti se vlákna pokrývají vrstvou, která brání přístupu kyslíku a omezuje uvolňování hořlavých plynů.
4. Prostředek pro omezení hořlavosti pohlcuje nebo dezaktivuje volné reaktivní radikály, které způsobují tepelný rozklad řetězců a uvolňování hořlavých plynů. Snižuje se také množství energie uvolněné hořením.
5. Prostředek pro omezení hořlavosti zasahuje do procesu pyrolýzy vláken tak, že podporuje dehydrataci, tvorbu zuhelnatělých zbytků a omezuje vznik hořlavých plynů.

Prostředky pro nehořlavé úpravy využívají často kombinace mechanismů omezení hořlavosti. Většina postupů nehořlavé úpravy celulózových vláken využívá kovalentních vazeb vzniklých reakcí aktivních sloučenin s hydroxylovými skupinami nebo tvorby nerozpustné pryskyřice ve vláknech. Jako aktivní sloučeniny se volí obyčejně organické sloučeniny fosforu (elektrofilní charakter). Přítomnost sloučenin dusíku (např. trimetylmelamin) majících nukleofilní charakterem vede k synergickému efektu. Podle chemického složení je možné prostředky omezující hořlavost rozdělit do těchto skupin:

1. Anorganické sloučeniny – především anorganické fluoridy, bromidy a chloridy nebo oxidy kovů speciálně titanu (TiO_2 resp. antimonu (Sb_2O_5), fosforečnan amonný $(NH_4)PO_3$, křemičitan sodný Na_2SiO_3 (20% vodný roztok) a tetraboritan sodný v (kombinaci s boritanem zinečnatým a křemičitanem zinečnatým).
2. Organické sloučeniny – především na bázi organických sloučenin fosforu. Dále sem patří chlorované parafíny (v kombinaci se solemi antimonu), organokřemičité resp. organotitaničité sloučeniny a další jako např. PVC.

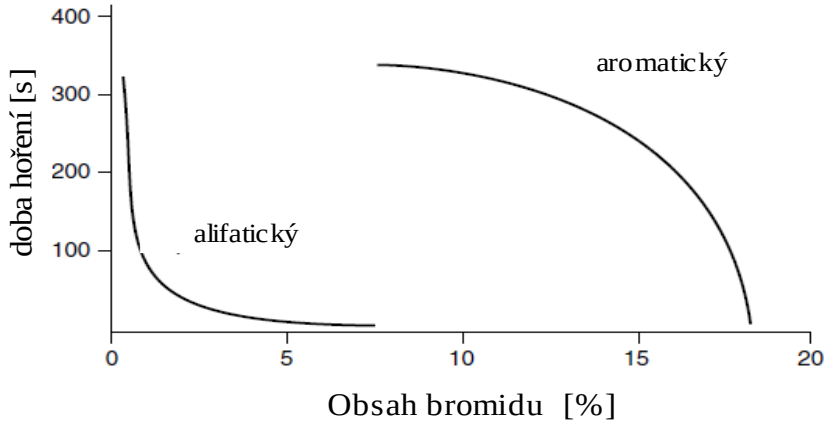
Při hoření dochází k oxidačním reakcím v plameni a k pyrolýze vláken vlivem vyvinutého tepla. Nejdříve dochází k uvolnění vody a následuje pyrolýza vedoucí ke vzniku zuhelnatělých zbytků a hořlavých plynů. Ty v důsledku kontaktu s plamenem hoří (oxidace) a uvolňují spalné teplo, které dále působí na pyrolýzu textilie. Exotermní hoření tedy podporuje endotermní pyrolýzu. Při použití prostředků pro omezení hořlavosti dochází k těmto dějům:

- Ředění zplodin hydrolýzy nehořlavými plyny N_2, Br_2, Cl_2 a tím blokování kontaktu s kyslíkem.
- Tvorba inertní atmosféry kolem vláken pomocí CO_2, H_2O nebo HCl (případ PVC).
- Snížení teploty vláken pod mez, kdy začíná výrazná pyrolýza přídavkem absorbentů tepelné energie, které nedegradují (Na_2MoO_4, $NaVO_3$).
- Snížení tendence k depolymerizaci.
- Podpora odkapávání vláken při tání, takže je vlákno odděleno od zóny hoření.
- Snížení dodávky tepelné energie (endotermní rozklad) s využitím nehořlavých materiálů.
- Odstranění vody.

Pro získání požadovaného efektu je třeba obyčejně použít 10 – 20% prostředků pro snížení hořlavosti. Z důvodů ekologických se postupně upustilo nebo upouští od produktů na bázi antimonu a chlóru. Problémy činí také nemožnost biologická degradace sloučenin snižujících hořlavost na bázi fosforu a dusíku v odpadních vodách. Sloučeniny omezující hořlavost se dělí do těchto skupin [26]:

- sloučeniny obsahující fosfor (estery kyseliny fosforečné, vinylové deriváty fosforu),
- sloučeniny chlóru a brómu (halogenované dioly, estery nebo étery),
- anorganické sloučeniny obsahující kovy (sloučeniny antimonu, bóru, hliníku, hořčíku, resp. křemíku),
- sloučeniny obsahující dusík.

Fosfor působí jako sloučenina omezující hořlavost dvěma základními mechanismy. Na povrchu materiálu podporuje vznik zuhelnatělé vrstvičky, která chrání podpovrchové vrstvy proti působení tepla a navíc funguje jako bariéra proti pronikání hořlavých plynů ven z vláken. Fosfor omezuje šíření plamene. V plynné fázi působí fosfor podobně jako halogeny, které převádějí vysoce energetické radikály $^{*}OH$ (generované při hoření) na nízko energetické radikály obsahující místo vodíku halogen. Tato aktivita sloučenin fosforu je patrná ze snížení teploty plamene, tvorby kouře a zvýšení podílu CO (v důsledku nedokonalého spalování).
Sloučeniny na bázi fosforu omezující hořlavost mohou být organické i anorganické. Jsou efektivní pro vlákna s velkým podílem kyslíku v řetězcích, jako je celulóza. Při tepelném rozkladu těchto sloučenin dochází ke vzniku kyseliny fosforečné, která odstraňuje vodu z pyrolyzovaného materiálu a podporuje vznik zuhelnatělé vrstvičky. Estery a oxidy fosforu tvoří radikál PO^{*}, který pasivuje silně energetické $^{*}OH$ a $^{*}H$ radikály. Dalším možným mechanismem působení kyseliny fosforečné (H_3PO_4) je katalýza procesů dehydratace celulózy (platí pro všechny silné kyseliny), což zabrání vzniku levoglukosanu při pyrolýze celulózy. Levoglukosan se totiž velmi snadno rozkládá na hořlavé plyny.
Nejdůležitější anorganická sloučenina dusíku a fosforu používaná pro omezení hořlavosti je polyfosforečnan amonný, který se hojně používá při intumescentních nánosech. Z organických sloučenin fosforu je nejčastěji používán melamin.
Fosfor je možné dodat do vláken jako přísadu (tendence k těkání a vypírání) nebo jako část polymerních řetězců. Mezi důležité prostředky pro nehořlavé úpravy obsahující fosfor patří tetrakis hydroxy metyfosfonium chlorid (THPC) se složením $(HOCH_2)_4P^{+}Cl^{-}$ a tris aziridinyl fosfin oxid (APO).
Efektivnost sloučenin **halogenů** jako sloučenin omezujících hořlavost závisí na jejich typu. Nejvíce účinný je jód, který se však váže na uhlík tak slabě, že se jeho efekt během pyrolýzy již neprojeví. Navíc negativně ovlivňuje např. světlo-stabilitu. Fluor se naopak váže na uhlík příliš silně. Prakticky tedy přicházejí v úvahu sloučeniny chlóru a brómu. **Bróm** je efektivnější, protože tvoří slabší vazby s uhlíkem. Navíc se aktivní sloučenina tj. HBr uvolňuje v užším rozmezí teplot, takže je k dispozici v koncentrovanější formě než HCl. Atomy chlóru a brómu lze dodat ve formě anorganických solí nebo alifatických či aromatických sloučenin. Efektivnější jsou alifatické sloučeniny, protože se snadněji tepelně rozkládají (viz obr.17).



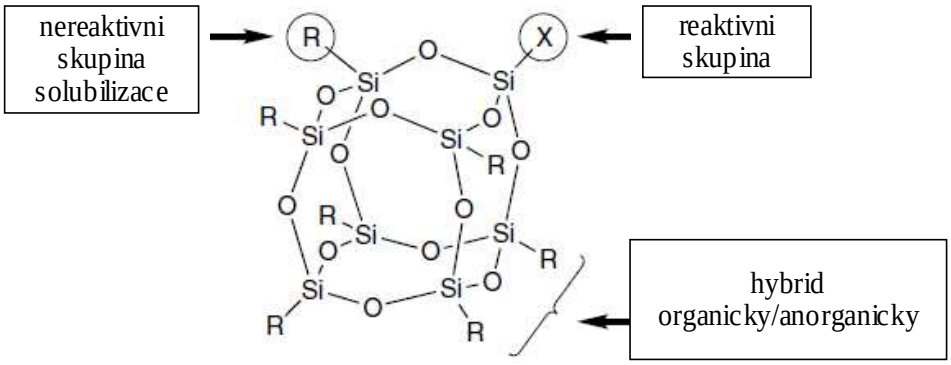
Obr. 17 Vliv obsahu bromu na celkový čas hoření POP [51]

Kyseliny HBr a HCl vznikají reakcí volných radikálů Cl^* a Br^* uvolněných rozkladem aktivní sloučeniny RCl (RBr) s vodíkovými atomy uvolněnými při rozkladu polymerních řetězců. Tyto kyseliny reagují s vysoce energetickými radikály H^* a $^*OH$ za vzniku vody a snižují tak teplotu plynné fáze. Pro polypropylénová vlákna se velmi často používá jako hoření omezujících sloučenin kombinace halogenovaných sloučenin a oxidu antimonitého Sb_2O_3 jako synergického prostředku. Výhodou je možnost použití nízkých koncentrací. Na druhé straně vznikají ekologické problémy a dochází k pasivaci některých UV stabilizátorů. Aktivní sloučeniny obsahující halogeny se v řadě případů nehodí, protože tvoří silně korozívní kyseliny a navíc malá množství silně toxických halogenovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů. Je tedy třeba vždy vědět, v jakých podmínkách bude materiál s nehořlavou úpravou použit a podle toho volit jeho typ.
Bromované organické (aromatické) sloučeniny tvoří velkou skupinu prostředků pro omezení hořlavosti, které jsou velmi účinné, ale bohužel často zdraví nebezpečné [23].
Anorganické sloučeniny omezující hořlavost se používají především pro plasty, protože jsou efektivní v rozmezí rozkladu plastů (150 – 400°C) Tyto sloučeniny vlivem tepelného působení uvolňují nehořlavé produkty jako je voda, kysličník, uhličitý, siřičitý nebo chlorovodík. Tyto produkty působí v plynné fázi ředěním hořlavých plynů. Často také tvoří ochrannou vrstvu na povrchu vláken zabraňující přístupu kyslíku. Endotermické procesy jejich rozkladu ochlazují systém a omezují pyrolýzu. Mezi nejvíce používané anorganické prostředky patří:

- Hydroxid hořečnatý Mg $(OH)_2$, který se rozkládá při 300°C a tvoří ochrannou vrstvu na povrchu. Uvolněná voda ochlazuje plamen.
- Hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$, který funguje stejným mechanismem, ale rozkládá se již při 200°C.

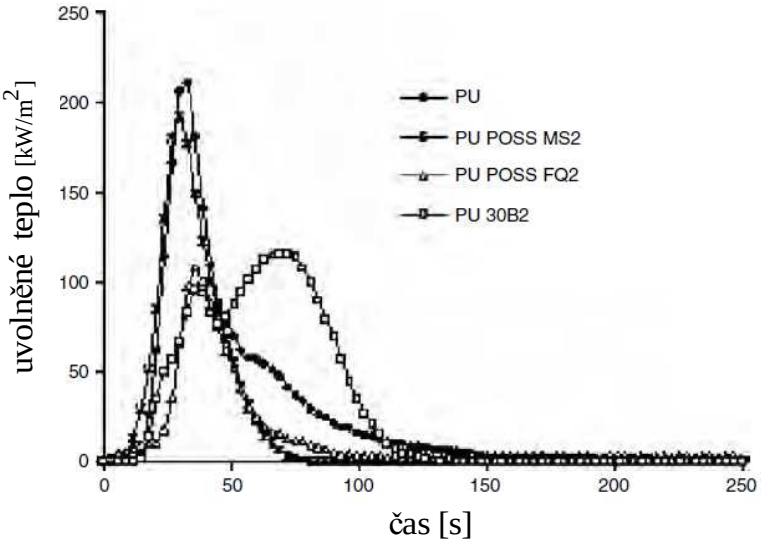
Polysiloxany $[-Si(CH_3)_2-O-]_n$ se s výhodou používají pro řadu konečných úprav. Prekondenzáty jsou rozpustné v organických rozpouštědlech, resp. tvoří vodné disperze. Po kondenzaci při 150 – 160°C dojde ke vzniku nerozpustného filmu, který je na celulózu vázán přes interakci éterových skupin siloxanů a primárních alkoholických skupin celulózy.

Polyhedralní silsesquioxany (POSS) tvoří poměrně novou skupinu aditiv, kde jádro je tvořeno anorganickou siloxanou strukturou obklopenou organickými substituenty zajištujícími solubilizaci a možnost roubování na polymerní řetězce viz obr. 18.



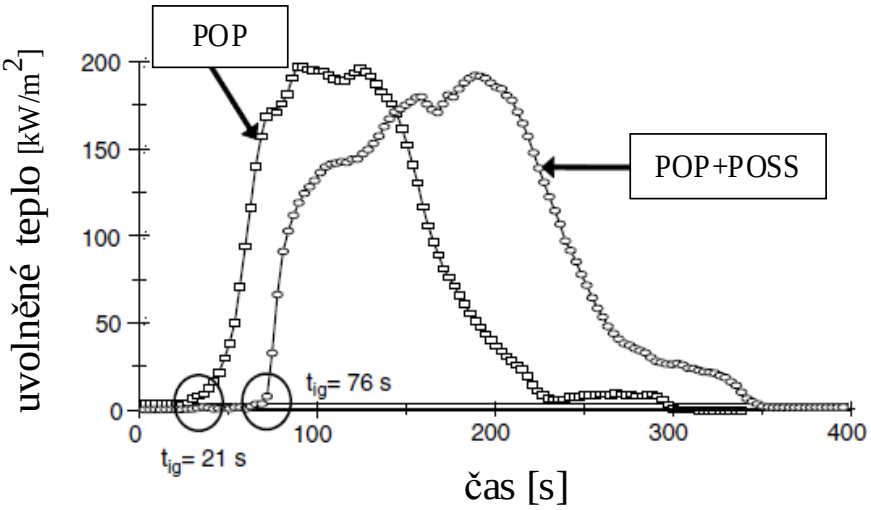
Obr. 18 Struktura POSS

POSS zvyšují výrazně tepelnou stabilitu polymerů a snižují rychlost uvolňování tepla při tepelné expozici. Je popsáno použití POSS nanokompozita (10 % POSS) ve formě zátěru s polyuretanem (PUR) pro snížení hořlavosti polyesterové pleteniny [52]. Zlepšení bylo dosaženo zejména se sloučeninou poly(vinylsilsequioxan) – FQ2 ale oktametyl POSS –MS2 neměl prakticky žádný efekt (viz. obr 23). Pro porovnání je na obr. 19 také křivka pro nanokompozit s křemičitým jílem (Closite 30B).



Obr. 19 Vliv typu POSS a jílu v zátěru s polyuretanem (PU) na rychlost uvolňování tepla polyesterové pleteniny [52]

Ukazuje se, že účinnost POSS závisí na typu POSS, typu vlákna a způsobu zakotvení POSS do struktury [52]. Problémem je zejména vysoká cena a nutnost použití vyšších koncentrací (kolem 10 % POSS). Na obr. 20 je ukázán vliv POSS na rychlost uvolňování tepla POP nanokompozita.



Obr. 20 Vliv POSS na rychlost uvolňování tepla POP nanokompozita [50]

Je patrné, že POSS výrazně nesnižuje rychlost uvolňování tepla, ale zpomaluje proces vzplanutí (z 21 na 76 vteřin).

Sloučeniny na bázi **dusíku** omezující hořlavost mohou působit buď jako zesíťovadla molekulární struktury, a tím omezují pyrolýzu nebo se uvolňuje plynný dusík ředící hořlavé plyny.

Prostředky pro omezení hořlavosti lze buď nanášet na povrch textilií (nánosování) nebo je možné použít technik umožňujících pronikání aktivních sloučenin do podpovrchových vrstev vláken s následným upevněním kondenzací, polymerací, roubováním, atd.

Prostředky pro nehořlavou úpravu textilií obyčejně zhoršují omak a splývavost díky zvýšení tuhosti. Je proto často výhodnější použití mikrokapsule obsahující prostředek pro snížení hořlavosti [24]. Příprava mikrokapsulí s polyuretanovým pláštěm a jádrem z $(NH_4)_2HPO_4$ je popsána v práci [25]. Pro výrobu mikrokapsulí byla použita technika mezifázové polykondenzace. Výsledné mikrokapsule jsou přibližné sférické s průměrnou velikostí kolem 1 µm. Tyto mikrokapsule se přidávají do polyuretanových zátěrů používaných např. pro bavlněné textilie.

6. Bariery proti ohni

Specifickým problémem je realizace barier proti ohni. Bariery proti ohni na rozdíl od prostředků omezujících hořlavost nepůsobí na textilie, ale chrání jejich integritu. Aplikují se nánosováním na povrch textilií.

Fyzikální metody jsou založeny na přídavku různých nehořlavých materiálů, jako je kaolin a křemičitá skla do nánosovací lázně. Po vytvoření nánosu a kontaktu s ohněm je pojivo vypáleno a zbude tuhá ochranná vrstva. Existují dva typy barier proti ohni, které se tvoří na textilních substrátech:

- Intumescentní bariery proti ohni se skládají z několika různých funkčních sloučenin. Intumescentní katalyzátor je amonium polyfosfát, který tvoří při aktivaci teplem horké fosforečné a polyfosforečné kyseliny. Tyto kyseliny chemicky působí na karbonifikační složeniny. Jde o sloučeniny typu pentaerythritol. Kyseliny fosforečná a

polyfosforečná jsou dobrá dehydratační a dehydrogenační činidla, protože odstraní z karbonifikační sloučeniny vodíkové a kyslíkové atomy, takže zbude zuhelnatělá struktura. Pokud je přítomna ještě zpevňující sloučenina (např. melamin), dojde při jejím rozkladu k uvolnění nehořlavých plynů (NH_3, N_2), které způsobí, že zuhelnatělá struktura se stane silně pórovitou (napěněnou). V této pevné uhlíkové pěně jsou póry obsahující vzduch, který působí jako izolátor a zpomaluje přenos tepla. Navíc je zpomalen přestup hořlavých plynů. Jinou možností je použití materiálu, který expanduje při zahřátí. Příkladem je expandovatelný grafit. Tento grafit obsahuje kapalinu mezi paralelními vrstvami uhlíkových atomů (interkalace). Při zahřátí přechází kapalina na plyn, což vede k rozšíření grafitických vrstev a vzniká grafitická struktura blízká pěně.

- Neintumescentní bariery netvoří pěnové struktury a nedosahují tedy kvality intumescentních barier. Tvoří však nehořlavou barieru, která zpomaluje přenos tepla. Opět lze takové bariery vytvořit buď chemickým nebo fyzikálním způsobem. Pokud se z intumescentních přípravků odstraní zpěňující sloučenina, vznikne tuhá, málo porézní zuhelnatělá vrstva.

Bariery proti hoření jsou obyčejně používány jako jednostranný nános a proto je třeba, aby vlákna pod barierou netála, ale uhelnatěla. V případě tavitelných vláken by došlo k porušení integrity bariery v důsledku ztráty tvaru po jejich roztavení. Pro případy, kdy se vyžaduje vysoká odolnost vůči působení ohně je výhodné kombinovat bariery proti hoření s prostředky omezujícími hořlavost [9]. U textilií pro tepelné bariery a štíty se obyčejně vyžaduje také:

- tepelná izolace (ochrana proti transportu tepla),
- odolnost vůči zapálení,
- rozměrová stabilita při vysokých teplotách.

Pro tyto účely se tedy nehodí materiály, které jsou tavitelné. Zátěry se obyčejně používají jako jednostranné (rubové zátěry) nebo impregnující textilní strukturu. Nepropustnost zátěrů umožňuje jejich použití zejména pro textilie, kde je požadována vodoodpudivá úprava. Pokud je požadována propustnost pro vodní páru, volí se zátěry tvořící mikroporézní struktury (kopolymery akrylových polymerů a polyuretanů). V zátěrech se buď používá kopolymerů na bázi PVC nebo vhodných aditiv. Řada aditiv využívá organických sloučenin brómu (např. dekabromdifenyl nebo hexabromcyklododekan) v synergickém působení se sloučeninami třímocného antimonu.
Pro textilie používané v letadlech je požadována extrémní odolnost, které se dá docílit s využitím různých kompozitních struktur obsahujících netkané textilie ze skleněných vláken obalené polyvinylfluoridovou folií. S ohledem na hmotnost je výhodnější použít kompozitní strukturu z netkané textilie obsahující nehořlavě upravená mohérová vlákna a keramický papír z vláken NEXTEL, obalené polyimidovou fólií.

7. Ochranné obleky

Pro ochranné obleky se kromě tepelné odolnosti ještě vyžaduje tepelná izolace a odraz radiačního tepelného záření. Po zajištění tepelné odrazivosti se používá pokovení především

hliníkem. Tepelně izolační vlastnosti silně omezuje možná zvýšená sráživost vláken při vysokých teplotách (300^{o}C). [12]. Ochranné obleky odolné vůči teplu mají nejen zabránit zapálení a šíření ohně, ale chránit jako bariera proti pronikání vysokých teplot a ohně do dalších vrstev nebo na povrch těla. Tedy samotná nehořlavost nepostačuje a je vyžadována i tepelná odolnost. To vedlo k výzkumu vláken, která nejsou termoplastická a odolávají pyrolýze do cca 400^{0}C. Nad touto teplotou tvoří aromatické zuhelnatělé struktury, které mají stále dostatečné mechanické vlastnosti pro alespoň krátkodobé použití. Těmto požadavkům odpovídají jak aromatické polyamidy, tak celá řada dalších polymerů, jejichž LOI je větší než 30. Bylo zjištěno, že tendence ke tvorbě zuhelnatění (měřeno jako pyrolýza zuhelnatělého zbytku při 850^{0}C) souvisí přímo s LOI. Nejznámější z této skupiny jsou polyamidimidy (PAI), polybenzimidazol (PBI), Novoloid (Kynol) a částečně karbonizovaná akrylová vlákna (CPAN). Velmi speciální oblastí jsou ochranné obleky chránící proti kapkám roztavených kovů. Zde se využívá silně dostavených těžkých tkanin s plošnou hmotností 260-600 g/m^2. Pro vlnu s úpravou Zirpro se stupeň poškození roztaveným kovem snižuje v pořadí (železo, měď) > (hliník, zinek) > (olovo, cín). Problém je především hliník, který se díky svému reaktivnímu povrchu „lepí“ na povrch řady textilií obsahujících novoloidová vlákna, aramidy a skleněná vlákna, nikoliv však na vlnu s úpravou Zirpro [13].

8. Tepelně odolná vlákna

Speciální vlákna s omezenou hořlavostí jsou taková, kde je omezená hořlavost přímo způsobena složením (nejde tedy o modifikaci za účelem zlepšení odolnosti vůči vyšším teplotám). Přirozeně tato vlákna odolávají také působení vyšších teplot [36]. Mezi nejvíce tepelně odolná patří vlákna azbestová, kde nedochází k úplnému rozkladu ani vlivem přímého kontaktu s plamenem. Odštěpování jehličkovitých částic při oděru (ty se vzhledem ke své jemnosti vznáší ve vzduchu) je příčinou toho, že azbest způsobuje po vdechnutí otoky plic (podporuje rakovinotvorné procesy).

Tabulka 4 Vlákna s omezenou hořlavostí

Vlákno	**Zkratka**	**Název**	**LOI**
Para-amid	PPTA	Kevlar, Twaroen	27-29
Para-amid, Kopolymer	PPTAC	Technora	25
Meta-aramid	PMIA	Nomex, Conex	29-32
Polyamidimid	PAL	Kermel	32
Nehořlavá viskóza	CV	Lenzing FR	28
Modakrylové PAN/vinylidenchlorid	MAC	Protex	33-34
polyfenylénbenzoxasol	PBO	Zylan	68
Polybenzimidazol	PBI	Celanese PBI	41
Polytetrafluoretylen	PTFE	Teflon,Profilen	>90
Melaminoformaldehyd	MF	Basofil	32
Fenolaldehyd	PHE	Kynol	30-34
Polyimid	P1	P84	37
Fenylénsulfid	PPS	Torcon, Procon	34
Oxidovaný PAN	PANO	Panox, Kastan	>50

Také skleněná vlákna odolávají teplotám více než 450°C a ještě výhodnější jsou vlákna čedičová použitelná do teplot zhruba o 100°C vyšších. Dalšího zlepšení odolnosti skleněných vláken vůči vysokým teplotám se dociluje použitím solí hliníku. Při vyšších teplotách reaguje hliník se sklem a zvyšuje bod tání z původních 1000°C na 1500°C. Skleněné tkaniny díky své nízké tepelné vodivosti (kolem 0,6 $Wm^{-1}K^{-1}$) brání konvekčnímu šíření tepla. Jejich odolnost vůči radiačnímu působení tepla se zvyšuje např. pokovením hliníkem. Speciální keramická vlákna odolávají teplotám 1000 – 1400°C. Pokud jde o kysličníky, jsou také odolná vůči termooxidaci. Problém je, že řada vláken obsahujících křemík je dobře tepelně vodivá, což omezuje jejich použití pro speciální typy ochranných oděvů.
V této části je uveden přehled pouze polymerních speciálních vláken se zvýšenou tepelnou odolností a sníženou hořlavostí [36]. Vybrané typy vláken se zvýšenou tepelnou odolností a sníženou hořlavostí jsou uvedeny v tab. 4.
Pro některé aplikace je vyžadována odolnost vůči dlouhodobému působení vysokých teplot (např. filtrace za horka). Přehled vláken vhodných pro tyto účely je uveden v tab. 5.

Tabulka 5 Textilní vlákna vhodná pro dlouhodobé použití při vysokých teplotách

Vlákno, obchodní název	Polyfenylén Sulfid-Ryton	Aramid Nomex	PTFE Teflon	Polybenzimidazol PBI
Doporučená teplota (za sucha) pro neomezené použití	190°C	204°C	260°C	260°C
Doporučená teplota (za mokra v páře) pro neomezené použití	190°C	177°C	260°C	260°C
Maximální (krátkodobá) teplota (za sucha)	232°C	232°C	290°C	343°C
Hustota (kg/m^3)	1380	1380	2300	1430
Navlhavost % (při 25°C & 65% RH)	0.6	4.5	0	14
Odolnost v alkáliích	výborná	dobrá	výborná	dobrá
Odolnost v minerálních kyselinách	výborná	horší	výborná	výborná
Odolnost v organických kyselinách	výborná	horší	výborná	výborná
Odolnost v oxidačních činidlech	Silná oxidační činidla dlouhodobě porušují	špatná	výborná	horší
Odolnost v organických rozpouštědlech	výborná	Velmi dobrá	výborná	výborná

Z uvedených tabulek je patrné, že existuje celá řada možností, jak zajistit funkčnost textilních struktur obsahujících různá vlákna pro různé podmínky resp. oblasti použití. Vlastní výběr je vždy kromě vlastností ovlivněn zejména jejich cenou, která je v řadě případů limitující. Při zkoumání vlastností vláken s výrazně sníženou hořlavostí se obyčejně posuzuje:

1. LOI,
2. schopnost zhášení po odstranění plamene,
3. teplota zuhelnatělého zbytku,
4. srážení při vysokých teplotách (v plameni),
5. možnost tvorby povrchové porézní vrstvy (intumescence),

6. tepelná vodivost,
7. fázové změny,
8. ztráta pevnosti vlivem tepelné expozice,
9. odkapávání taveniny.

Vlákna s omezenou hořlavosti odolávají vysokým teplotám po dostatečně dlouhou dobu. Jejich LOI se pohybuje nad 30 a dosahuje i 55 (oxidovaná akrylová vlákna), resp. 68 (PBO vlákna). Organická vlákna mají standardně uváděný horní limit tepelné odolnosti 500^{o}C (speciální molekulární kompozit). Dnes však již existují polymery s maximem kolem 700^{o}C.
Pro případ, kdy se vyžaduje ochrana proti teplotám převažujícím 500^{o}C je třeba volit anorganická vlákna (keramická, skleněná, čedičová) nebo vlákna na bázi oxidů kovů.
Polymerní vlákna, která jsou termosety, se při ohřevu dále síťují a pak tvoří zuhelnatělé struktury (repliky geometrie původní struktury). Nevýhodou těchto vláken je především nízká pevnost, která omezuje jejich použití do přízí, a proto se běžně používají ve formě netkaných textilií. Na druhé straně jsou vlákna poměrně dobře navlhavá. Vzhledem k výrazné barvě (žlutozlaté) a prakticky nemožné barvitelnosti (Kynol) se většinou používají jako ochranné vrstvy a nikoliv svrchní vrstvy textilních struktur. Mohou být použita také ve směsích s aramidy pro zlepšení mechanických vlastností a odolnosti v oděru speciálních netkaných textilií, které je možné ještě pokovovat (obyčejně vrstvou hliníku), pro zajištění tepelné odrazivosti.

8.1 Aromatické polyamidy

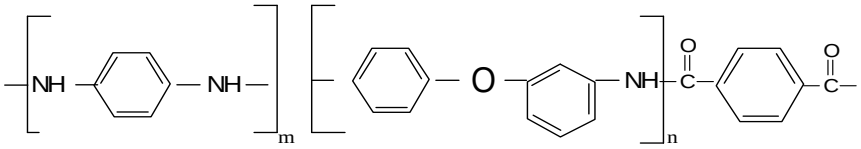
Aramidová vlákna jsou zřejmě nejznámějším představitelem vláken se zvýšenou tepelnou odolností [16]. Obsahují aromatické kruhy spojené pevnou amidickou nebo imidovou vazbou. Tepelná odolnost při krátkodobé expozici převyšuje 300^{o}C. Jako vlákna se zlepšenou tepelnou odolností se používají především meta-aramidy jako je Nomex (DuPont), Conex (Teijin), Apyeil (Unitika) a Fenilon (Rusko) nebo jejich modifikace zajišťující např. zlepšenou elektrickou vodivost (antistatická vlákna Apyeil alfa).
Tato vlákna jsou v současnosti barvitelná relativně dobře a jejich mechanicko fyzikální vlastnosti jsou blízké polyamidovým vláknům. Lze je využít do směsí s nehořlavě upravenou bavlnou, vlnou nebo dalšími vlákny s omezenou hořlavostí. Problém je sráživost za tepla, která může způsobit porušení integrity a průnik plamene. Proto se např. přidává k Nomexu zhruba 5% Kevlaru, speciálně pro textilie, kde se očekává přímý styk s plamenem (oděvy pro požárníky). S ohledem na snížení ceny se využívá směsování, např. s nehořlavými viskózovými vlákny. Např. materiál Karvin (DuPont) je směs 30% Nomex, 5% Kevlar a 65% Viscose FR (Lenzing). Takové směsi mají prakticky stejné omezení hořlavosti jako aramidy a jsou výrazně lacinější. Na druhé straně je struktura zuhelnatělé fáze méně kompaktní, což omezuje jejich celkovou účinnost.
Para-aramidy jako Kevlar (DuPont) a Twaron (Teijin) mají především zlepšené mechanické charakteristiky. Dlouhodobě se dají použít při teplotách 180^{o}C a krátkodobě až 450^{o}C. Jejich vysoká cena a obtížná textilní zpracovatelnost omezuje jejich použití jen pro speciální účely.
Aramidy se rozkládají za teplot nad 400^{o}C při tvorbě soudržného zuhelnatělého zbytku majícího strukturu původní textilie. Při teplotách kolem 250^{o}C po době 1000 hod. dochází např. u Nomexu pouze ke 45%-nímu snížení pevnosti. Pro speciální ochranu vůči

intenzivnímu teplu se používá Nomex III, což je směs 95% Nomexu a 5% Kevlaru 29. Textilie X – fire (Teijin) je kombinací metaaramidového vlákna CONEX a paraamidového vlákna Technora. Vydrží teplotu až 1200^{o}C po dobu 40-60 s. Textilie Karvin (DuPont) je směs 30% Nomex, 65% nehořlavě upravená viskóza a 5% Kevlar.

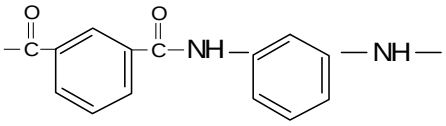
První vlákno skupiny meta-aromatických polyamidů (M-aramidy) byl NOMEX firmy DuPont (obr. 25b), jehož komerční výroba se datuje od začátku 60-tých let. Toto vlákno je označováno jako první ze třídy tzv. vysoce výkonných speciálních vláken zajímavé především pro svoji termickou odolnost a elektrické izolační schopnosti. Zhruba o 10 let později firma DuPont začala s produkcí vláken Kevlar (obr.25c) ze skupiny para-aromatických polyamidů (P-aramidy). Kevlar se vyznačuje především vysokou pevností a modulem.

První generace vláken vhodných pro ochranu proti mechanickému působení byl Kevlar 29 zavedený roce 1971. Kevlar 29 má malou odolnost v ohybu a vůči UV záření. Druhá generace Kevlar 129 je lepší s ohledem na balistickou ochranu. V r. 1995 byl zaveden Kevlar Correctional odolnější proti pronikání ostrých předmětů a v 1996 byl na trhu Kevlar Portera mající lepší schopnosti absorpce (rázových) mechanických energií.

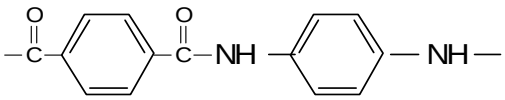
Na konci 80-tých let začala s výrobou p-aramidu Twaron firma Teijin. Tatáž firma začala dodávat na trh aromatický kopolyamid Technora (obr.25a), který je flexibilnější při zachování vysoké pevnosti (vyrábí se zvlákňováním za mokra a následným dloužením).



Obr. 21a) Struktura Technory



Obr. 21b) Struktura Nomexu



Obr. 21c) Struktura Kevlaru

Vlivem přítomnosti benzenových jader, které brání pohyblivosti polymerních segmentů, jsou řetězce aramidů tuhé, což silně omezuje jejich rozpustnost a také způsobuje jejich netavitelnost (nejdříve se rozkládají). V koncentrovanějších roztocích dochází k paralelizaci napřímených polymerních řetězců (tyčinek) a vzniká uspořádanější nematická struktura, která se ještě lokálně uspořádává do mikroskopických oblastí označovaných jako kapalné krystaly. Většina aromatických polyamidů degraduje při teplotě T_r před dosažením teploty tání T_m, takže vlákna lze zvlákňovat pouze z roztoků, obsahujících silná organická rozpouštědla nebo koncetrované anorganické kyseliny. Vlastnosti aramidových vláken lze v širokých mezích měnit podmínkami dloužení a následného tepelného zpracování. Vlasnosti typických aramidů jsou uvedeny v tab. 6.

Tabulka 8 Mechanické charakteristiky aramidů

typ	pevnost [cN/dtex]	modul *E* [cN/dtex]	tažnost [%]	hustota [kg/m^3]	*Tr* [^{o}C]
Nomex	4,9	75	35	1460	415
Kevlar 29	20	490	3,6	1440	550
Kevlar 49	21	780	2,4	1445	550
Twaron	21	600	3,6	1440	550
Technora	22	500	4,4	1390	550

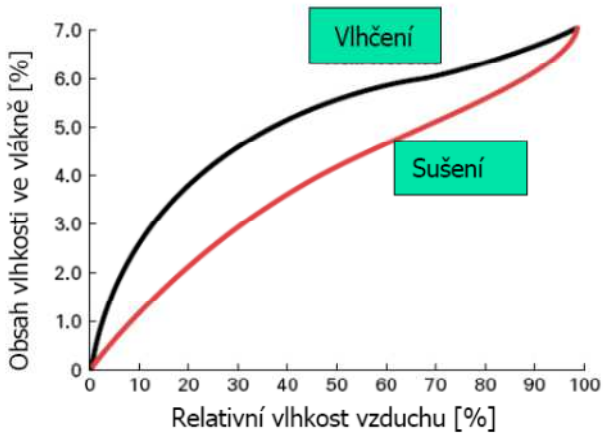
Vlivem přítomnosti benzenových jader jsou řetězce aramidů silně komplanární, což se projeví zvýšením počtu vodíkových můstků mezi řetězci a tím zlepšení mechanických vlastností. Makromolekuly vytvářejí tuhé, protažené, rovinné vrstvy, které jsou vázány vodíkovými můstky.

Meta-aramidy neumožňují obecně tak dokonalé přiblížení řetězců jako para-amidy a proto mají výrazně nižší, zejména počáteční modul *E*. Základní strukturní odlišností aramidů od konvenčních polyamidových vláken jsou krystality s nataženými (a nikoliv skládanými) řetězci. Navíc zde dochází ke vzniku mikropórů v místech styku natažených řetězců. Tyto mikropóry jsou také tyčinkovité s tloušťkou 5–10 µm a délkou 25 mm.

Při stlačení aramidů vznikají typická „kolénka“ jako důsledek přechodu trans konformace do vyhnuté cis. Kolénka začínají v místech se sníženou orientací. Proces začíná u povrchu vláken a pokračuje dovnitř. Ke zlepšení kompresních vlastností přispívá zesítění v příčném směru nebo povrchové roubování tenké vrstvy materiálu s vysokým modulem.

Také u aramidů se projevuje efekt „pokožka — jádro“ (skin efekt). V pokožce je jiná orientace a uspořádání řetězců než v jádře.

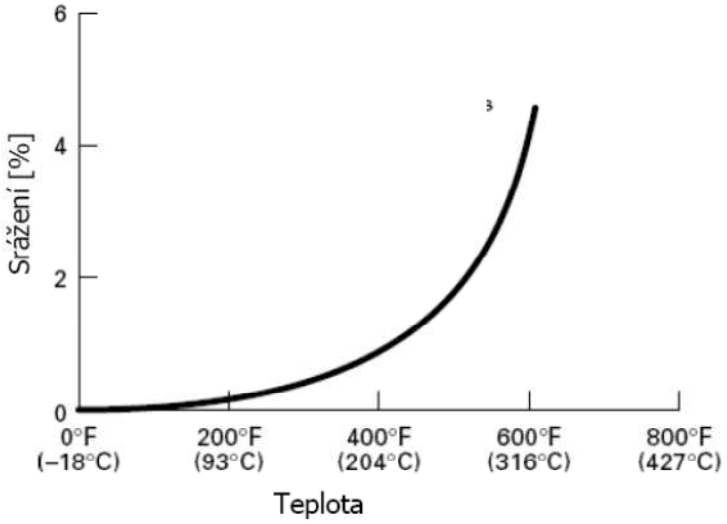
Důvodem je zřejmě to, že nematická struktura v roztoku se v průběhu koagulace mění na smektickou, uspořádanou ve směru osy vlákna (relaxační pochody při zvláknění). Smektická struktura má 2D uspořádání s omezeným počtem přesahů mezi vrstvami ve směru osy vlákna. Vlivem omezené rotace C-N vazeb v para-aramidech dochází ke vzniku zlatavé barvy těchto vláken.



Obr. 22 Hysterezní křivka vlhkosti Nomexových vláken při 21^{o}C

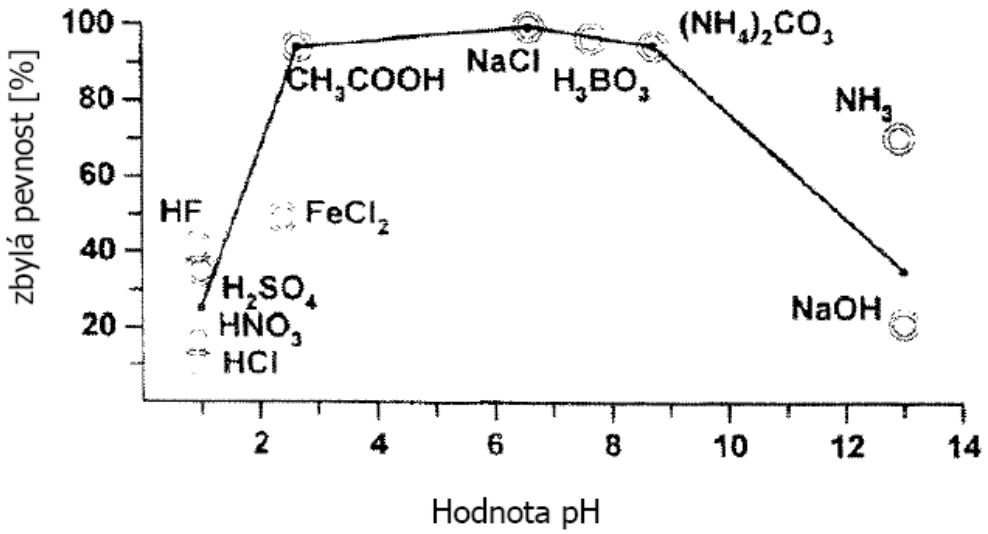
U meta-aramidů k tomuto jevu nedochází, takže je jejich barva bílá. Technora, která je směsí meta- a para- konfigurace má barvu zlatavě hnědou. Zajímavé jsou také rozdíly v absorpci vlhkosti, kdy pro para-aramidy je navlhavost 4–6 % a pro Technoru pouze 2 %. Na obr. 26 je znázorněna hysterezní křivka vlhkosti pro případ Nomexových vláken.

Aramidy jsou při působení tepla smrštivé. Tepelná smrštivost je podporována vlhkostí. Např. vlákna Nomex se v horké vodě smršťují až o 1,3%. Většina smrštění nastává v prvních několika vteřinách a zhruba po 10 min je proces smrštění dokončen. Na obr. 23 je znázorněna smrštivost Nomexovýxh vláken na teplotě.



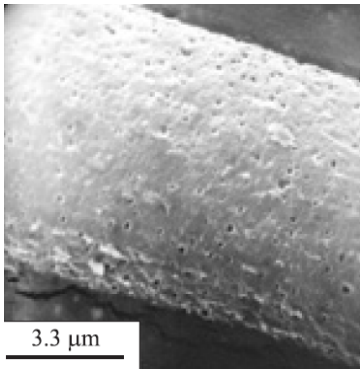
Obr. 23 Smrštivost Nomexových vláken v závislosti na teplotě

Podobně jako alifatické polyamidy jsou i aromatické polyamidy citlivé na UV záření zejména při vlnových délkách 300–450 nm (typ A). Para amidová vlákna jsou silné UV absorbéry. Vlivem světelné expozice dochází ke změně barvy na oranžovou a pak hnědou. K degradaci dochází v přítomnosti vzdušného kyslíku. Schopnost absorpce UV záření může fungovat jako ochrana podpovrchových vrstev.
Kromě kompozitních struktur se aramidová vlákna používají jako materiály chránící proti rázům (balistická odolnost), resp. proti ostrým předmětům (prořezání). Zajímavé je, že pevnost aramidů je jen málo citlivá na rychlost deformace. Při růstu rychlosti deformace o čtyři řády je pokles pevnosti kolem 15%. Aramidy jsou podobně jako alifatické polyamidy citlivé na působení silných alkálií a kyselin. Chemická odolnost para amidů po 3 měsících působení při běžné teplotě je znázorněna na obr. 24.
Jako ochrana proti působení zvýšených teplot jsou vhodné zejména meta-aramidy. Tato vlákna vydrží teploty až 500^0C a jsou dlouhodobě stabilní při teplotách přes 220^0C. Para amidová vlákna jsou dlouhodobě stabilní do teplot až 250^oC.



Obr. 24 Chemická odolnost para amidů po 3 měsících působení při běžné teplotě

Při dlouhodobě tepelné expozici vznikají na povrchu těchto vláken podpovrchové díry. Na obr. 25 je vidět tato zvláštní struktura pro případ tepelné expozice při 300^{o}C po dobu 300 hod.



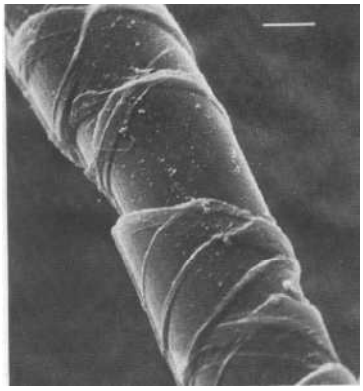
Obr. 25 Povrchová struktura Kevlaru po tepelné expozici při 300^{o}C po dobu 300 hod

Při vyšších teplotách se tyto díry zvětšují. Vlivem termooxidace však dochází k poklesu pevnosti. Aramidová vlákna jsou citlivá na působení UV záření. Po 5-ti týdnech expozice na Floridě ztrácejí až 40 % pevnosti. Také silné alkálie, a kyseliny způsobují ztráty pevnosti těchto vláken. Para aramidová vlákna jsou citlivá na oxidační činidla (chlornanové bělicí lázně). Zajímavé je, že meta aramidová vlákna tvoří za těchto podmínek stabilní halaminy, které mají antibakteriální účinky. Na druhé straně je výhodou aramidů odolnost proti únavovému namáhání a malý tok při dlouhodobém zatížení.

Výhodou použití aramidů v kompozitech je jejich speciální chování při stlačení. Při kompresní deformaci kolem 0,5 % se molekuly neporuší, ale pouze vybočí (obr. 26). To je příčinou zlepšených vlastností v tlaku u kompozit obsahujících aramidy. Nevýhodou aramidových vláken je jejich nízká pevnost ve stlačení (pro Kevlar je 0.37 GPa).

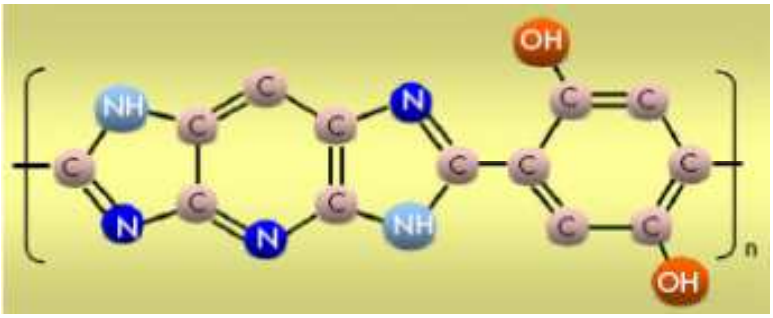
Při rychlém ohřevu meta-aramidů plamenem dochází k tomu, že vlhkost ve tvaru páry a plynné produkty degradace zvýší výrazně objem „změklého“ vlákna. Vytvoří se zuhelnatělá

pěnovitá vrstva, která je zhruba 10x silnější než původní vlákenná vrstva, která izoluje textilii a zabraňuje další degradaci.



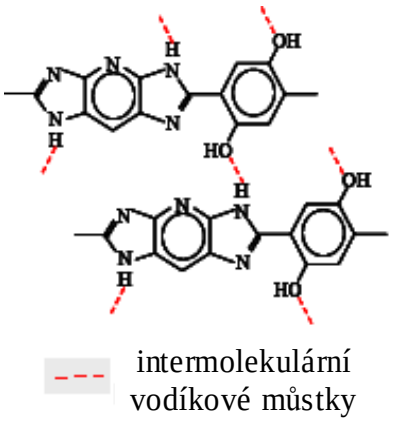
Obr. 26 Povrch Kevlarového vlákna po stlačení

Po odstranění plamene dochází k jeho uhašení. Problém je, že se vlivem zvýšené teploty meta-aramidová vlákna srážejí, což má za následek vznik trhlin v textiliích a roste nebezpečí popálenin. Pro ochranné oděvy se proto často využívá přízí ze směsi meta- a para-aramidů. Meta-aramidy tvoří pěnovitou bariéru a para-aramidy zajišťují integritu textilie.
Pro ochranu vůči extrémním teplotám a mechanickému porušení se používá vícevrstvých materiálů složených z hliníkové odrazivé fólie, meta-aramidové výplňkové vrstvy (plsti) a para-amidové tkaniny, resp. pleteniny.
Kevlar se také jeden čas používal s částečně karbonizovanou viskózou jako ochranná vrstva v sedadlech letadel (firma Firotex Co.), ale špatná odolnost vůči oděru vedla k zastavení výroby. Textilie Fortafil je složená z aramidu a nehořlavě upravené viskózy. Používá se pro rukavice a další výrobky odolné do teplot 350 ^{o}C.
Mezi aromatické polyamidy se zařazují často také heteroamidické polymery. Mezi nejlepší s ohledem na mechanické charakteristiky patří vlákna na bázi polypyridobisimidazolu (PIPD) označovaná jako vlákna M5. Tato vlákna byla vyvíjená především firmou AKZO Nobel a nyní je vyrábí firma Magellan System Inc. M5 polymery mají tyčinkovitou strukturu způsobenou přítomností organických kruhů (obr. 27).



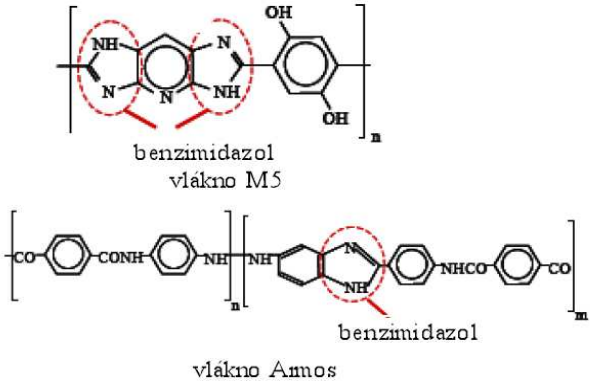
Obr. 27 Struktura M5

V důsledku silných mezimolekulárních vodíkových můstků mají M5 vysokou pevnost v tahu a zvýšenou pevnost v tlaku (viz obr. 28).



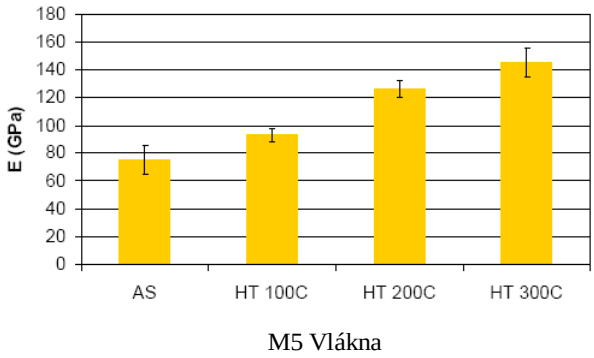
Obr. 28 Vodíkové můstky mezi makromolekulami M5

Benzimidazolové kruhy obsahuje také vlákno ARMOS (Rusko), patřící genericky mezi paraamidy (obr. 29).



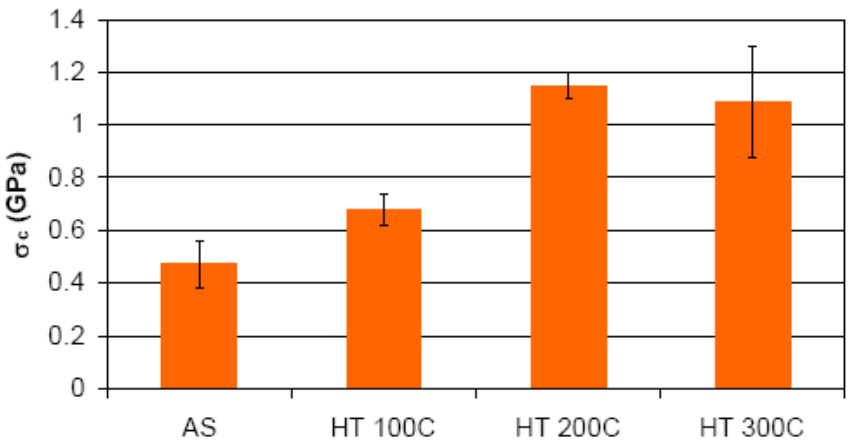
Obr. 29 Vlákna ARMOS

Vlákna ARMOS jsou nejlepší v tahových charakteristikách a vlákna M5 v kompresivních charakteristikách. Bylo zjištěno, že tepelným zpracováním do 300°C dochází ke zvyšování modulu v tahu (viz obr. 30) a tepelným zpracováním do 200°C dochází ke zvyšování pevnosti v tlaku (viz obr. 31).



Obr. 30 Vliv tepelného zpracování na modul vláken M5 v tahu

Na obr. 30 a 31 označuje AS tepelně nezpracované vlákno, Vlivem tepelného zpracování dochází k odstranění vázané vlhkosti a vzniku axiálního srážení.



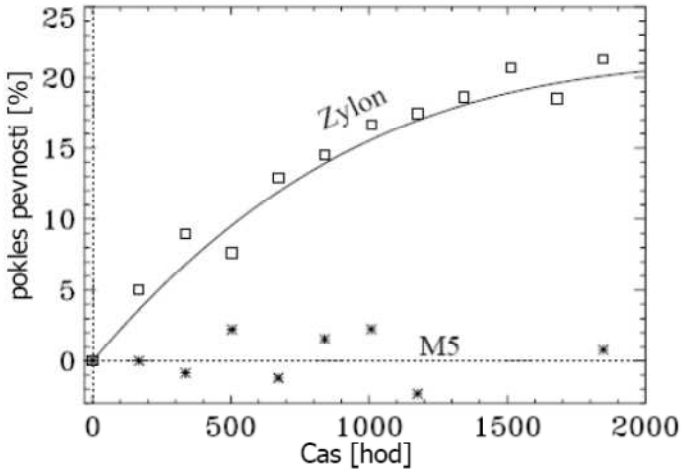
Obr. 31 Vliv tepelného zpracování na pevnost v tlaku vláken M5

V tab. 9 jsou sumarizovány základní charakteristiky ruských vláken se zlepšenou mechanickou odolností a odolností proti hoření.

Tabulka 9 Ruská vysoce výkonná vlákna

Characteristika	Armos	Arimid-S	Tverlana	Polyester
Pevnost v tahu, cN/dtex	25-29	5	3-6	8
Tažnost, %	4.5-5.5	do 18	12-17	25
Navlhavost, %	3.5-5.0	5-6	11-12	0.4
Modul v tahu, GPa	145-160	15-25	14	15
Limiting Oxygen Index, %	38-42	do 50	35-37	17

Sekundární aminoskupiny v imidazolových kruzích a vodíkové můstky zvyšují mezifázovou pevnost mezi vláknem a matricí v kompozitních strukturách.
Vysokou tendenci k fibrilaci mají vlákna paraamidová protože příčné interakce mezi řetězci jsou malé. V důsledku přítomnosti příčných vodíkových můstků má nejmenší tendenci k fibrilaci vlákno M5, které má také nejvyšší mezifázovou pevnost a hodí se nejlépe pro kompozita.
Zajímavé je také porovnání ztráty pevnosti vlivem kombinace teploty a vlhkosti u vláken PBO a M5. Na obr. 32 je uvedena závislost mezi procentní ztrátou pevnosti a časem pro teplotu 88^{o}C a 85% RH.

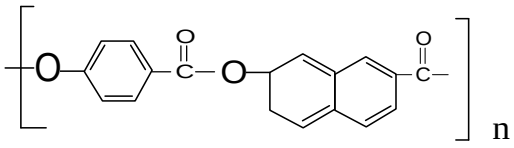


Obr. 32 Závislost mezi ztrátou pevnosti a časem pro teplotu 88°C a 85% RH pro vlákna M5 a PBO (Zylon)

Je patrné, že na rozdíl od PBO jsou vlákna M5 za těchto podmínek prakticky nedegradována.

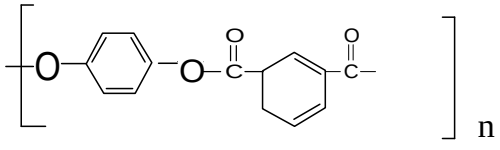
8.2 Aromatické polyestery

Na rozdíl od aramidů dochází u aromatických polyesterů ke vzniku kapalně krystalického stavu v tavenině (termotropní kapalně krystalické polymery) [16]. Tyto polymery jsou složeny z extrémně tuhých řetězců, které se spojuji v tavenině do náhodně orientovaných domén. Pokud jsou tyto domény protlačovány úzkou tryskou, dochází vlivem axiálních smykových sil k paralelizaci domén do směru toku. Po ochlazení pak vzniká vysoce orientovaná struktura s velkou pevností a modulem. Vzhledem k vysoké orientaci řetězců již není nutné dloužení. Pro další zvýšení pevnosti se provádí dopolykondenzace v pevné fázi (zvyšující délku polymerních řetězců). Komerčně vyráběný aromatický polyester Vectran se připravuje polykondenzací kyseliny p–hydroxibenzoové a 6hydroxi–2naftolové (obr. 33).



Obr. 33 Struktura Vectranu

Důvodem pro použití kopolymeru je nezbytnost snížit bod tání pod teplotu rozkladu. Polyester Econol (Sumimoto) je p–fenylénisoftalát (obr. 34).



Obr. 34 Struktura Econolu

Po tavném zvlákňování mají aromatické polyestery pevnost kolem 9cN/dtex, modul 400 cN/dtex a tažnost kolem 2 %. Po tepelném zpracování v inertní atmosféře vzroste pevnost až na 20-25 cN/dtex.

Vyrábí se multifibrilární hedvábí o průměru fibril kolem 23 µm, měrná hmotnost je 1400 kg/m^3 a navlhavost pod 1 %. Teplota tání je 330^{o}C a limitní kyslíkové číslo je LOI = 30. Při 180^{o}C dochází k molekulární transformaci (i když nejde o typické *Tg*). Vlákna mají vynikající odolnost vůči vzájemnému oděru (za mokra předčí i vysoce pevný PE). Také odolnost vůči cyklickému ohybu je vyšší než u aramidů.

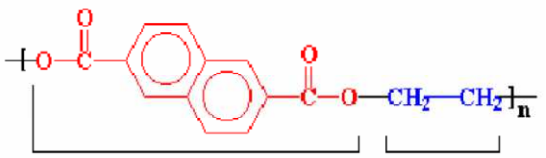
Tok při dlouhodobém zatížení, je podstatně menší ve srovnání s aramidy a vysoce pevným PE. Ve srovnání s aramidy jsou aromatické polyestery méně citlivé na působení teplot (do teplot 200^{o}C).

Základní nevýhodou aromatických polyesterů je nízká odolnost vůči UV záření, takže je nezbytné použít UV absorbéry. Vlákna jsou odolná vůči kyselinám i zásadám. Silné oxidující kyseliny (H_2SO_4) však způsobují hydrolytickou degradaci.

Pro své dobré dielektrické vlastnosti se z vláken aromatických polyesterů vyrábí speciální netkaná textilie (papírenský způsob naplavování) pro izolační účely. Nízká navlhavost se uplatňuje při použití těchto vláken jako námořních plachet a lan. S ohledem na dobré adhezní schopnosti se používají zejména do kompozitních struktur.

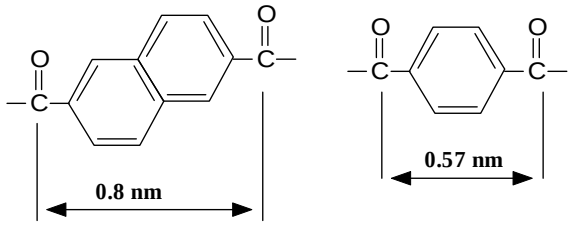
8.3 PEN vlákna

Zajímavou možností jak výrazně zlepšit vlastnosti polyesterových vláken je použití dikarboxylové kyseliny obsahující naftalénový kruh (polyetylénnaftalátová - PEN vlákna) místo kyseliny tereftálové [37].



Obr. 35 Struktura polyetylén 2,6 naftalátu PEN

Rozdíl mezi benzenovým a naftalénovým jádrem vede ke změně fyzikálních parametrů (obr. 36).

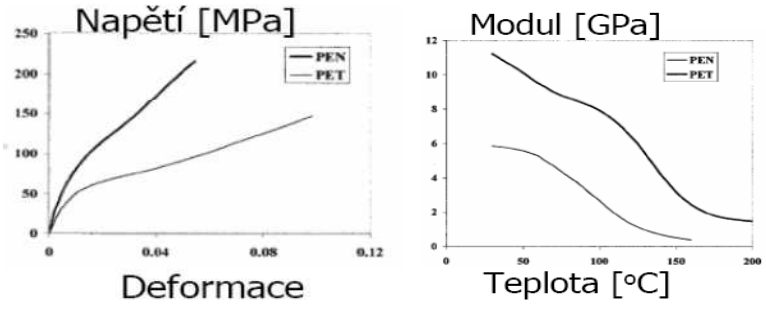


Obr. 36 Rozdíl mezi benzenovým a naftalénovým jádrem

Molární objem:	PEN = 182,4 cm^3/mol	PET = 144 cm^3/mol
Hustota amorfní fáze:	PEN = 1327 kg/m^3	PET = 1333 kg/m^3
Hustota krystalické fáze:	PEN = 1407 kg/m^3	PET = 1440 kg/m^3

Během deformace se naftalénové kruhy uspořádají paralelně k povrchu vláken. Následný prokluz kruhů vede ke vzniku krčkového efektu (snadná deformace za mezí kluzu). Naftalénové části mají také větší krípovou poddajnost. PEN má ve srovnání s klasickým

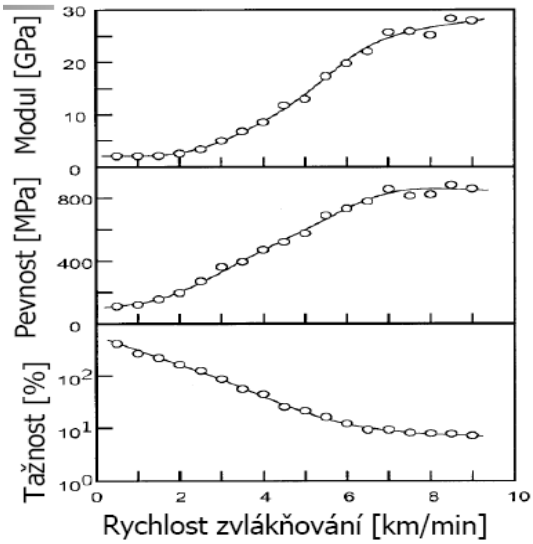
polyesterem (polyetyléntereftalátem – PET) vyšší teplotu zeskelnění *Tg* (kolem 123^{o}C), vyšší teplotu krystalizace (194^{o}C) a vyšší bod tání (274^{o}C). Stupeň krystalinity je 50 %, měrná hmotnost 1360 kg/m^{3}, pevnost je až 1,2 GPa a počáteční modul 23 GPa. Elastický modul krystalických oblastí PEN ve směru osy řetězců je 145 GPa, což je o cca 40% více než odpovídající modul PET (108 GPa). Na obr. 37a je porovnána pracovní křivka PEN a PET vláken a na obr 37b je pro tato vlákna ukázána závislost počátečního modulu na teplotě.



a) b)

Obr. 37 Porovnání PEN a PET vláken a) pracovní křivky, b) závislost počátečního modulu na teplotě

Na obr. 38 je znázorněn vliv rychlosti zvlákňování na vybrané mechanické vlastnosti PEN vláken.

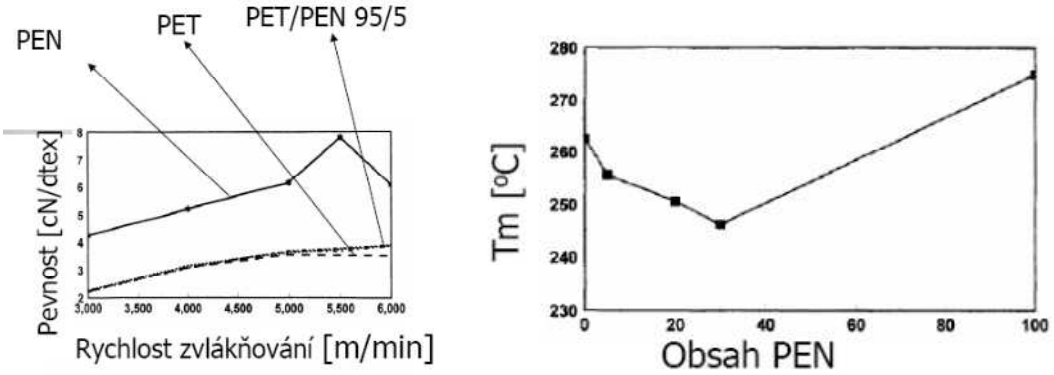


Obr. 38 Vliv rychlosti zvlákňování na vybrané mechanické vlastnosti PEN vláken

PEN vlákna se dají použít při teplotách 150^{o}C. V porovnání s PET mají poloviční sráživost za tepla (4%, expozice při 177^{o}C a 1 min), nízkou tažnost (8%), vyšší odolnost proti dlouhodobému cyklickému namáhání resp. UV záření a nízký tok při dlouhodobém zatížení. Hodí se zejména pro pneumatikové kordy. Nevýhodou PEN přízí je to, že se nedají vyrobit hustě dostavené tkaniny.

Vzhledem k vyšší ceně PEN vláken se vyrábějí také směsná vlákna PEN/PET. Již malé množství 2,6 naftalénových jednotek způsobí omezení krystalinity, růst *Tg*, zlepšení

uspořádání řetězců a snížení lokální segmentální pohyblivosti v amorfních oblastech. Na obr. 39a je závislost pevnosti vláken na rychlosti zvlákňování a na obr 39 b závislost teploty tání na obsahu PEN.



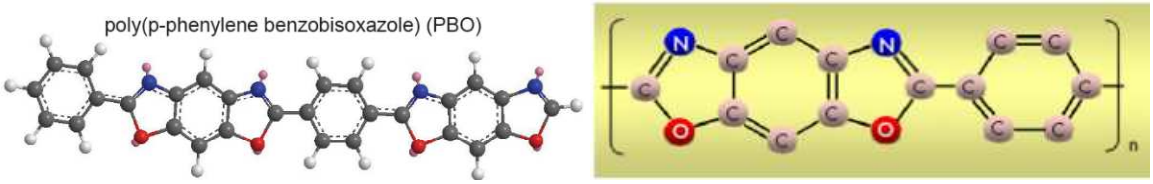
a) b)

Obr. 39 Vliv obsahu PEN na a) pevnost při rychlostním zvlákňování b) teplotu tání

Volbou vhodné koncentrace PEN lze tedy v širokých mezích měnit vlastnosti směsných vláken.

8.4 PBO vlákna

Vlákna PBO (obr. 40) na bázi poly(p-fenylén,2,6-benzolisoxasolu) byla původně vyvinuta v laboratořích US Air Force a jsou nyní dodávána firmou Toyobo pod názvem Zylon [16]. Mají vynikající mechanické vlastnosti (předčí vlákna uhlíková) a tepelnou odolnost (předčí o 100°C aramidy) a přitom jsou poměrně flexibilní. Jejich modul patří k nejvyšším z kategorie vysoce pevných vláken.

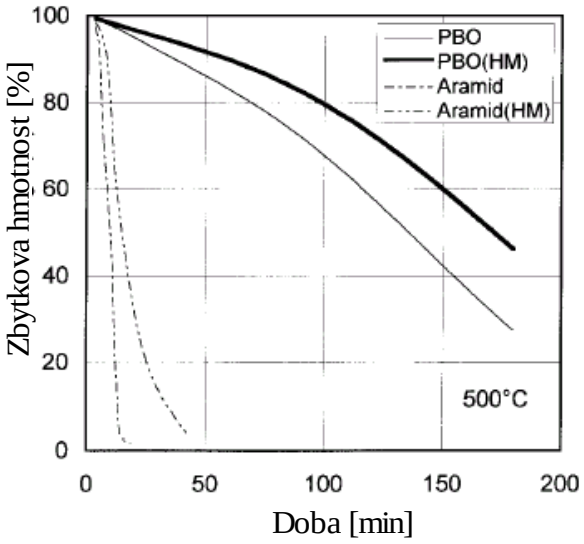


Obr. 40 PBO vlákna

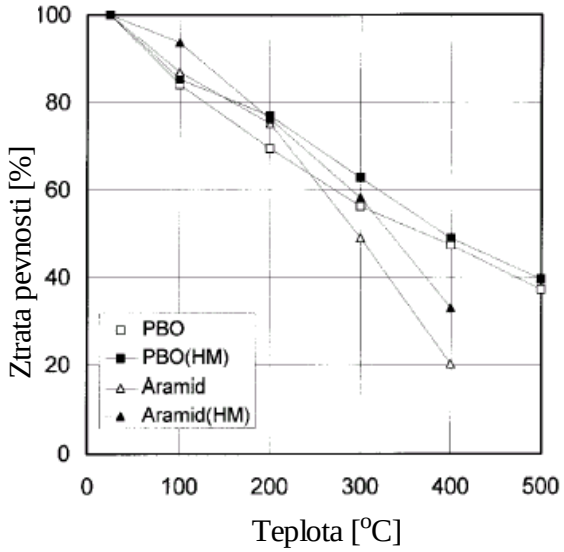
Jde o aromatický heterocyklický polymer s tuhými řetězci. PBO vlákna mají LOI=68, což je jedna z nejvyšších hodnot mezi organickými vlákny. Měrná hmotnost je 1560 kg/m^3 a teplota rozkladu 650^{0}C. Srážení za extrémně vysokých teplot (400^{0}C) je pod 0,2 %. Výhodou je také malé množství toxických plynů při rozkladu a poměrně malá ztráta pevnosti i při vysokých teplotách. Po tepelné expozici při 500^{0}C po dobu 60s zůstane zachováno 90% původní pevnosti [39]. Pevnost vláken v tahu je 5,8 GPa, modul pružnosti *E*=270 GPa a tažnost 2,5 %. Navlhavost je 0,6 %. Tyto údaje se týkají tepelně zpracovaného vlákna typu Zylon (firma Toyobo). Vlákno Zylon (PBO) je k dispozici jak ve formě staplových vláken tak i nekonečného hedvábí. Vyrábí se v jemnosti 1,7 dtex. Měrná hmotnost je 1540 kg/m^3, pevnost v tahu je 37 cN/tex, tažnost je 3,5% a počáteční modul je 1150 cN/dtex. Vlákna jsou

netavitelná. Existují dvě základní varianty Zylon AS a Zylon HM (s vyšším počátečním modulem). Lze ho použít pro různé typy tepelných barier nebo pro ochranné oděvy. Omezením je opět vysoká cena. Vlákna bez tepelného zpracování mají nižší modul a zejména vyšší navlhavost. Při srovnání s vlákny aramidovými mají PBO vlákna větší tepelnou odolnost (viz. obr. 41) a menší ztrátu na pevnosti za vyšších teplot (viz obr. 42) [38]

.

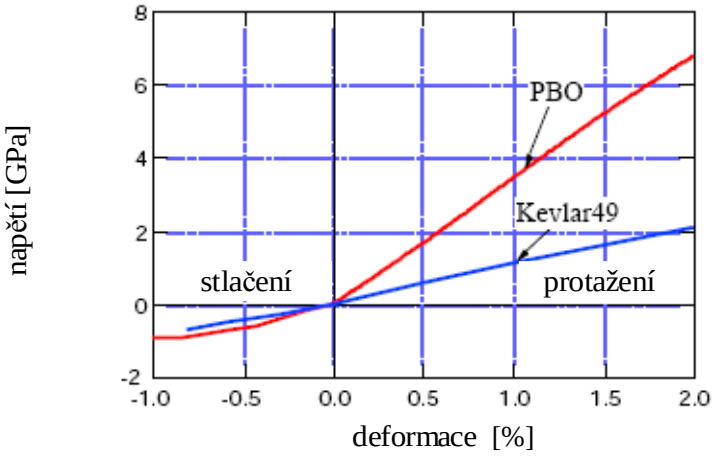


Obr. 41 Ztráta hmotnosti v závislosti na čase při 500^{o}C pro aramidy a PBO vlákna



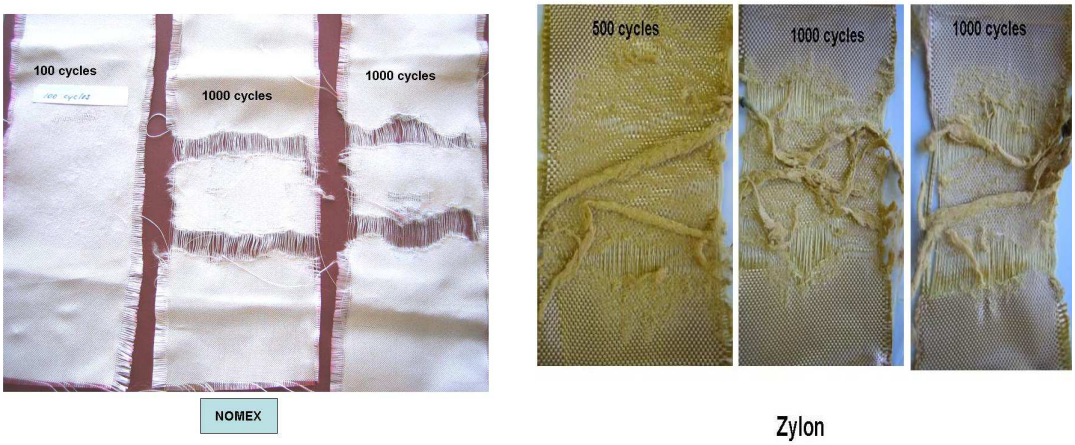
Obr. 42 Vliv teploty na relativní ztrátu pevnosti aramidů a PBO vláken

PBO má také výbornou odolnost vůči dlouhodobému creepu, oděru a chemikáliím. Na obr. 43 je znázorněna tahová a tlaková křivka Kevlaru 49 a PBO. Je patrné, že PBO má vyšší pevnost v tlaku i tahu.



Obr. 43 Porovnání mechanických charakteristik Kevlaru a PBO

Za speciálních podmínek zvlákňování lze vyrobit PBO vlákno s pevností až 7 GPa a modulem 360 GPa. PBO vlákna jsou tvořena sítí vzájemně propojených mikrofibril. Mezi mikrofibrilami je siť mikrodutin, které se spojují do prasklin a děr.
Nevýhodou PBO vláken je velmi nízká pevnost v tlaku, která je pouze 0,2 GPa. Odolnost vůči organickým rozpouštědlům je výborná. V silných kyselinách dochází ke ztrátě pevnosti. Základní nevýhodou je velmi nízká odolnost vůči slunečnímu a UV záření, která v řadě aplikací způsobuje jejich nepoužitelnost. Bylo zjištěno, že i za podmínek zvýšené vlhkosti a teploty dochází k postupné, ale výrazné degradaci. Důvodem je přítomnost většího množství zbytků kyseliny fosforečné (až 2%), kdy absorpcí vlhkosti dochází k její aktivaci a silnému zbobtnání. To bylo důvodem, proč byly ochranné vesty pro policisty (vlákna Zylon) staženy v USA z oběhu. Možné řešení je pokrytí povrchu vlákna resp. textilie vrstvičkou černé folie např. z polyetylénu. Velkou nevýhodou textilií z PBO je nízká odolnost vůči oděru. Na obr. 44 je ukázán stav textilií stejné konstrukce z Nomexu (blízké Kevlaru) a Zylonu po určitých cyklech oděru.



Obr. 44 Porovnání odolnosti v oděru Nomexových a PBO vláken

Tato nízká odolnost PBO proti oděru bude zřejmě pro řadu aplikací limitujícím faktorem. PBO vlákna patří mezi extrémně odolné vůči působení vysokých teplot. Jejich LOI 68 a

teplota rozkladu 650°C ukazují na výbornou odolnost vůči hoření. Při rozkladu uvolňují pouze málo plynů (viz tab. 10).

Tabulka 10 Plyny uvolněné z polymerů při různých teplotách [38]

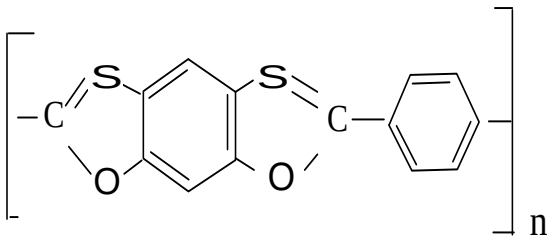
	Temp.	CO	CO_2	NH_3	HCN	HCl	NOx	SOx
Zylon	500	6.9	35.8	0.35	1.48	<0.01	0.15	<0.01
	750	1>	2660	0.05>	0.57	<0.01	0.16	0.1
p-Aramid	500	107	1230	3.95	14.8	<0.01	1.00	1.40
	750	112	2010	0.05>	25.1	<0.01	0.47	1.04

mg/g

Problémy činí zejména malá odolnost vůči opakovanému ohybu a vůči oděru. To je důvod, proč se tato vlákna používají téměř výhradně ve směsích.

8.5 PBT vlákna

Nahrazením kyslíku v PBO atomy síry resultuje poly-(p-fenylén-benzobisthiazol) PBT (obr. 45) [16]. Oba typy polymerů jsou lyotropní a zvlákňují se z roztoků v kyselině polyfosforečné způsobem dry-jet-wet. Po zvláknění se provádí tepelné zpracování při 500–600°C pod napětím v dusíkové atmosféře. Vlákna mají vysoce uspořádanou strukturu. PBT vlákna se vyrábějí stejným postupem jako PBO (zvlákňování za mokra v koncentrované kyselině fosforečné).

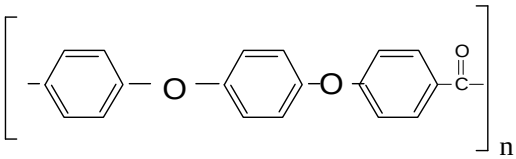


Obr. 45 Struktura PBT

Zlepšení vlastností se dociluje tepelným zpracováním za napětí. PBT vlákna mají také podobné vlastnosti jako PBO (při 500°C dochází k zesítění a krátkodobě vlákna vydrží až 700°C). Mají poněkud horší mechanické vlastnosti ve srovnání s PBO (pevnost 4.2 GPa, modul 331 GPa a tažnost 1.4 %). Také u těchto vláken je základní nevýhodou nízká pevnost v tlaku.

8.6 PEEK vlákna

Polyéteréterová (PEEK) vlákna (obr. 46) patří do skupiny semikrystalických aromatických termoplastů [16].

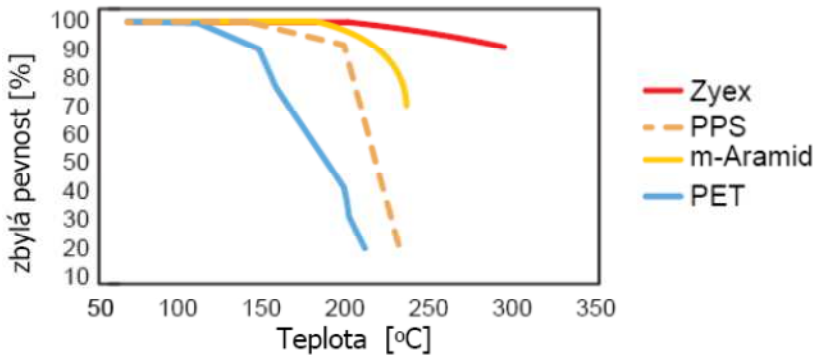


Obr. 46 Struktura PEEK

Typické jsou éterové vazby v hlavním řetězci. Teplota tání PEEK je 334°C a teplota zeskelnění 143°C. PEEK se používá především pro vstřikované plasty. Jako termoplast má PEEK řadu zajímavých vlastností:

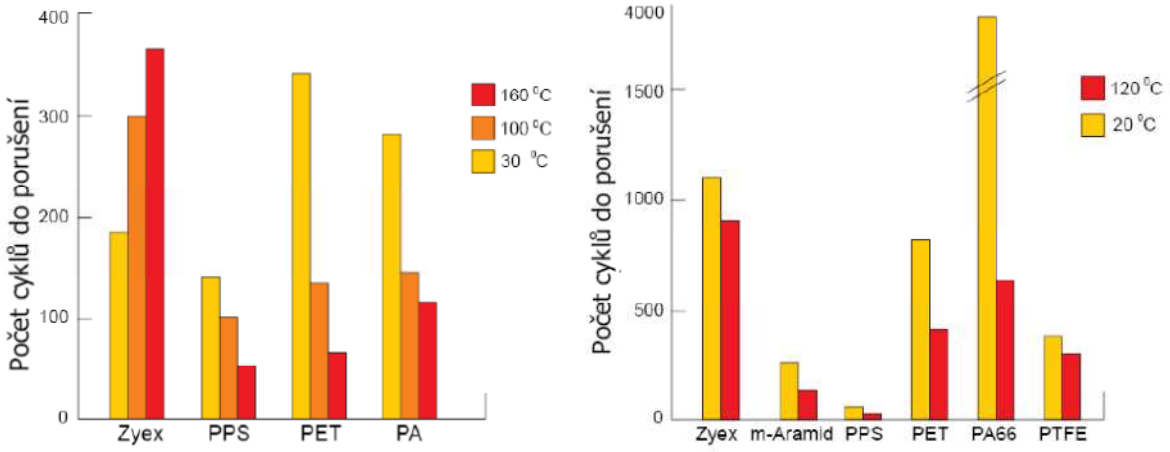
- lze ho používat bez problémů od -60 do 260°C,
- je chemicky odolný, s výjimkou silných oxidačních prostředků, rozpouští se v koncentrované kyselině sírové, dlouhodobě odolává horké vodní páře za tlaku,
- má nízký koeficient tření, dobrou odolnost vůči oděru a nízkou měrnou hmotnost 1270 kg/m$^{3.}$,
- je rozměrově stabilní, s nízkou trvalou deformací (tokem za napětí) a dobrým zotavením,
- je prakticky nehořlavý (LOI=35) a emituje při tepelném rozkladu málo kouře a toxických plynů,
- má malou navlhavost (0,1 %),
- má také nižší stálosti na světle a vůči UV záření,
- má výbornou biokompatibilitu,
- má nažloutlou barvu.

Pro výrobu vláken je možné použít zvlákňování z taveniny. Na začátku 80-tých let byl uveden na trh jako vlákno PEEK (firma ICI) a později jako vlákna Zyex (Zyex Ltd). Vlákna PEEK se původně vyráběla jako monofily průměru 0,4–1 mm se zvýšenou dimenzionální stabilitou (srážení pod 2 % při 180°C). Pevnost byla 3–4 cN/dtex a tažnost 30–40 %. Dnes jsou vyráběna také multifilová vlákna, dutá vlákna a obloučkovaná vlákna s pevností kolem 6 cN/dtex, tažností pod 20 % a modulem 40–50 cN/dtex. Jemnost se pohybuje kolem 3 dtex (20 µm průměr). Výhodou těchto vláken je také možnost tvarování a fixace. PEEK vlákna jsou extrémně odolná vůči působení zvýšených teplot do 300°C. (viz obr. 47).



Obr. 47 Tepelná odolnost různých speciálních vláken (expozice 28 dní)

Rozklad PEEK vláken nastává kolem 500°C především náhodným praskáním éterových můstků a pak náhodným praskáním ketonových vazeb [56]. Základním produktem pyrolýzy je fenol s malým podílem ostatních organických sloučenin (benezen, dibenzofuran, difenoxybenzen, bis(fenoxyl)benzophenon a naftalen). Většina těchto sloučenin se dále rozkládá na plynné zplodiny, které difundují z reakční zóny ke zdroji ohně. Důležitou součástí procesu rozkladu je tvorba zuhelnatělých zbytků (kolem 60% z původní hmotnosti) jako důsledek kondenzace aromatických kruhů. PEEK vlákna odolávají výborně také oděru o odírací element (obr. 48a) resp. vzájemnému oděru (obr. 48b).



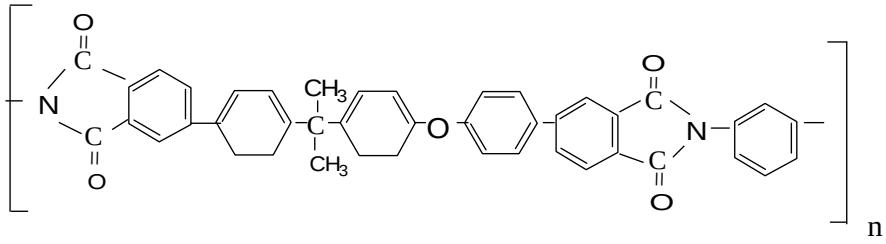
a b

Obr. 48 Odolnost v oděru různých speciálních vláken a) odírací element, b) oděr vlákno/vlákno

Vzhledem ke své dlouhodobé odolnosti vůči různým agresivním prostředím a dalším vlastnostem se PEEK používá pro dopravníkové pásy, filtrační textilie, izolační hadice, kartáče a struny do tenisových raket. Jako matrice do kompozit, např. s uhlíkem se hodí pro letecké komponenty, resp. jako náhrada kostí v medicíně.

8.7 PEI vlákna

Polyéterimidová vlákna (PEI) (obr. 49) patří mezi amorfní termoplastické polymery s teplotou tání 225°C a zeskelnění 217°C [16].



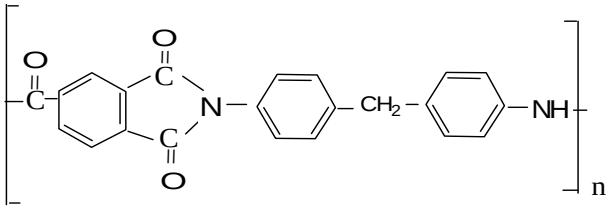
Obr. 49 Struktura PEI

PEI se používá se zejména jako plast. Vlákno se vyrábí zvlákňováním z taveniny (300–440°C) s následným dloužením. Struktura zůstává prakticky amorfní. Vlákna jsou nehořlavá (LOI = 44), málo navlhavá (1,25 %) a mají nízkou měrnou hmotnost (1280 kg/m^3). Jejich

barva je zlatavá. Mechanické vlastnosti nejsou extrémní, ale vlákna jsou tuhá. Pevnost je kolem 2,5 cN/dtex a tažnost kolem 30 %. PEI vlákna se dají dlouhodobě použít až do teplot 190°C. Mají dobré stálosti vůči zředěným kyselinám a alkáliím, ale porušují se v koncentrovaných alkáliích a kyselinách. Stálost na světle není příliš vysoká. Vyrábí je firma Teijin a AMOCO (značka Ultem). Používají se především jako filtrační materiály.

8.8 PAI vlákna

Polyamidimidová (PAI) vlákna (obr. 50) vyrábí pod názvem Kermel firma Rhodia [16].



Obr. 50 Struktura PAI

Jde o polymer, který se rozkládá při 380°C, teplota zeskelnění je kolem 315°C a měrná hmotnost je 1340 kg/m^3. Je dimenzionálně stálý i při vyšších teplotách. Vlákno se vyrábí zvlákňováním z roztoku v dimetylacetamidu za sucha nebo za mokra. Je téměř amorfní. Dloužení probíhá při 370°C na dloužicí poměr 4,4.

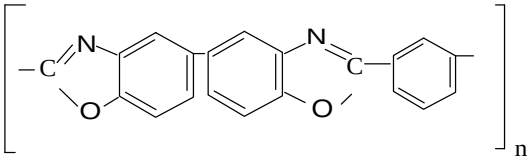
Komerční vlákno má pevnost 2–5 cN/dtex, tažnost 8–20 % a počáteční modul 50–90 cN/dtex. Kermel lze dlouhodobě používat při teplotách do 250°C. Jeho navlhavost je 3–5 %. Vzhledem k praktické nehořlavosti (LOI = 32) se používá pro ochranné oděvy buď samostatně, nebo v kombinaci s nehořlavě upravenou viskózou. K nevýhodám patří nízká odolnost vůči UV záření. Pro zlepšení mechanických vlastnosti a omezení oděru se používá směsí s Kevlarem. Pro ochranné textilie se často kombinuje Kermel s vlákny Viscose FR. Kermel 234 AGF je staplové vlákno vhodné pro předení jak bavlnářským, tak i vlnařským způsobem (barvené ve hmotě). Vlákno Kemel 235 AGF je určeno pro netkané textilie. Vlákna Kermel vydrží dlouhodobě při teplotách do 250°C. Vlákno se netaví, ale karbonizuje s nízkým uvolňováním kouře. Směs 25-50% Kermelu s nehořlavě upravenou viskózou je stabilní vůči UV záření a má zlepšený komfort při výrazně nižší ceně. V metalurgickém průmyslu se využívá ochranných oděvů ze směsí vláken s obsahem 65% Kermelu.

8.9 Polyakrylátová vlákna

Polyakrylátové vlákno Inidex je kopolymer kyseliny akrylové a akrylamidu [21]. Má LOI kolem 43% a při působení plamene se ani netaví ani nehoří. Neuvolňuje prakticky žádný kouř ani hořlavé plyny. Na druhou stranu je poměrně málo pevné a křehké a hodí se ve formě netkaných textilií pro neoděvní ochranné účely. Vysoká odolnost vůči silným kyselinám a alkáliím se využívá pro filtrační textilie.

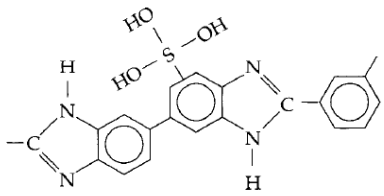
8.10 PBI vlákna

Polybenzimidazol (PBI) (obr. 51) má aromatickou „žebříčkovitou“ strukturu řetězců [16]. Proto patří mezi polymery s výjimečnou tepelnou a chemickou stabilitou. Rozkládá se při 450°C na vzduchu a více než 1000°C v dusíkové atmosféře a má *LOI* = 45. Jeho teplota zeskelnění je 430°C.



Obr. 51 Struktura PBI

Původně byl PBI používán pro vojenské účely a jako nehořlavý materiál pro atmosféru bohatou na kyslík (kombinézy pro piloty a kosmonauty). V 80 tých letech byl zaveden na textilní trh firmou Celanese. Polymer se rozpouští pouze v omezeném množství rozpouštědel jako je dimetylformamid, dimetysulfoxid a dimetylacetamid. Vlákna se vyrábějí zvlákňováním z roztoku v dimetylacetamidu za sucha (do atmosféry horkého dusíku, který odstraňuje rozpouštědlo). Dloužení se provádí při teplotách nad 400°C. PBI je poměrně málo krystalický. Speciální operací je zpracování ve vodném roztoku kyseliny sírové a následné tepelné zpracování. Dochází k sulfonaci, tj. vzniku soli velmi inertní vůči rozpouštědlům (obr. 52).



Obr. 52 Struktura sulfonovaného PBI

Účelem sulfonace je především omezení sráživosti při styku s plamenem pod 10 %. Komerční vlákno má vynikající termickou stabilitu. Vydrží 3–5s při 600°C, 5min při 450°C a 24hod při 330°C. Při tepelném rozkladu se uvolňuje pouze malé množství kouře a plynů. Jeho měrná hmotnost je 1430kg/m^3. Vlákna jsou silně navlhavá (15 %). Mají pevnost 2.4 cN/dtex, tažnost 28 % a počáteční modul 50cN/dtex. Nevýhodou jsou nízké stálosti vůči UV záření. PBI odolává působení kyselin i alkálií za studena i za horka. Díky silným vodíkovým můstkům je jeho barvitelnost prakticky možná jen při použití organických rozpouštědel s parametrem rozpustnosti δ≈12–13. PBI vlákna se používají se také jako pre-polymery pro uhlíková vlákna a náhrada asbestu. PBI lze bez problémů zpracovat běžnými textilními technikami (předení, tkaní atd.). Jsou vhodná především do speciálních ochranných oděvů. Další informace lze získat na adrese www.pbigold.com

PBI vlákno (Celanese) je nehořlavé s LOI kolem 41. Při styku s plamenem uvolňuje jen malé množství kouře. Odolává teplotám až 600°C po velmi krátkou dobu (3-5s) a dlouhodobě ho lze použít při teplotách 300- 350°C. Poskytuje prakticky stejnou ochranu jako asbest při poloviční měrné hmotnosti. Vlákna jsou silně navlhavá (15%), mají středně vysokou pevnost (2,5 - 3cN/dtex) a nízký modul (30cN/dtex). Nabízí prakticky stejný komfort při nošení jako bavlna. Jsou snadno zpracovatelná do textilních struktur a mají přirozenou zlatavou barvu. Vlákna nejsou barvitelná. Používají se často ve směsích, např. PBI Gold je směs PBI/Kevlar 40/60 s lepší odolnosti vůči ohni než vlákna Nomex III. Používají se pro ochranné oděvy pro

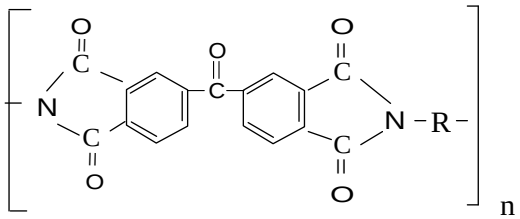
požárníky, ochranné spodní prádlo, rukavice a ponožky. Omezením je zde hlavně vysoká cena i oproti aramidovým vláknům

Tkanina PBI Gold (Hoechst Celanare) původně vyvinutá pro program Apollo využívá tepelné a chemické odolnosti PBI a pevnosti aramidových vláken. Tkanina vydrží ožeh do 950^{o}C a je odolná vůči prořezání, dalšímu trhání a párání.

8.11 Polyarimidová vlákna

Aromatické polyimidy (arimidy) patří do skupiny vláken (obr. 53) s výjimečnou tepelnou a chemickou odolností [16]. Původně se používaly ve tvaru fólií, prášků a pěn. Patenty na výrobu vláken jsou od r. 1965, ale na trh se vlákna dostala v polovině 80 tých let, např. pod názvem P84 (Lenzing). Vlákno P84 (Lenzing) netaje, ale karbonizuje, má přirozenou žlutavou barvu, nerovnoměrný průřez a tažnost kolem 30%. Vlákna P84 v současnosti vyrábí firma Inspec Fibers (USA). Jejich původní zlatavou barvu lze měnit přidáváním pigmentů do polymeru.

Arimidy se rozkládají na vzduchu při cca 450^{o}C a v dusíkové atmosféře při 500^{o}C a výše. Pro zvlákňování se používá roztoků prepolymerů v dimetylsulfoxidu, resp. dimetylformamidu s následným dokončením polykondenzace za vysokých teplot (přes 300^{o}C). Tento dvoustupňový proces se při přípravě vláken P84 obchází použitím kopolymeru (s obecnou skupinou R), který je přímo rozpustný v dimetylformamidu.



Obr. 53 Struktura P84

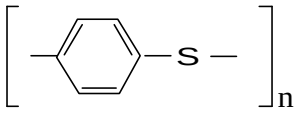
Polymer P84 se zvlákňuje z roztoku za sucha. Následuje dloužení při teplotách 350–450^{o}C. Výsledné vlákno má pevnost 3,5–3,8 cN/dtex, měrnou hmotnost 1410 kg/m^{3}, obsah vlhkosti 3 % a LOI = 38. Jeho teplota zeskelnění se pohybuje kolem 315^{o}C a teplota rozkladu je 450^{o}C. Při vysokých teplotách dochází ke ztrátám hmotnosti.

Do teplot kolem 350^{o}C je tento úbytek maximálně 3%. Navlhavost za standardních podmínek je 3%. Vlákna P84jsou ve srovnání s para aramidy velmi dobře odolná proti působení UV záření.

S ohledem na velkou povrchovou plochu jsou vlákna P84 vhodná zejména pro filtraci horkých plynů a termoizolační účely. Také jejich chemická odolnost je vyšší ve srovnání s vlákny aramidovými. Vlákna jsou vysoce orientována a krystalická. Ke zhoršení mechanických vlastností po tepelné expozici na vzduchu při 300^{o}C dochází také díky zvýšení křehkosti způsobené zesítěním. Pro dlouhodobé použití je teplota maximálně 260^{o}C. Poměrně zajímavé je použití P84 vláken pro výrobu speciálních papírů pro elektroniku a jako náhrady asbestu. Výhodou je vynikající odolnost v oděru.

8.12 PS vlákna

Polyfenylénsulfidová (PS resp. sulfar) vlákna (obr. 54) jsou příkladem vláken, kde jsou aromatická jádra spojená relativně inertní skupinou. Jde o semikrystalický polymer, který je známý již od roku 1897.



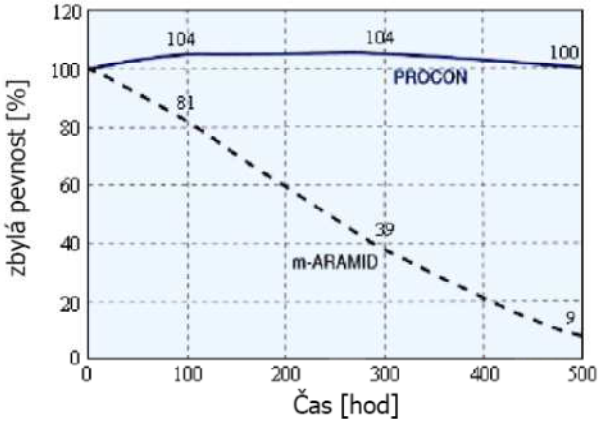
Obr. 54 Struktura PS

Připravuje se z dichlórbenzenu a sirníku sodného v polárním rozpouštědle za tepla a používá se zejména jako plast v řadě inženýrských aplikací. Jako vlákno byl uveden na trh začátkem 80-tých let pod názvem Ryton (Phillips Fiber Co). Dnes se dodává pod názvy Procon (Bayer), Torcon (Toyobo) a Fortron (Celanese).

Zvlákňování se provádí z taveniny při teplotách nad 280°C. Vzniká amorfní vlákno. Při dloužení dochází k orientaci a krystalizaci (stupeň krystalinity je 40 %), což se projeví zvýšením teploty tání o 7 %, takže hotové vlákno má bod tání 285°C. Jeho T_g = 93°C. Vlákna mají zlatavou barvu a poměrně dobrou odolnost vůči tepelné expozici do teplot 260°C.

PS se rozkládá náhodným praskáním C-S vazeb v rozmezí teplot 380 až 500°C s následnou depolymerizaci a cyklizací [58]. Základním těkavým produktem pyrolýzy jsou cyklický tetramer, lineární trimery a dimery, benzen a benzentiol. Zuhelnatělé zbytky tvoří cca 60%.

PS vlákna odolávají také hydrolýze za tlaku. Na obr. 55 je ukázán vliv doby expozice při teplotě 160°C a vlhkosti 75% na pevnost aramidových vláken a vláken Procon.



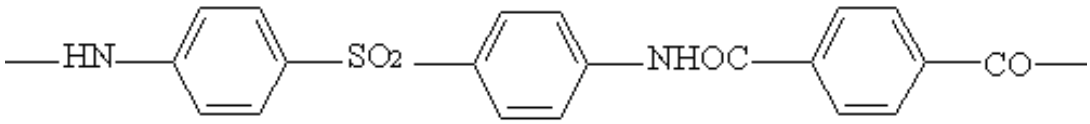
Obr. 55 Vliv doby expozice při teplotě 160°C a vlhkosti 75% na pevnost

PS vlákna jsou nehořlavá LOI = 34 a málo navlhavá (navlhavost je pouze 0,6 %). Pevnost je 2,7–4,7cN/tex, tažnost 25–30% a modul 27–37cN/dtex. Měrná hmotnost je 1370kg/m^3. Vlákna mají malou odolnost vůči UV a světelnému záření (i když je poněkud vyšší než u meta aramidů). Vlákno Ryton (Sulfor) je nehořlavé a má teplotu tání 285°C. Má LOI 34-35, takže za normálních atmosférických podmínek nepodporuje hoření. Nemění výrazně fyzikální vlastnosti při vysokých teplotách a je dobře odolné vůči působení chemikálií. Hodí se tedy pro řadu ochranných oděvních textilií.

Ceněna je především vynikající odolnost PS vláken vůči působení chemikálií. Jsou odolná zejména vůči působení silných alkálií za horka. Také vůči kyselinám jsou PS vlákna poměrně odolná. Problémy činí pouze oxidační činidla atakující skupinu –S- (chlornany, kyselina chromová, dusičná, koncentrovaná kyselina sírová atd.). Vlákna mají nízkou elektrickou vodivost. Tepelné srážení v horké vodě je 0–5% a tepelná sráživost na vzduchu při 200°C je 5–7%. Vlákna se uplatňují především jako filtrační materiály pro oblast teplot 150–200°C a šicí nitě pro tyto aplikace, nebo separátory v bateriích.

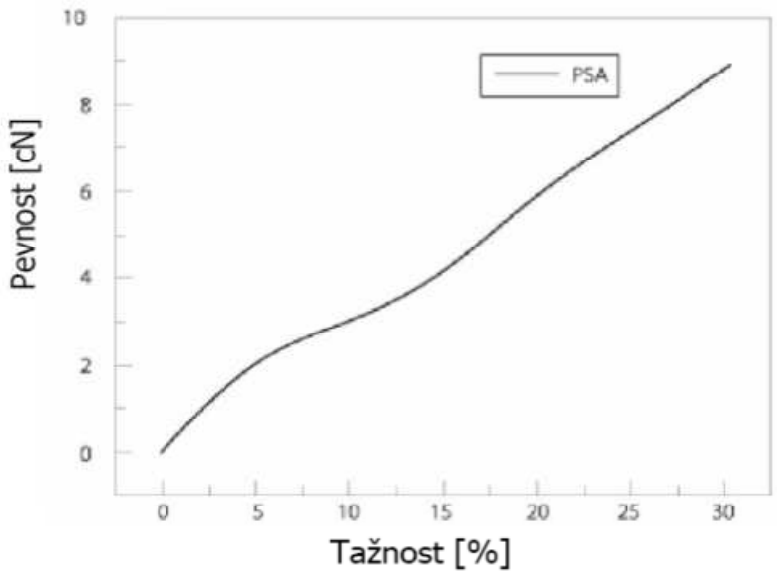
8.13 PSA vlákna

PSA (polysulfonamidová) vlákna TANLON (obr. 56) jsou výsledkem výzkumu Shanghai Textile Research Institute a Shanghai Synthetic Fiber Institute of Shangtex Holding Co.



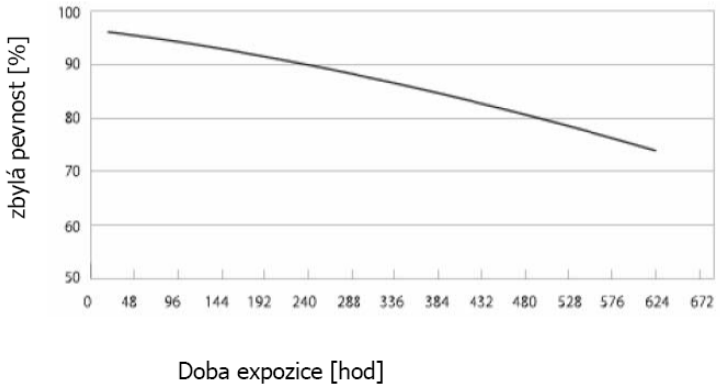
Obr. 56 Struktura PSA

Vlákna mají vynikající tepelnou odolnost, rozměrovou stabilitu za vyšších teplot a chemickou odolnost. Jejich hustota je 1420 kg/m^3, teplota rozkladu 422°C, teplota měknutí 367°C, teplota zeskelnění 257°C a LOI 33. Lze je dlouhodobě použít při teplotách do 250°C a krátkodobě při teplotách do 300°C . Sráživost při 300°C je do 2% a v horké vodě 0,1-1 %. Vlákna mají pevnost 2,8~3,5 cN/dtex, tažnost 20-25% , modul 8 GPa a navlhavost 6,28%. Pracovní křivka vláken jemnosti 2,2 dtex je na obr. 57.



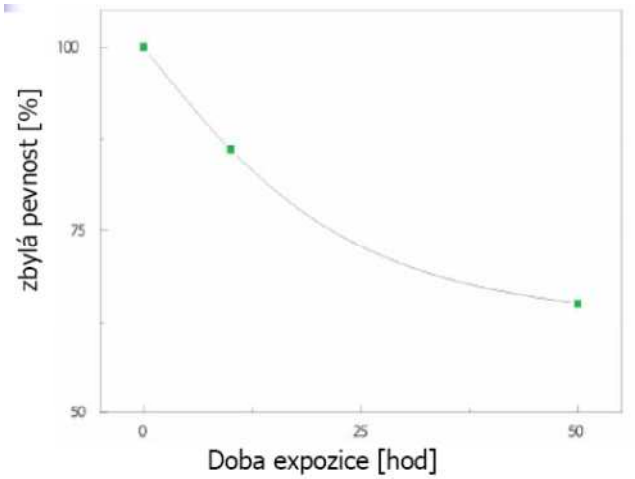
Obr. 57 Pracovní křivka PSA vláken

Pokles pevnosti v závislosti na čase při teplotě 250°C je znázorněn na obr. 58.



Obr. 58 Zbylá pevnost PSA vláken v závislosti na čase při teplotě 250^{o}C

PSA vlákna mají dobrou odolnost proti působení UV záření (obr 59). Po expozici Xenonovou výbojkou po dobu 50 hodin poklesá pevnost o 40%.



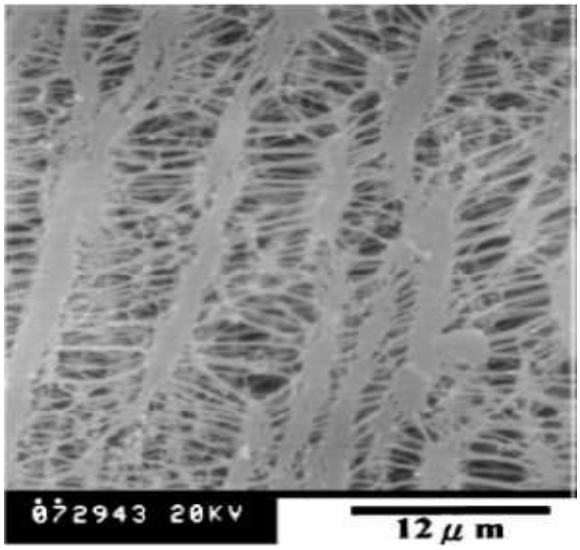
Obr. 59 Vliv expozice Xenonovou lampou na zbylou pevnost PSA vláken

Vlákna jsou porušována v dimetylformamidu, koncentrovaném NaOH za horka a koncentrované kyselině sírové. PSA vlákna se hodí zejména pro ochranné oděvy, protože mají dostatečnou navlhavost a vynikající tepelnou resp. chemickou odolnost. Podrobnější informace lze získat na webové adrese sales@tanlon.com.cn.

8.14 PTFE vlákna

Polytetrafluoretylén (PTFE) patří k extrémně inertním materiálům odolávajícím působení chemikálií i za horka [16]. Je nehořlavý (LOI = 98), špatně tavitelný (teplota tání je 347^{o}C) a použitelný při teplotách do max. 290^{o}C. Známou vlastností je extrémně nízký koeficient tření. Jejich špatná tavitelnost a praktická nerozpustnost vyžaduje speciální způsob přípravy. Vlákna Teflon (EI du Pont) se připravují vytlačováním fibrilární polymerní suspenze za přídavku viskózy (alkalického roztoku xantogenátu celulózy). Následuje slinování (tj. zkompaktnění spojené se spékáním částic polymeru) za vysoké teploty. Díky zuhelnatěným zbytkům viskózy má vlákno hnědou barvu. Jeho pevnost je 1,4 cN/dtex a tažnost 20 %. PTFE krystalizuje poměrně snadno. Teplota zeskelnění je 184^{o}C [30]. Standardní PTTF vlákna

odolávají teplotám od –240°C do 260°C a jsou imunní vůči působení UV záření. Problémem je nízká pevnost, i když se již nabízí i PTTF vlákna se zvýšenou pevností [31]. V práci [32] je popsána výroba PTTF vláken metodou vytlačování v pevné fázi „paste extrusion“ (vytlačování pasty) při teplotě 250 – 300°C a tlaku 500 – 1000 atm. Polymerní prášek se mísí s lubrikačním prostředkem, vytlačuje se a zkompaktňuje. Takto vyrobená vlákna mají málo kompaktní strukturu, takže se hodí zejména pro medicínské aplikace. Zvýšením teploty zpracování a tlaku vede k pevnějším vláknům. Nejlepší výsledky byly dosaženy při teplotě 300°C a tlaku 1000atm. PTTF vlákna jsou na trhu pod názvem Profilen (Lenzing), Halar, Kynar, Tefsel (Albany) Teflon (USA) a Rastex (Gore and Associates).
Výborné vlastnosti má expandovaný PTFE, který vzniká extruzí PTFE prášku s uhlovodíky, jejich odpařením a následným rychlým protažením (expanze) řádově o stovky procent. Vzniká speciální porézní struktura (obr. 60).



Obr. 60 Struktura expandovaného PTFE

Bod tání expandovaného PTFE je 327°C a průměrná velikost pórů je 0.4 μm. Hustota expandovaného PTFE se mění v široké rozmezí od 200 do 2000 kg/m^3. Firma GORE nabízí expandované PTFE vlákno RASTEX®, které je určeno pro filtrační textilie odolné proti chemikáliím, vysokým teplotám, oděru a vlhkosti. Vlákno RASTEX® Weaving Fiber HT má o 45 % vyšší pevnost ve srovnání s klasickým Rastexem.
Za řadu vynikajících vlastností PTFE vláken odpovídá extrémní uspořádanost řetězců umožňující využití polárních přitažlivých sil a inertnost skupiny C-F. Výrazně degradativně se za běžných teplot projevuje pouze vliv rozpouštědel obsahujících fluor. Základní nevýhodou těchto vláken je poměrně výrazná trvalá deformace (tok) za vyšších teplot, takže tato vlákna se často používají ve směsích s p-aramidy.
Pro zlepšení adhezních schopností je možno použít zpracování ve studené plasmě obsahující vodík resp. metan [33]. Je popsán také postup založený na ozařování excimerovým laseren při vlnové délce 172 nm [34].
Kromě PTFE vláken se používá ještě řada dalších polymerů založených na fluorovaných uhlovodících. Výborné mechanické vlastnosti (pevnost 3 cN/dtex, tažnost 25 %) mají vlákna

Halar (Albany) na bázi fluorovaného etylénu. Mají podstatně nižší bod tání (241^{o}C) a jsou výrazně termoplastičtější. Jejich chemická odolnost se blíží Teflonu.
Vlákna polyvinylidenfluoridová (PVDF) obsahují pouze dvě fluoro-skupiny v jednotce. Jejich hustota je poměrně vysoká (1700 kg/m^{3}). Podobně jako PTFE jsou výborně chemicky odolná a stálá při expozici UV zářením. Jejich výhodou je snadnější zvlákňování, protož tají při 172 - 175^{o}C. Tepelná degradace začíná až při 350^{o}C. Obsah krystalické β-fáze odpovídá za piezo a pyro elektrické projevy. Vlákna mají poměrně vysokou pevnost a tažnost v závislosti na podmínkách přípravy. Vlákna připravená při nízké rychlosti zvlákňování mají vysokou tažnost (až 300%) a nižší pevnost 7,8 cN/dtex. Růst rychlosti zvlákňování vede ke snížení tažnosti a růstu pevnosti. Další zlepšení mechanických vlastností se dociluje průtahem při navíjení (dloužící poměr je kolem 1,4) a případně pomalejším chlazením.
Obecně se vlákna na bázi fluorovaných uhlovodíků používají zejména pro filtrační účely, ochranu vůči korozi za vysokých teplot a působení chemikálií v chemicko-inženýrských aplikacích.

8.15 PVC vlákna

PVC je známý polymer s vysokou tuhostí používaný při výrobě gramofonových desek, trubek a dalších konstrukčních materiálů. Přídavkem plastifikátorů (obyčejně ftalátů) ho lze měkčit. První vlákno Rhovyl bylo vyrobeno po roce 1945 zvlákňováním za mokra (rozpouštědlo byla směs acetonu a sirouhlíku). Použitelnost v textilních aplikacích je omezena především vysokým tepelným smrštěním (lze snížit tepelnou relaxací vláken) a špatnou barvitelností (je nutno použít přenašečů). Pevnost vláken je 1 až 4 cN/dtex, tažnost je 20 až 60% (po tepelné stabilizaci). Typická je vysoká sráživost za tepla (při 100^{o}C do 50%). Bod tání je 160 až 185^{o}C a LOI 40 až 50 (nehořlavá vlákna). Vlákna mají výbornou chemickou odolnost ale vysokou tendenci k hromadění statického náboje (vlákna se nabíjejí pozitivně – vhodné pro antirheumatické spodní prádlo). Obsahují kolem 53% chlóru. Chlorovaná PVC vlákna CHLORIN obsahují kolem 61 až 70 % chlóru a lze je rozpouštět v acetonu.
PVC vlákna Rhovyl (Rhone Poulenc) a Clevyl vyhovují přísným standardům pro nábytkové textilie, resp. potahové textilie do super rychlých vlaků (TGV) [16].

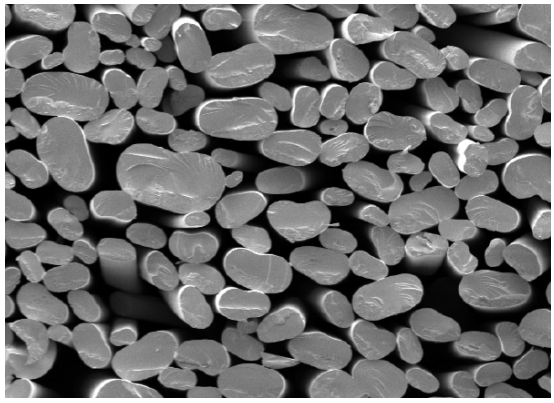
8.16 Vlákna z termosetů

Termosety jsou charakteristické tím, že při zvyšování teploty dochází k další polymeraci, resp. zesítění. Mezi polymery, které při růstu teploty silně zesíťují, patří melaminoformaldehydy a mezi málo reaktivní patří novolakové fenolformaldehydy. Vzhledem k třírozměrné zesítěné struktuře tyto polymery nemají vláknotvorné vlastnosti, ale za jistých podmínek z nich vlákna vyrobit lze. Základní výhodou těchto vláken je jejich nehořlavost. Dochází pouze k zuhelnatění a tvorbě uhlíkových vláken.

8.17 Melaminoformaldehydová vlákna

Příkladem vláken na bázi melaminoformaldehydových pryskyřic je vlákno BASOFIL (BASF) [16]. Jde o výsledek kondenzačních reakcí melaminu s formaldehydem. Jeden mol melaminu reaguje s šesti moly formaldehydu při pH 9, při zvýšených teplotách. Vznikají metylolové látky, které postupně kondenzují, což se projeví vznikem metylénových můstků a vzrůstem viskozity. Při vhodné viskozitě se provádí zvlákňování a stabilizace křehkého vlákna.

Omezení křehkosti se dociluje přídavkem speciálních plastifikačních látek, které snižují stupeň zesítění a zlepšují mechanické vlastnosti. Obecně mají basofilová vlákna pevnost 2–4 cN/dtex, modul 60cN/dtex a potažení do přetrhu 15–20%. Jejich měrná hmotnost je 1400 kg/m^3 a navlhavost za standardních podmínek 5 %. Sráživost při 200^{0}C je pod 1%, LOI = 32 a jejich použití je bez omezení do teplot 200^{o}C. Nad 370^{o}C dochází k tepelné degradaci za vzniku zuhelnatělé struktury. Také chemická odolnost vláken vůči zásadám a organickým rozpouštědlům je vynikající. Odolnost vůči kyselinám je však pouze průměrná. Vzhledem ke způsobu výroby se připravují staplová vlákna charakterizovaná vysokou variabilitou jemnosti a eliptickým průřezem (obr. 61).



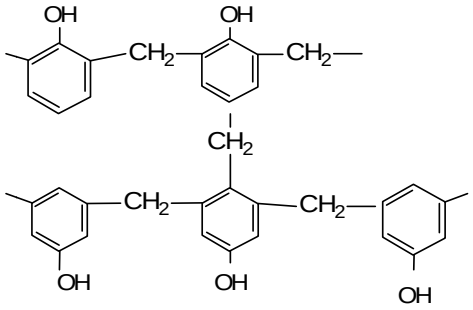
Obr. 61 Vlákna Basofil

Basofil se používá samostatně nebo ve směsích s aramidy zejména pro svoji extrémní odolnost vůči vysokým teplotám pro filtrační textilie, tepelně izolační bariéry a ochranné oděvy. Basofil (BASF) se dodává v různých staplových délkách a jemnosti 2,2 dtex. V metalurgickém průmyslu se používá příze Dref 2 (frikční předení) s jádrem ze skleněných vláken (34 tex) a pláštěm ze směsí Basofil/ paraamid (80/20) pro výrobu těžkých ochranných tkanin plošné hmotnosti 400-580 g/m^2.

8.18 Novolaková vlákna

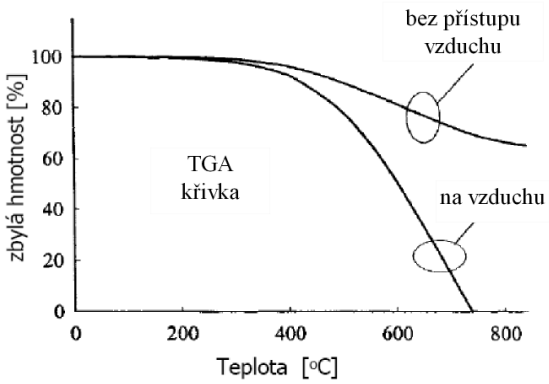
Tato vlákna jsou příkladem amorfních, zesítěných třírozměrných struktur na bázi fenol formaldehydu [16]. Vyrábí se pod názvem Kynol firmou Kynol Japonsko. Patent na výrobu těchto vláken byl podán v USA v r. 1968 a od r. 1972 se datuje začátek výroby. Základní surovinou jsou novolaky jako předkondenzáty fenolu s formaldehydem v přítomnosti kyseliny sírové. V průběhu polykondenzace vznikají typické metylénové můstky -CH_2- spojující benzenová jádra. Vlákna se připravují dvoustupňově. V první fázi se provádí tavné zvlákňování nízkomolekulárních novolaků a vznikají nezesítěná vlákna. Ve druhé fázi dochází k zesítění formaldehydem v plynné nebo kapalné formě při 100–150^{o}C. Vzniká nerozpustná a netavitelná třírozměrná amorfní struktura (obr. 62).

Vlákna mají eliptický průřez a zlatavou barvu. Jejich měrná hmotnost je 1230 kg/m^3. Jejich průměr se pohybuje kolem 10–18µm. Jsou schopná odolávat extrémním teplotám (12s v plamenu 1200^{o}C). Dlouhodobě však vydrží na vzduchu pouze do 150^{o}C (bez přístupu vzduchu do 250^{o}C).



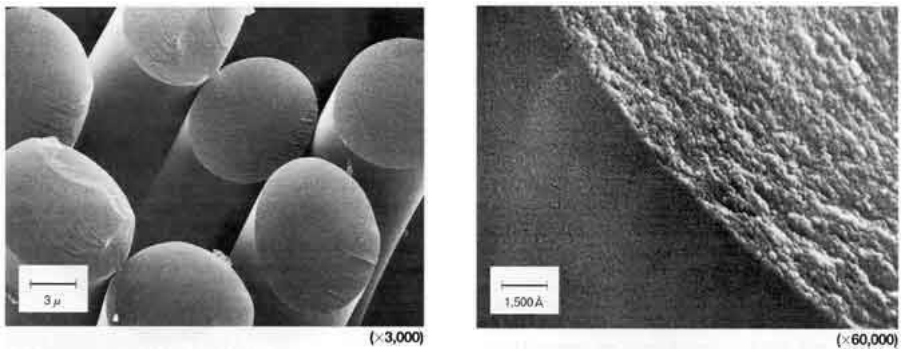
Obr. 62 Struktura vlákna Kynol

Začátek tepelné degradace (uhelnatění) je při 370°C. Při vysokých teplotách dochází ke ztrátám hmotnosti (obr. 63)



Obr. 63 Změna hmotnosti vláken Kynol v závislosti na čase pro různé teploty

Vlákna mají LOI = 33, vysokou navlhavost 6–7%, malou stálost na světle a porušují se v koncentrovaných a horkých kyselinách. Při tepelné degradaci uvolňují pouze málo kouře prakticky bez toxických plynů. Kynol má poměrně dobré mechanické charakteristiky. Pevnost je 12–16cN/dtex, tažnost 30–50% a modul 260–350cN/dtex. Kynol se používá nejen jako součást bariérových textilií, ale také jako náhrada asbestu. Vlákno je měkké s nízkou odolností v oděru. Je také výborným prekursorem pro výrobu uhlíkových vláken a aktivovaných uhlíkových vláken (s měrným povrchem až 3000 m^2/g viz obr. 64).



Obr. 64 Aktivovaná uhlíková vlákna na bázi Kynolu. Ve větším zvětšení je dobře patrná mikroporézní struktura

Pro zlepšení mechanických vlastností se Kynol často směsuje s Nomexem nebo nehořlavě zpracovanými viskózovými vlákny. Do téže skupiny patří také vlákno Phylene s navlhavostí 7,3% a LOI kolem 39%. Tepelně se praktiky nesráží a vydrží beze změny 6 hod při 200^{o}C.

8.19 Částečně karbonizovaná vlákna

Oxidovaná (částečně karbonizovaná) vlákna na bázi akrylových vláken (Panox, Pyromex, Fortasil, Sigratex) nebo viskózových vláken (Asgard, Firotex) se vyrábějí řízenou tepelnou oxidací [16]. Akrylová vlákna příze nebo plošné textilie se oxidují při 220-270^{o}C na vzduchu, ale viskózové materiály se karbonizují ve formě textilie v inertní dusíkové atmosféře.

Při oxidaci akrylových vláken dochází k tvorbě cyklických struktur, které jsou tepelně odolnější. Tepelné působení způsobuje srážení vláken, a proto se oxidace provádí při současném napínání vláken.

Oba typy částečně karbonizovaných vláken nehoří a ani se netaví. Jsou také dobře odolné proti kapkám roztavených kovů a přímému plameni. Po tepelné expozici přes 1000^{o}C zůstávají textilie flexibilní a sráží se jen nepatrně. Základní nevýhodou je velmi nízká odolnost v oděru. Navíc mají vlákna vysokou tepelnou vodivost a neodrážejí tepelné záření. Pro ochranné oděvy je tedy nutné použít minimálně dvou vrstev, aby bylo zabráněno pronikání vyšších teplot k pokožce. Pro spodní vrstvy se místo 100%ní textilie (Panotex) používá směsi 60% vláken Panox a 40% vláken modakrylových, resp. 60% vlna a 40% vláken Panox.

Oxidovaná akrylová vlákna jsou částečně karbonizovaná vlákna, která si zachovávají dobrou textilní zpracovatelnost. Prvním vláknem tohoto typu byla tzv. Orlonová čerň [35]. Příkladem jsou vlákna Celiox (Celanese), Grafil O (Conrtaulds), Pyron (Stackopole) a Panox (SGL UK). Vlákna mají obyčejně nízkou pevnost (1,5 – 2,2 cN/dtex), střední modul (50 - 80 cN/dtex) a postačující tažnost (15-20%). Mají výraznou navlhavost (10%) a jsou extrémně odolná vůči působení teplot (LOI kolem 55). Nevýhodou je černá barva a omezená zpracovatelnost díky nízké pevnosti (vhodné je předení vlnařským postupem). Vlákna se s výhodou používají do směsí s vlnou a aramidy. Výhodou je také poměrně nízká cena, zanedbatelné uvolňování kouře a toxických plynů i při intenzívním kontaktu s plamenem. Využívá se také pokovení povrchu textilií s obsahem těchto vláken především hliníkem.

Ve formě tkaných mřížek a voštinových struktur se používá částečně karbonizovaných vláken v kombinaci s aramidovými vlákny jako tepelné bariery do letadel (sedadla).

Textilie se svrchní vrstvou, obsahující Zirpro nehořlavě upravenou vlnu a spodní vrstvu obsahující vlákna Panox, fungují jako rozptylovače tepelné energie při působení lokálních zdrojů tepla a chrání tak účinně spodní vrstvy výrobků.

S výhodou se používá také pokovení částečně karbonizovaných vláken. Pokovení hliníkem však nevydrží tepelný tok 3W cm^{-2} a proto je výhodnější pokovení železem. Vícevrstvé textilie Panotex (100% Panox vlákna) jsou schopné ochránit pokožku při ozáření tepelným tokem 170 W/cm^{2} po dobu 2 s. Chrání dobře proti hořící naftě a vydrží několikanásobné působení napalmu.

Vlákno Pyromex je preoxidované akrylové vlákno odolávající vysokým teplotám a prakticky nehořlavé (za běžných podmínek). Jde o materiál odolávající řadě chemikálií s dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Lze ho bez obtíží spřádat a vytvářet plošné textilie tkaním resp. pletením. Je poměrně dobře navlhavé (12%).

9. Techniky pro omezení hořlavosti standardních textilních vláken

V té to kapitole jsou diskutovány způsoby omezení hořlavosti základních skupin vláken. Pro chemická a syntetická vlákna je možné použít buď přídavek přísad do polymeru, modifikace pomocí vhodných kopolymerů nebo zušlechťovacími postupy na plošných textiliích. Pro přírodní vlákna jde většinou o konečné úpravy (nehořlavé úpravy) prováděné v závěrečných fázích zušlechťování plošných textilií.

9.1 Celulózová vlákna

Důvodem vysoké hořlavosti celulózy je tepelná depolymerizace za vzniku silně hořlavého levoglukosanu. Sloučeniny, které blokují vznik levoglukosanu tedy budou účinně snižovat hořlavost. Zesítění a tvorbu esterů tedy obecně povedou ke snížení tvorby levoglukosanu. Také dehydratace celulózy působením silných kyselin vede k vytvoření uhlíkového zbytku, který je podstatně méně hořlavý. Prostředky pro snížení hořlavosti celulózy se třídí do tří základních kategorií:

- V první skupině jsou primární prostředky obsahující fosfor nebo prostředky obsahující halogeny (v úvahu přichází pouze bróm a chlór).
- Ve druhé skupině jsou prostředky, které působí synergicky. Tyto prostředky mají samostatně pouze malý vliv na omezení hořlavosti. V přítomnosti primárních prostředků však silně zvyšují jejich účinnost (pro primární sločeniny obsahující fosfor jsou to sloučeniny dusíku a pro primární sločeniny obsahující halogeny to jsou sloučeniny v antimonu). Prostředky obsahující organický dusík řídí především pH při zesíťování kyselinou fosforečnou tak, aby zesítění proběhlo a nedošlo přitom ke kyselé hydrolýze. Synergické působení solí antimonu spočívá ve snadné těkavosti a schopnosti pasivovat volné radikály v poměrně širokém rozmezí teplot od 245-565^{o}C.
- Do třetí skupiny patří tzv. přídavné prostředky, které zamezují vzniku hořlavých plynů fyzikálními mechanismy. To jsou soli kyseliny borité, hydroxid hlinitý, uhličitan vápenatý a kombinace sloučenin vytvářející na povrchu vláken expandované pěnové vrstvy (intumescentní prostředky).

Pro trvalou úpravu omezující hořlavost celulózy se používá prostředků obsahujících fosfor a dusík, které jsou schopné reakce s hydroxylovými skupinami. Pro zajištění postačujícího efektu je třeba dodat do vláken kolem 2% fosforu a 1% dusíku.

Základní složkou je tetrakis (hydoxymety) fosfonium chlorid označovaný jako THPC $(CH_2OH)_4\ P^+Cl^-$. Vyrábí se reakcí fosfinu a formaldehydu za přítomnosti HCl. THPC reaguje s močovinou a tvoří ve vlákně nerozpustnou zsesítěnou strukturu. Dochází také k částečné reakci s hydroxylovými skupinami celulózy. Po kondenzaci následuje zpracování v peroxidu vodíku, kterým se převádí fosfor do nejvyššího oxidačního stavu. Při použití 25% THTC a 15% močoviny, se na vlákně upevní kolem 4% fosforu postačujícího pro efektivní omezení hořlavosti. Problémem je zvýšení tuhosti a pokles pevnosti v tahu i dotržení. Navíc dochází v průběhu kondenzace ke vzniku formaldehydu.

Vhodnou modifikací na bázi kombinace THPC a močoviny lze docílit snížení tuhosti a snížení poklesu pevností (technologie PROBAN). Tato technologie využívá předkondenzátu

THPC s močovinou a zpracování v parách čpavku ve speciální komoře. Pro následné barvení takto upravených bavlněných textilií je třeba použít kypových barviv (přímá a reaktivní, která obyčejně degradují).
Druhým úspěšným produktem používaným pro bavlněná vlákna je N-metylol dimetylolfosforpropionamid, který se váže na celulózu přes éterové můstky (technologie Pyrovatex). Tato úprava má menší vliv na degradaci barviv a méně omezuje omak.
Pro aktivaci povrchu celulózových vláken je možné použít např. polyetyléngykol s koncovými karboxylovými skupinami HOOC-$((CH_2)_2$-O-$)_n$-COOH. Pro zvýšení jeho reaktivity se provádí jeho chlorování za vzniku acylchloridu ClOC-$((CH_2)_2$ -O-$)_n$-COCl. Tato sloučenina se váže na -OH skupiny celulózy za vzniku éterových můstků Cel -O - CO-$((CH_2)_2$ - O -$)_n$ -COCl, resp. zesítění cel- O - CO-$((CH_2)_2)$ - OC-O-Cel. Volné reaktivní skupiny -COCl se následně mohou použít pro vazbu aktivních sloučenin obsahujících koncové skupiny – OH, - NH_2 nebo -COOH [17].

9.2 Bavlněná vlákna

S ohledem na vysokou hořlavost se celá řada výrobků obsahujících bavlnu jako jsou pracovní oděvy a bytové textilie podrobuje úpravám omezujícím hořlavost. Podle oblasti použití jsou tyto úpravy různě účinné a do různého stupně odolné vůči ošetřování (praní). Pro stálé nehořlavé úpravy se používají sloučeniny vázané na hydroxylové skupiny celulózy kovalentními vazbami. Již Gay Lussac v r. 1820 doporučoval pro nehořlavou úpravu bavlny směs boraxu a síranu amonného. Směs kyseliny borité a boraxu o koncentraci kolem 10% se používá dodnes pro netrvalou (vypratelnou) úpravu celulózových vláken. Průmyslově využívané prostředky z kategorie vypratelných jsou na bázii diamoniumfosfátu a amoniumbromidu, které se používají v koncentracích kolem 10%. Ve vodě nerozpustný amonium polyfosfát se používá jako přísada do pryskyřičných úprav.
Pro omezení hořlavosti bavlny se v praxi používají zejména reaktivní sloučeniny obsahující organické sloučeniny fosforu a dusíku. Aplikují se jako konečná úprava (zušlechťovací operace). Používá se alkylfosforamidů jako je Pyrovatex CP (Ciba), Aflammit KWB (Thor), Flacavon WP (Schill and Seilacher) a Pekoflam DMP nebo tetrakis (hydroxymetyl) fosfoniových solí (THP), které jsou součástí prostředků Proban (Rhodia) a Alfammit P.
Další skupinu tvoří sloučeniny obsahující antimon a organicky vázaný chlór. Příkladem jsou Flacavon F 12/97 (Schill and Seilacher) a Myflam (Noveon). Pro účinnou úpravu omezující hoření je třeba, aby vlákna obsahovala 1,5 – 4 % fosforu, což znamená koncentraci 5 – 20 % aktivních prostředků. Problém je, že kromě požadavků na omezení hořlavosti je třeba také řešit problémy ekologické a ochrany životních prostředí.
V přítomnosti močoviny je možno s využitím kyseliny fosforité H_3PO_3 a jejích modifikací docílit tzv. „fosforylace“ celulózy (při teplotách kolem 170^oC po dobu 2-4 min). Ve tvrdé vodě však dochází k vazbě kationtů Ca^{2+} a Mg^{2+}, což omezuje účinnost této úpravy.

9.3 Viskózová vlákna (regenerovaná celulóza)

Viskózová vlákna s omezenou hořlavostí jsou obyčejně na úrovni blízké vláknům bavlněným s nehořlavou úpravou. Zajímavé je především vlákno Visil, protože neobsahuje sloučeniny fosforu. Navíc při tepelné degradaci vzniká povrchová vrstvička obsahující uhlík a křemík, která odolává teplotám vyšším než 1000^oC.

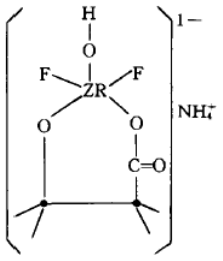
Reaktivní sloučeniny obsahující organické sloučeniny fosforu a dusíku, resp. síry se obyčejně dodávají do zvlákňovacího roztoku jako přísady. Příkladem je Sandoflam 5060 (Clariant) a Viscose FR (Lenzing). Viskózová vlákna s omezenou hořlavostí „FR Viscose“ se připravují míšením aktivních sloučenin do polymerního roztoku před zvlákňováním. Používá se prostředků Sandoflam 5060 (Sandoz), kyseliny polykřemičité, resp. kyseliny polykřemičité s hliníkem (Sateri). Sandoflam 5060 je bis (2 thio-5,5´dimetyl – 1,3 – 2 dioxafosforinyl) oxid, který se používá ve formě vodných disperzí. Tento prostředek je použit ve vlákně Danufil CS (Hoechst) a Lenzing Viscose FR (Lenzing). Vhodné jsou také polykřemičité kyseliny a komplexy.
Vlákna Visil (Sateri, Finland) obsahují kolem 30% kyseliny polykřemičité (resp. SiO_2) a vlákna Visil AP (Sateri) obsahují kyselinu polykřemičitou a hliník. Vlákna se vyrábějí přidáním vodního skla do roztoku xantogenátu celulózy (viskózy). Při zvlákňování dochází spolu s regenerací celulózy k polymeraci polykřemičité kyseliny $[Si(OH)_4]_n$. Kyselina polykřemičitá způsobuje:

a) vytvoření nehořlavé zuhelnatělé vrstvičky na povrchu vláken,
b) snížení teploty uvolňování vody z vláken (dehydratace),
c) potlačení plamene díky hydratačnímu charakteru kyseliny polykřemičité.

Při následném zpracování v roztoku hlinitanu sodného vzniká hlinitan křemičitý a výsledná vlákna mají LOI kolem 32. VláknaVisil obsahující 30-33% SiO_4 a mají neregulární přibližně ledvinovitý průřez. Jejich pevnost se pohybuje kolem 1,5 – 2,0 cN/dtex a tažnost 22-27%. Navlhavost je 9 – 11% a LOI je kolem 26-30.
Nadouvající se (intumescentní) prostředek Antiblaze (Rhodia) obsahuje dipentaerythritol a melamin fosfát v hmotnostním poměru 1:1. Pokud se použije směs vláken Visil a tohoto intumescentního prostředku, vzniká při hoření tzv. „vázaná zuhelnatělá struktura“, kdy je celulózový popel vázán na intumescentní zuhelnatělou vrstvu [29].
Je zajímavé, že směs „Viscose FR“ a vlny má lepší odolnost vůči hoření než jednotlivé složky samostatně (synergický efekt). Textilie Karvin je speciální směs obsahující 65% Viscose FR, 30% Nomex a 5% Kevlar.
U směsí Visil/ modakrylová vlákna bylo zjištěno, že omezení hořlavosti závisí na technologii předení. U rotorových přízí je synergické působení méně výraznější, než u přízí prstencových (souvisí s uspořádáním vláken v přízích) [20].
Také při kombinaci vláken Visil a vlněných vláken dochází díky uvolněnější struktuře k zhoršení odolnosti vůči hoření, i když je hodnota LOI 36 vyšší. Je tedy patrné, že hořlavost nadvlákenných útvarů ovlivňuje také uzavřenost či otevřenost struktury (přístup vzduchu).
Vlákna Visil je možné také kombinovat se zátěry obsahující intumescentní systém (např. na bázi amonium fosfátu). Při tepelné expozici dochází ke tvorbě zuhelnatělé vrstvičky s obsahem křemíku, která se díky intumescentnímu systému zhruba zdvojnásobí. Při teplotách nad 500^oC dochází k další oxidací a kyselina polykřemičitá se úplně mění na křemík. Výsledná struktura je schopná vydržet až 10 min. při 1100^oC.

9.4 Vlněná vlákna

Vlna má obecně nízkou hořlavost a proto se hodí pro řadu aplikací v ochranných oděvních a bytových textiliích, kde se využívá i estetického charakteru vlněných výrobků. Nejvíce používanou je trvalá úprava Zirpro, která neovlivňuje ani odstín ani omak (viz obr. 65). Mechanismus působení fluoru a oxidu zirkoničitého ZrO_2 na vlnu je diskutován v práci [27]. Během tepelné expozice se pravděpodobně tvoří nerozpustné fluoridy $ZrOF_2$ [28].



Obr. 65 Předpokládaná struktura úpravy Zirpro na vlně

Tradičně se pro nehořlavou úpravu Zirpro (WS) používá komplexů typu hexafluorotitanát resp. hexafluorozirkonát draselný jako je. Přídavek kyseliny tetrabromoftalové zlepšuje efekt nehořlavosti, ale dochází ke generaci většího množství kouře.

Je možné použít také Pyrovatex CP (Ciba) a Aflammit ZR (Thor). Technologicky se provádí aplikace ve fázi konečných úprav textilií. Úprava Zirpo využívá solí titanu a hexafluorozirkonátu. Využívá se buď vytahování z lázně nebo klocování v kyselém prostředí (pH < 3). Komplexy těchto kovů tvoří ionty vázané na kladně nabité ionizované NH_3^+ skupiny vlněných vláken. Sloučeniny zirkonia podporuji také vznik zuhelnatění. Postačuje kolem 2% zirkoninia ve vláknech. Cenově výhodnější a efektivnější jsou soli hexafluorotitanu, problém je však žloutnutí vlny (zvyšuje se působením světla). Úpravy jsou stále při praní do 40% při pH menším než 6. Při vyšších pH se tvoří oxidy zirkonu, které již nemají hoření zpomalující účinek.

9.5 Polyamidová vlákna

Pro polyamidová vlákna se používá zejména přídavků do polymerní taveniny nebo nehořlavých úprav ve fázi zušlechťování. Jako přísad se používá antimon a jeho soli spolu s alkylfosfoniovými kyselinami. Jako doplňková přísada se používá solí fosforu (Borofos). Prostředky pro nehořlavou úpravu jsou na bázi kondenzačních produktů thiomočoviny s formaldehydem a močovinou, které snižují bod tání o 40^oC.

Prostředky na bázi sloučenin fosforu a halogenů se používají také pro další zvýšení nehořlavosti aramidových vláken.

9.6 Polyesterová vlákna

Pro polyesterová vlákna je možné použít buď přídavek přísad do polymeru, modifikace pomocí vhodných kopolymerů nebo zušlechťovacími postupy na plošných textiliích. Ve všech třech případech se používá sloučenin fosforu nebo brómu. Nejčastěji se používal tris (2,3 dibrompropyl)fosfát (označovaný jako „Tris“). Problém je, že byla prokázána jeho potenciální rakovinotvornost, takže byl tento prostředek prakticky stažen z trhu a byl nahrazen jinými sloučeninami s vysokým obsahem brómu.

Omezení hořlavosti vláken se dociluje buď modifikací vláken (využití speciální komonomerů) nebo přídavkem aditiv do taveniny před zvlákňováním. Příkladem modifikace jsou komonomery na bázi kyseliny fosfoniové, které obsahuje Trevira CS (Trevira), Avora CS (KoSa) a komonomery na bázi diesterů této kyseliny, které obsahuje vlákno Heim (Toyobo). Aditiva obsahující fosfor jsou součástí vláken Fidion FR (Montefibre) a Brilén FR (Brilén).
Trevira CS a Trevira FR (Hoechst) jsou polyesterová vlákna se silně omezenou hořlavostí. Jde o kopolymery s bifunkčními sloučeninami na bázi kyseliny fosfoniové HO-P(O)HXCOOH, kde X je alkyl. Vlákna mají LOI kolem 29-30. Obsah fosforu se pohybuje kolem 0,6%, což postačuje pro odstranění problémů s odkapáváním taveniny při hoření. Výroba Treviry FR neohrožuje životní prostředí a produkty hoření jsou málo toxické. Vlákna Trevira FR byla firmou Hoechst přejmenována na Avora FR.
Je patentována celá řada dalších fosfor obsahujících sloučenin používaných pro zlepšení odolnosti polyesterových vláken proti hoření. Je navrženo také použití polysiloxanových sloučenin do pláště bikomponentních polyesterových vláken, resp. jako mikrokapsule přidávané do polymerní taveniny.

9.7 PEN vlákna

Tato vlákna mají poměrně vysokou pevnost kolem 8-9 cN/dtex a modul 180-230 cN/dtex. Tají při 270^{o}C a jejich LOI 31% ukazuje na vysokou odolnost vůči hoření. Sráží se o méně než 8% při 180^{o}C. PEN vlákna mají také zvýšenou odolnost vůči UV záření v porovnání s klasickými polyesterovými vlákny. Příkladem je vlákno Pentex (Honeywell Perform. Fibers).

9.8 Akrylová vlákna

Akrylová vlákna se podobně jako ostatní syntetická vlákna srážejí při vysokých teplotách. Dochází k rozkladu doprovázenému černým dýmem. Pro omezení hořlavosti se často používají komonomery brómu, chlóru a fosforu. Jako přísad do zvlákňovacích roztoků se používá esterů antimonu a cínu, resp. odpovídajících oxidů Sb_2O_3, resp. SnO_2 nebo SiO_2. Nejvíce efektivní jsou pro akrylová vlákna sloučeniny s obsahem brómu. U akrylových vláken souvisí omezení hořlavosti s tendencí ke tvorbě zuhelnatění a omezení produkce hořlavých plynů. Nejlepší účinky má amonium dihydrogenfosfát $NH_4H_2PO_4$. Tato sloučenina také modifikuje cyklizační reakce ve prospěch tvorby zuhelnatění. Výsledná vlákna mají LOI kolem 27.
Vlákna modakrylová s vysokou odolností proti hoření obsahují komonomery (35-50 %) na bázi halogenovaných sloučenin a sloučenin obsahujících antimon. Příkladem jsou vlákna Velicren (Montefibre) a Protex (Kaneko Co.). Modakrylová vlákna jako Velicren FR (Montefibre) a SEF (Solutia Inc.) jsou kopolymery akrylonitrilu/vinylchloridu, resp. vinylidenchloridu (60/40). Jejich LOI je kolem 26-31. Kanekaron FR (Kaneko Co.) je modakrylové vlákno s LOI 35, které po směsování s bavlnou (textilie Protex M) splňuje požadavky na nehořlavost při organoleptických vlastnostech a komfortu blízkému bavlně. Známé modakrylové vlákno pro oděvní účely je Sunbrella.

9.8 Polypropylénová vlákna

Používá se téměř výhradně přídavek speciálních přísad do polymerní taveniny před zvlákňováním. Přísady na bázi organických sloučenin brómu se dodávají pod názvem Sandoflam 5072 (Sandoz). Přísady na bázi organických sloučenin brómu a fosforu se dodávají pod názvem FR-370/372 (Dead Sea Bromine Group). Přehled postupů pro omezení hořlavosti POP vláken je uveden v práci [47].

9.9 Směsi vláken

Při použití směsí vláknen se většinou zajišťuje vhodná úprava pouze hlavní složky, která omezuje hořlavost také ostatních složek. Důvodem pro tento postup je častá nekompatibilita použitých aktivních prostředků pro různá vlákna.

Samostatným problémem je úprava směsí polyester/bavlna, kde dochází k synergickému efektu vedoucímu ke snížení hořlavosti. Pro tyto účely se používá především nánosů sloučenin obsahujících organické sloučeniny chlóru (brómu). Je výhodné použít také složek podporujících vznik zuhelnatělé vrstvičky, která brání vzniku „děr“ a rozpadu textilie. Tyto požadavky splňuje použití THP, který je součástí systému Proban CC a používá se pro směsi obsahující nejméně 55% bavlny. Úprava Proban neomezuje výrazně ani omak ani komfort textilií.

Pro ochranné oděvy a bytové textilie se často využívá směsí bavlny obsahující 55% PVC vláken, resp. vláken modakrylových. Obecně se hodí všechna vlákna, kde součástí omezení hořlavosti je ředění hořlavých plynů a snižování reaktivity radikálů.

Ve směsích, kde je obsah vlny 85% a více úprava vlny Zirpro postačuje. Příkladem jsou směsi s polyamidovými a polyesterovými vlákny, které se používají jako potahové textilie do letadel a ostatních dopravních prostředků. Pokud je obsah vlny se Zirpro úpravou nižší, je výhodné použití vláken s omezenou hořlavostí. Výjimkou je Trevira CS, kdy se efekty obou komponent navzájem omezují [10]. Výhodné je použití vláken obsahujících chlór, jako jsou PVC a modakrylová vlákna.

Pokud jsou použita standardní syntetická vlákna, jako minoritní součást směsí je zajišťování omezení hořlavosti úpravou hlavní složky. Problémem je termoplasticita a zejména tání, které omezuje tvorbu zuhelnatělých vrstev. Vlákna, která se rozkládají (modakrylová, PVC) podporují tvorbu zuhelnatění. Na druhé straně jsou termofyzikální vlastnosti těchto vláken často omezující a při jejich rozkladu dochází k uvolňování plynného HCl, což zamezuje jejich použití v uzavřených prostorách. Speciální typy polyesterových vláken jako je Trevira CS a Heim FR obsahují organické sloučeniny fosforu, nepodporují vznik zuhelnatění, ale omezují tendenci k odkapávání taveniny. Nepoužívají se tedy samostatně pro ochranné textilie, ale jako součást směsí s jinými vlákny. Kombinace viskózy FR s aramidy vede ke zvýšení úrovně obrany proti ohni, protože dochází pouze k zuhelnatění a nikoliv destrukci materiálu (obr. 66).



100% Nomex



50% Nomex 50% viskóza FR

Obr. 66 Zuhelnatělý Nomex a jeho směs s viskózou FR

Omezeně hořlavá polyvinylchloridová vlákna jako je Clevyl (Rhrovyl SA) a Fibravyl (Rhone Poulenc), resp. polyvinylidenchloridová vlákna jako je Saran (Saran Corp.) se používají velmi často také ve směsích.

Ani speciální vlákna jako např. NOMEX se nehodí pro všechny typy ochranných oděvů, protože mají velkou tepelnou vodivost (to se týká např. oděvů chránících před kapkami roztavených kovů). S ohledem na to, že některá vlákna nemají vhodné vlastnosti (např. meta-aramidová vlákna se při působení plamene srážejí natolik, že dochází k porušení textilií) se často používá různých směsí. Příklady směsí pro ochranné oděvy:

Piloti F1, letci

Spodní ošacení: 95% mikro meta-aramidy (0,8 dtex) a 5% para-amidu (0,9 dtex).

Svrchní ošacení (kombinéza): 95% meta-aramid (1,7 dtex) a 5% para-amid (1,7 dtex).

Požárníci, policie

Spodní ošacení:100% polyimid (P84) 1,7dtex nebo 50% Kermel (2,2 dtex) a 50% nehořlavá viskóza (2,2 dtex)

Svrchní ošacení: 20% PBI (1,7 dtex), 48% mikro para-amid(0,9 dtex), 30% nehořlavá viskóza (1,7 dtex), 2% vodivé a antimikrobiální vlákno R Stat N (2,2 dtex)

nebo 65% Kermel (2,2 dtex),5% para-amid (1,7 dtex) a 30% nehořlavá viskóza (2,2 dtex).

10. Literatura

[1] Horrocks A. R.: *Rev. Progr. Color.* **16**, 62 (1986)

[2] Holmes I.: *Colourage* **45**, 41 (1998)

[3] Horrocks A.R. Price D., Eds: *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publ. 2001, kap.4

[4] Fengqui T.a kol.: *Mater. Sci. Engn*. **17**, 23 (1999) čínsky

[5] www.rednova.com/modules/news

[6] Wu Y.C. a kol.: *J. Functional Polymer*. **15**, 43 (2002) čínsky

[7] Li C. a kol.: *Progress in Natural Science* **14**, No9 (1998)

[8] Rouette K. a kol.: *Encyklopedia of textile finishing*, Elsevier 1998

[9] Dembowski R: Proc.Conf. I*nnovations in Medical, Protective and Technical Textiles*, AATCC, 2004

[10] Beníšek L.: *Text. Res. J.* **51**, 369 (1981)

[11] Vosburgh J.: *Text. Res. J.* **30**, 882 (1960)

[12] Backer, R., Brewster, E.P.: *J. Ind. Fabrics* **1**, 17 (1982)

[13] Beníšek, L., Edmondon, G.K.: *Text. Res. J.* **51,** 182 (1981)

[14] Heywood D. (Ed): *Textile Finishing*, SDC Brodford 2003

[15] Militký J.: *Textilní vlákna klasická a speciální, skripta*, TU Liberec, 2002.

[16] Militký J.: *Textilní vlákna a speciální vlákna*, skripta TU Liberec 2005.

[17] Hsieh Y.C. a kol. *NTS Res. Briefs*, *Material Competency*, UC Davis. June 2004

[18] Ross J.H.: *J. Appl. Polym. Sci, Appl. Polym. Symp*. **31**, 293 (1977)

[19] Van Krevelen D.W.: *J. Appl. Polym. Sci. Symp.* **31**, 269 (1977)

[20] Annand S. C., Garvey S. J.: *Textile Horizons* **14**, 33 (1994)

[21] Smith W. C.: *Man Made Textiles India* No 10, 465 (1994)

[22] Krasny J.F.: *Cigarette ignition of soft furnishing, Rept.,* June 1987

[23] Birnbaum L.S. a Staskal D.F.: *Environmental Health Perspectives*, January 2004 p.9.

[24] Zubkova, N.S.: *Fibre Chem*. **29,** 126 (1997)

[25] Girand S. a kol.: *Polymer Degradation and Stability* 77, 285 (2002)
[26] Horacek H., Grabener R.: *Polymer Degradation and Stability* **54**, 205 (1996)
[27] Wang J. a kol.: *Polymer Degradation and Stability* **43**, 93 (1993)
[28] Gordon P.G. a Stephens L.J.: *J. Soc. Dyers Col.* **90,** 239 (1974)
[29] Kandela B.K., Horrocks A.R.: *Text. Res. J.* **69**, 374 (1999)
[30] Wang, X.O. a kol.: *J.Appl. Polym.Sci* **83**, 990 (2002).
[31] Anonym: *Technical Textiles Int*. No 6, 27 (2001).
[32] McGee R.L. a Colier J.R.: *Polym. Engn. Sci.* **26**, 239 (1986)
[33] Rong Ch. J., a kol. : J. Appl. Polym. Sci. **63**, 1733 (1197)
[34] Hopp B. a kol.: *Appl. Surface Sci.* **1-15**, 7527 (2001)
[35] Fourné F.: *Synthetic Fibers*, Hanser, Munich 1999
[36] Hearle J.W.S. Ed. : *High performance fibres*, Woodhead Publl. Cambridge 2001
[37] Money J.: Potential for fiber derived from naphtalene dicarboxylate, *J. Ind. Textiles*, **7,** 25 (1995)
[38] Toyobo co: PBO Fiber Zylon, *Technical Information*, 2001
[39] Bourbigot, S. a kol.: *Polymer. Int*. **50**, 157 (2001)
[40] Duquesne S. , Magniez C., Camino G. (Eds.): *Multifunctional Barriers for Flexible Structure - Textile, Leather and Paper*, Springer, Berlin 2007
[41] Patra P. K., a kol.: „*Nano Engineered Fire Resistant Composite Fibers*“, *NTC Annual report* No M02-MD08, October 2002 and June 2005
[42] Myers R. E. a kol.: *J. Fire Sci*. **3,** 432-449, (1985)
[43] Le Bras M., a kol.: *Fire retardancy of polymers*, Royal Society of chemistry, Cambridge 2005
[44] Hull T. R., Baljinder K. K. Eds.: *Fire Retardancy of Polymers-New Strategies and Mechanisms*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009
[45] Mai Y.V.,Yhong Y. Z.: *Polymer nanocomposites*, Woodhead, Cambridge 2006
[46] Mouritz A.P., Gibbon A.G.: *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, Berlin 2006
[47] Zhang S., Horrocks A. R.: A review of flame retardant polypropylene fibers, *Prog. Polym. Sci.* **28,** 1517–1538 (2003)
[48] Wang D., Wilkie C.A.: In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites, *Polymer Degradation & Stability* **80**, 171-182 (2003)
[49] Pinnavaia, T.J., Beall, G.W., Eds.: *Polymer–Clay Nanocomposites*, Wiley, Chichester, 2000.
[50] Morgan A. B., Wilkie C. A.: *Flame retardant polymer nanocomposites*, John Wiley, Hoboken 2007
[51] Ho D.L.; Glinka C.J.: *Chem. Mater.* **15,** 1309–1312 (2003)
[52] Devaux, E.; Rochery, M.; Bourbigot, S.: Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics, *Fire Mater.* **26**, 149–154, (2002)
[53] Kashiwagi, T. a kol.: Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration, *Polymer* **46**, 471–481 (2005)

[54] Samyn F. a kol.: Characterization of the dispersion in polymer flame retarded nanocomposites, *European Polymer Journal* **44** 1631–1641, (2008)
[55] Bourbigot S., Devaux E., Flambard X.: Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability* **75**, 397–402 (2002)
[56] Lyon R.E.: Fire-safe aircraft cabin materials, in *Fire & Polymers*, ACS Symposium Series No. 599, American Chemical Society, Washington DC, 1995, str. 618-638.
[57] Day M., Cooney J.D. a Wiles D.M.: The thermal degradation of PEEK as monitored by pyrolysis-GC/MS and TG/MS. *J. Anal. & Applied Pyrolysis,*; **18**, 163-173. (1990)
[58] Day M. a Budgell D.R.: Kinetics of the thermal degradation of poly(phenlyene sulfide). *Thermochemica Acta,*; **203**:465-474 (1992)
[59] Ijima S.: Nature **354**, 53 (1991)
[60] Hull T. R., Baljinder K. K. Eds.: *Fire Retardancy of Polymers-New Strategies and Mechanisms*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009
[61] Patra P. K., a kol. : Nano Engineered Fire Resistant Composite Fibers, *NTC Annual report* No M02-MD08, October 2002 and June 2005
[62] Morgan A. B., Wilkie C. A.: *Flame retardant polymer nanocomposites*, John Wiley, Hoboken 2007
[63] Mittal V. Ed. : *Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposites*, Cambridge University Press, Cambridge 2011
[64] Morgan A. B., Wilkie C. A. Eds. : *Non halogenated flame retardant handbook,* John Wiley, Hoboken 2014
[65] Morgan A. B., Wilkie C. A. Eds. : *Non halogenated flame retardant handbook,* John Wiley, Hoboken 2014
[66] Morgan A. B., Wilkie C. A. Nelson G.L. Eds. : *Fire and polymers- Advances in flame retardant chemismy and science* ACS, Washington 2012
[67] Alongl J. Horrock A.R. : *Update on flame retardant textiles- state of art,*, RAPRA Smithers, Shrewbury 2013

Kapitola 6

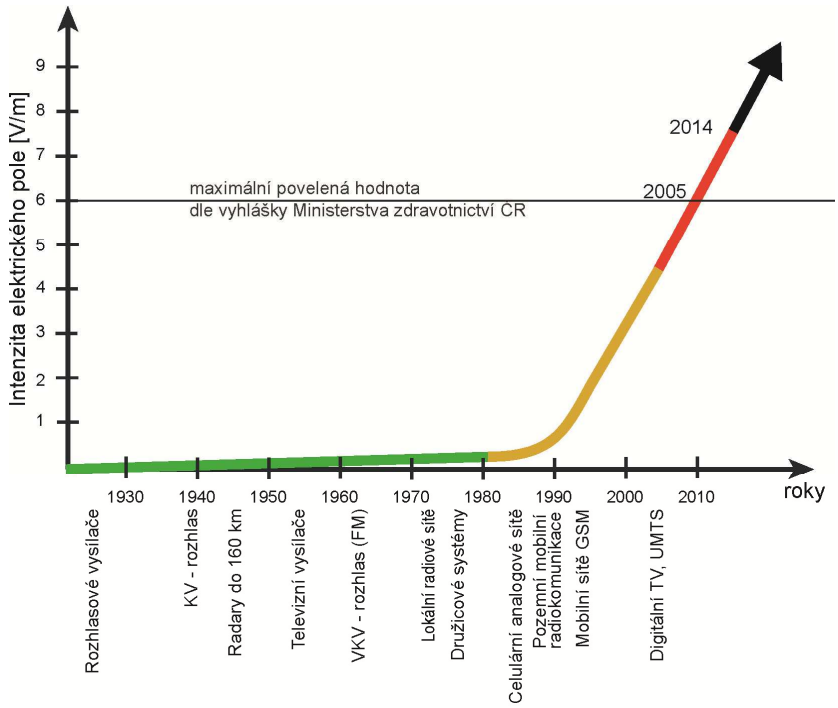
Ochranné textilie a oděvy odolné vůči elektromagnetickému záření

Veronika Šafářová
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Za elektrosmog je považováno elektromagnetické záření, jehož stále většímu přísunu jsme vystaveni v kteroukoli dobu. Přitom působení přirozených elektromagnetických polí i elektromagnetickému záření různých vlnových délek jsou vzstaveny všechny živé organismy, včetně člověka, od prvopočátku vzniku života na naší planetě. Bez zemské magnetosféry, kterou zmíněné geomagnetické pole vytváří, by život na Zemi v současné podobě nebyl vůbec možný. Tzv. „elektrosmog“ tedy představuje neionizující elektromagnetické záření, které je převážně původu nepřirozeného, generované člověkem. Toto vlnění v rozsahu 0–300 GHz, jehož značnou část tvoří záření radiofrekvenční a mikrovlnné, zaujímá relativně značnou část elektromagnetického spektra (100 kHz–300 GHz) zvaného vysokofrekvenční.

Člověk je stále častěji vystavován různým druhům elektromagnetického záření (obr. 1), ať již úmyslnému (vyšetření magnetickou rezonancí, skenovací mikrovlnné zobrazování pro diagnostické či bezpečnostní účely), anebo neúmyslnému, tj. jako průvodnímu jevu při používání elektrických přístrojů a spotřebičů (mobilní telefony, počítače, radiové a TV vysílače i přijímače, radary) [1].



Obr. 1 Zvyšující se intenzita elektrického pole v závislosti na čase

Bezdrátová komunikační technika se stala běžně používaným nástrojem na celém světě. Bezdrátová technologie je založena na použití rozsáhlé sítě antén a základových stanic. V současné době je na světě umístěno více jak 1,4 milionů základových stanic a toto číslo stále roste. Stále častěji přicházejí zprávy – některé více, jiné méně průkazné – o negativním dopadu tohoto záření na lidské zdraví a také na jeho vztahu k některým závažným nemocem. V roce 2011 vydala Světová zdravotnická organizace (WHO) na základě doporučení Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) ustanovení o zařazení radiofrekvenčního elektromagnetického záření do skupiny 2B, potenciálně karcinogenních vlivů na člověka. Opatření vychází z faktu, že na přelomu let 2009–2010 bylo ve světě registrováno téměř 5 miliard mobilních telefonů (v r. 2014 má počet „smart phones“ dosáhnout 6 miliard a u nás bude registrováno až 14 milionů aktivních SIM karet).

Jak uvádí článek doc. Vožeha [1] ochrana proti elektrosmogu je přinejmenším otázkou prevence bez ohledu na to, zda je z medicínského hlediska skutečně nezbytná. Minimálně pro rizikové skupiny obyvatel je žádoucí alespoň dílčí ochrana proti vysokofrekvenčnímu neionizujícímu elektromagnetickému záření produkovanému např. počítači, mobilními telefony, televizemi, mikrovlnnými troubami a jinými spotřebiči (tedy souhrnně proti elektromagnetickému smogu – elektrosmogu). Podle našeho názoru patří do této skupiny nejen děti a někteří muži, ale také těhotné ženy, kdy může dojít v delším časovém horizontu k chronickým potížím. Nejjednodušší ochranou je omezení tvorby elektromagnetického smogu (což se jeví v současnosti jako prakticky nerealizovatelné, i když v krajním případě možné), nebo vytvoření prostor typu Faradayových klecí bránících pronikání elektromagnetického záření (což je také prakticky neuskutečnitelné už vzhledem k tomu, že valnou část života stráví člověk mimo domov nebo uzavřené prostory). Proti elektrosmogu však lze chránit alespoň části těla, resp. některé orgány, a to pomocí speciálních textilních struktur jako součástí oděvů. Např. u pánských kalhot by zřejmě postačovala vhodná podšívka, která by chránila biologickou „mužnost“ při používání kapes jako úložného prostoru pro mobilní telefon. Čepice a jiné pokrývky hlavy mohou chránit před pronikáním elektrosmogu jen z „vnějších zdrojů“, ale neřeší vlastní používání mobilů. Poměrně jednoduché je použití speciálních zástěr chránících břicha maminek, které se často pohybují v bezprostřední blízkosti mikrovlnných trub, televizorů a dalších „domácích zdrojů“ elektrosmogu. Je tedy zřejmé, že při použití oděvních textilií jako „omezovačů“ přístupu elektrosmogu vzrůstá šance na zachování zdraví i v našem světě, kde produkce „umělých zdrojů“ vysokofrekvenčního elektromagnetického záření neuvěřitelnou rychlostí expanduje.

V této kapitole je popsána tvorba a charakterizace textilií a následně oděvů obsahujících ve své struktuře velmi jemné staplové nerezové ocelové vlákno. Bude popsána základní charakterizace textilií zahrnující testování vzorků zejména dle jejich odolnosti vzorků vůči průniku elektromagnetického záření (parametr účinnost elektromagnetického stínění). Cílem je popsat tvorbu textilních struktur vhodných pro ochranu proti elektromagnetickému smogu. Základní požadavek, který je nutno při vývoji ochranných textilií splnit je dostatečné zvýšení elektrické vodivosti. Jelikož by nové textilie měly být využitelné v oděvním průmyslu, je nutné také dbát na následující požadavky: zpracovatelnost běžnými oděvními technologiemi, uspokojivé komfortní a mechanické vlastnosti textilie, možnost údržby praním, stálost při použití.

2. Mechanismus elektromagnetického stínění

Elektromagnetické pole je tvořeno elektrickou a magnetickou složkou. Změna napětí vytváří elektrické pole, zatímco pohybující se náboj (proud) vytváří magnetické pole. Každý elektrický proud je doprovázen jak elektrickým, tak magnetickým polem.

Elektromagnetickým stínění označuje zeslabení pole rušivých signálů ve vymezené části prostoru. K elektromagnetickému stínění se používají stínící kryty. Stínící materiál působí jako bariéra vůči elektromagnetickému poli ve velmi širokém frekvenčním pásmu, které může dosahovat 50 Hz pro zdroje střídavého proudu, 100 kHz - 30 MHz pro dlouhovlnná, středně vlnná a krátkovlnná rozhlasová vysílání, 100 MHz - 500 MHz pro FM a televizní vysílače a několika GHz pro mobilní telefony a radarové zdroje.

Velikost oslabení elektromagnetického pole stíněním závisí na třech základních mechanismech [2]

$$SE = A + R + B \text{ [dB]}. \tag{1}$$

Prvním mechanismem je absorpční útlum (*A*). Tento útlum vzniká pohlcením části energie elektromagnetické vlny při jejím průchodu stínící přepážkou o tloušťce *t* vlivem tepelných ztrát. Vzdálenost, kdy je vlna utlumena na 1/*e* (*e* - Eulerovo číslo), resp. 37 % své původní hodnoty je nazývána jako hloubka vniku [2]

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \text{ [m]}, \tag{2}$$

Z uvedeného vyplývá, že pokud bude tloušťka stínící přepážky mnohem větší než hloubka vniku, amplituda vlny se výrazně redukuje při průchodu materiálem. Pro absorpční útlum platí [2]

$$A = 0.0848 t \sqrt{f \mu_r \sigma_r} \text{ [dB]}, \tag{3}$$

kde *t* je tloušťka přepážky v [m].

Druhým ze základních mechanismů je útlum odrazem (*R*). Útlum odrazem vzniká vlivem částečného odrazu energie vlny na impedančním rozhraní mezi např. vzduchem (dielektrikem) a např. pokovenou textilií a rovněž na „výstupním“ rozhraní mezi kovovou vrstvou a dielektrikem (vzduchem). Hlavní útlum odrazem elektrického pole vzniká na „vstupním“ rozhraní a pouze malá část energie vlny postoupí až k „výstupnímu“ rozhraní. Se vzrůstající vodivostí útlum odrazem roste, zatímco s klesající permeabilitou klesá. Útlum odrazem tedy nezávisí na tloušťce *t* stínící odrazivé přepážky, takže účinné elektrické stínění lze vytvořit i z tenké, avšak vysoce vodivé přepážky.

Zobecněný vztah pro útlum odrazem může být zapsán jako [2]

$$R = C + 10\log\left(\frac{\sigma_r}{\mu_r}\right)\left(\frac{1}{f^n r^m}\right) \text{ [dB]}, \tag{4}$$

kde konstanty *C*, *n* a *m* pro rovinnou vlnu, elektrické a magnetické pole jsou specifikovány v tabulce 1, r je vzdálenost zdroje od stínící přepážky [m].

Tabulka 1. Konstanty použité v rovnici (4)

Typ pole	C	n	m
Elektrické pole	322	3	2
Rovinná vlna	168	1	0
Magnetické	14.6	-1	-2

Třetí mechanismus reprezentuje útlum vlivem mnohonásobného odrazu *B*. Tento typ útlumu vzniká díky opakovaným odrazům na vstupu a výstupu stínící přepážky [2]. Výskyt mnohonásobných odrazů vyžaduje přítomnost velkého specifického povrchu (např. porézní nebo pěnové materiály) nebo mezifázových ploch (např. kompozitní materiály obsahující plnivo s velkým specifickým povrchem) ve stínícím prvku. Je-li stínění vytvořeno z dobře vodivého materiálu a jeho tloušťka *t* je podstatně větší než hloubka vniku, pak je možno vliv mnohonásobných odrazů na celkovou účinnost stínění zanedbat.

Lze shrnout, že útlum odrazem *R* je funkcí poměru elektrické vodivosti/magnetické permeability, zatímco absorpční útlum *A* je funkcí součinu elektrické vodivosti a magnetické permeability. Útlum odrazem *R* tvoří dominantní složku stínícího účinku na nízkých kmitočtech pro magnetické i nemagnetické vodivé materiály. Na vysokých kmitočtech roste absorpční útlum a vysoce převyšuje klesající útlum odrazem. Tento vzrůst na vysokých kmitočtech je přitom výraznější u magnetických materiálů s permeabilitou mnohem vyšší jak 1. Na nízkých kmitočtech, kdy hloubka vniku mnohem větší než tloušťka, příp. u velmi tenkých stínících přepážek je hodnota útlumu mnohonásobnými odrazy záporná a snižuje celkovou účinnost stínění. S rostoucím kmitočtem se velikost $B \rightarrow 0$ dB a mnohonásobné odrazy v přepážce nemají vliv na účinnost stínění. Tabulka 2 ukazuje vliv těchto faktorů u různých materiálů. Materiály jako stříbro, měď, zlato a hliník jsou vhodné pro útlum elektromagnetického pole odrazem díky jejich vysoké elektrické vodivosti, zatímco např. nikl a nerezová ocel jsou vhodnými absorbéry elektromagnetického záření díky své vysoké magnetické permeabilitě.

Z výše uvedeného je zřejmé, že nejvhodnější materiály určené pro stínění elektromagnetického pole vykazují vysokou elektrickou vodivost a vysokou magnetickou permeabilitu, a proto největší efektivity dosahují kryty založené na použití kovů. Snahou je však kovy nahradit kompozitními materiály, a to zejména kvůli jejich požadované nízké hmotnosti, mechanickým vlastnostem (flexibilita) a ceně. Použití kompozit obsahujících elektricky vodivé plnivo a nevodivou (polymerní) matrici se osvědčilo, přičemž zakomponování plniva o nízké velikosti částic je vhodnější než použití plniva s částicemi většími, a to díky skin efektu. Obecně jsou upřednostňovány vodivé částice s velikostí 1 μm a nižší. Dále je vhodné využití plniva s vysokou vodivostí (pro zajištění útlumu elektromagnetického pole odrazem a absorpcí) a vysokým poměrem délky a tloušťky (tvorba vodivých řetězců). Plnivo ve vlákenné formě je preferováno před částicemi právě díky vysokému poměru délky a šířky vlákna. Z uvedeného vyplývá vhodnost použití kovových vláken dosahujících velmi nízkých průměrů (jednotky μm), přičemž nikl nebo nerezová ocel mají oproti mědi výhodu díky své odolnosti vůči korozi či oxidaci. Tenký oxidový povlak vznikající např. na povrchu měděných vláken má totiž jen velmi nízkou vodivost a působí tak ztrátu elektricky vodivých kontaktů mezi jednotkami plniva. Efektivita stínění není závislá pouze na materiálu, ze kterého je stínící prvek vytvořen a jeho tloušťce, ale také na frekvenci zdroje elektromagnetického záření, vzdálenosti od zdroje záření ke stínícímu prvku a také na množství a tvaru různých nespojitostí přepážky. Jedná se zejména o mezery, trhliny, díry, atd. [2].

Tabulka 2. Relativní vodivost a permeabilita různých typů materiálů

Materiál	σr	μr	σr.μr	σr/μr
Stříbro	1.05	1	1.05	1.05
Měď	1	1	1	1
Zlato	0.7	1	0.7	0.7
Hliník	0.61	1	0.61	0.61
Mosaz	0.26	1	0.26	0.26
Bronz	0.18	1	0.18	0.18
Nikl	0.2	100	20	2.10^{-3}
Nerezová ocel	0.02	500	10	4.10^{-5}

3. Možnosti tvorby textilií se zvýšenou vodivostí

Některé textilní produkty se zvýšenou elektrickou vodivostí již byly vyvinuty např. v oblasti tvorby elektrovodivých drah, či odvodu elektrostatického náboje, atd. Při tvorbě vodivých textilií určených pro oděvní aplikace je ovšem nutno brát v úvahu určitá omezení. Oděvní textilie by měly být ohebné a pružné za účelem dosažení vysokého komfortu nošení. Textilie potřebují mít nízký ohybový a smykový odpor tak, aby byly snadno deformovatelné a splývavé. Čím je oděv těsnější, tím by měla být textilie pružnější. Z tohoto důvodu by použitá vlákna měla být dostatečně jemná (< 1 tex) a textile by měla mít relativně nízkou plošnou hmotnost (< 150 g/m^2), obvykle ne více jak 300 g/m^2. Tyto požadavky jsou neslučitelné s materiály a tvary, které jsou potřebné pro docílení elektrické vodivosti klasickými způsoby. Nejpoužívanější vodivé materiály jako např. kovy, uhlík a vodivé polymery mají poměrně vysokou tuhost a zároveň jsou materiály křehkými. Textilní inženýrství stále pracuje na vývoji nových textilních struktur a vytváří tak nové možnosti, jak vyrábět vodivé textilie z těchto materiálů. Mezi základní metody tvory vodivých textilií patří:

- použití **vodivých vláken**. Vodivá vlákna mohou být rozdělena do dvou základních skupin. Jedná se o přirozeně vodivá vlákna (např. kovová a uhlíková vlákna) a vlákna, která jsou speciálně zpracována pro docílení zvýšené elektrické vodivosti (povrstvení či plněn vodivými částicemi). Tato vlákna mohou být použita přímo (netkané textilie), v ostatních případech výroby textilních struktur je nutno vyrobit příze. Tyto příze mohou být tvořeny buď 100 % vodivého vlákna, nebo je možno připravit směsové příze obsahující jak vlákna nevodivá – tradiční (přírodní, syntetická atd.), tak určitý podíl vláken vodivých.

- **povrstvené textilie**. Nevodivé textilie je možno po výrobním procesu upravit nanesením vodivé vrstvy. Takovéto vodivé vrstvy mohou být tvořeny např. kovem nebo vodivými polymery. Po tomto kroku mají tyto textilie zvýšenou povrchovou vodivost při zachování mechanických vlastností substrátu. Nevýhodu může představovat nedostatečná stabilita vodivé vrstvy při mechanickém namáhání či praní.

- **rozptýlení elektricky vodivých částic** do připravené textilie. Nevodivá textilie (zejména netkaná) je používána jako substrát, do jehož struktury jsou začleněny vodivé částice, jako jsou např. saze nebo kovové částice. Tímto způsobem je dosaženo požadovaného stupně vodivosti textilie.

- **potištěné textilie**. Elektricky vodivá struktura je nanesena tiskařskými technikami (např. sítotiskem) na připravenou nevodivou textilii.

- **prošívání textilie**. Vodivá struktura je vyšita elektricky vodivými nitěmi na nevodivou textilii.

Antistatického, resp. elektricky vodivého efektu je možné docílit buď přímo na vláknech, nebo na textiliích. Pro výrobu antistatických, resp. elektricky vodivých vláken se používá čtyř základních technik:

1. tvorba bikomponentních vláken obsahujících antistatickou látku. Používají se zejména C/S typy, kdy na povrchu je polymer obsahující hydrofilní prostředky jako je polyalkylénglykol (kondensační produkty etylénoxidu, resp. propylénoxidu) nebo N-alkylpolyamidy. S růstem molekulové hmotnosti těchto prostředků roste antistatický efekt, ale klesá tepelná odolnost. Molekulová hmotnost těchto antistatických prostředků se pohybuje kolem 10 000 až 30 000. Pro zajištění dobrých antistatických vlastností má být obsah polymeru obsahujícího antistatický prostředek alespoň 25% z plochy celého příčného řezu. Problémem je, že tato vlákna nijak neomezují tvorbu a akumulaci statického náboje. Fungují dobře, pokud je v okolí textilie relativní vlhkost vzduchu alespoň 40%.
2. tvorba bikomponentních vláken s vodivou látkou. Jako vodivé materiály se používají kovové prášky (stříbro, měď, nikl), uhlíkové látky (uhlíková čerň, grafit, uhlíková vlákna), kysličníky kovů (kysličník zinečnatý, cíničitý, antimonový) a anorganické částice pokryté kysličníky kovů. Jako vhodné se jeví C/S typy, kdy je vodivé jádro chráněno vrstvou polymeru. Efekt elektrické vodivosti je však omezen. Proto se používá celé řady dalších uspořádání bikomponentních vláken, kdy se alespoň část elektricky vodivé vrstvy dostává na povrch vlákna.
3. použití vodivých vláken (uhlíková, kovová), resp. polymerem potažených vodivých vláken.
4. použití speciálních vodivých organických polymerů s konjugovanými π elektrony (polyacetylen, polyanilín, polypyrrol).
5. použití povrstvování klasických vláken vodivými polymery či kovy.

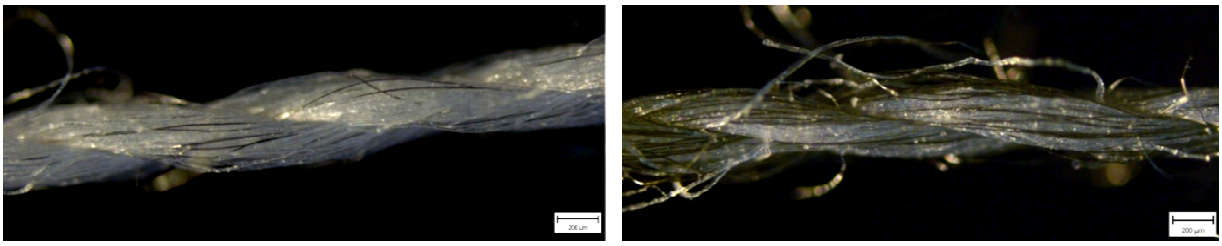
4. Nové textilní struktury, ověření elektromagnetické stínící účinnosti

S ohledem na rozbor materiálů perspektivně vhodných pro konstrukci stínících krytů byla jako nejvhodnější pro přípravu textilií se zvýšenou schopností odstínit elektromagnetické pole zvolena jako vodivá komponenta velice jemná nerezová ocelová (Inox) vlákna, která vykazují velmi uspokojivou vodivost (6,68 10^6 S/m). Ve směsi s klasickými vlákny používanými v textilním průmyslu je možno připravit příze s uspokojivým stupněm elektrické vodivosti při zachování základních vlastností kladených na materiály používané v oděvnictví (jemnost vláken, jemnost přízí, mechanické vlastnosti, užitné vlastnosti, vzhled). Nerezová ocel byla zvolena s ohledem na eliminaci problémů spojených s oxidací a korozí, které hrozí při údržbě textilií praním. Dále byla nerezová ocel zvolena také s ohledem na dostatečně vysokou elektrickou vodivost a zejména zvýšenou magnetickou permeabilitu. Tyto dva parametry jsou pro konstrukci textilií odolných vůči průchodu elektromagnetického záření stěžejní.

Za pomocí výše popsaných hybridních přízí byly připraveny odlišné textilní struktury (tkané, pletené) obsahující jak různý obsah vodivé komponenty, tak různé umístění hybridní příze.

Hybridní příze

Připraveny byly příze obsahujících ve své struktuře různé procento kovového staplového vlákna Bekinox (1 – 75 %). Směsováním klasických vláken (polypropylén - PP TREVON 2,2 dtex/ 50 mm) s vlákny kovovými (BEKINOX VS 08/050/2000 HCR, tloušťka cca 9 μm) bylo docíleno zvýšení elektrické vodivosti přízí při zachování ostatních vlastností kladených na příze používané v textilním průmyslu, popř. v oděvnictví. Pro výrobu bylo využito bavlnářského technologického postupu výroby přízí zahrnující přípravu k předení, mykání, protahování, předpřádání a dopřádání. Pramen se staplovým kovovým vláknem byl do výrobního procesu začleněn ve fázi protahování. Hybridní příze byly vytvořeny ve dvou odlišných jemnostech: (a) příze jednoduchá o jemnosti 25 tex, (b) příze dvojmo skaná o jemnosti 50 tex. Mikroskopické snímky skaných hybridních přízí jsou na obrázku 2.



(a) (b)

Obr. 2 Mikroskopické snímky dvojmo skané příze obsahující: (a) 15 %, (b) 60 % vodivé komponenty.

Hybridní textilie

Pomocí přízí popsaných v předchozí podkapitole byly připraveny čtyři skupiny textilií. První tři skupiny (celkem 18 vzorků) představují tkané textilie se stejnou strukturou (jemnost přízí osnovy i útku 50 tex, dostava osnovy 20 1/ cm, dostava útku 19 1/cm, keprová vazba).

První skupinu vzorků (W1 – W75) představují tkaniny keprové vazby tvořené 100% hybridní přízí. Pro přípravu vzorků skupiny 1 byla použita příze jemnosti 50 tex obsahující 1 – 75 % nerezového ocelového vlákna. Jednotlivé vzorky v této skupině se od sebe lišily výší obsahu vodivé komponenty ve struktuře textilie (1% - 75%).

Druhá skupina vzorků (W5-3 – W5-5) je tvořena tkaninami keprové vazby, ve kterých je hybridní příze umístěna v osnově a útku v různých roztečích a vytváří tak tzv. vodivou mřížku. Pro přípravu vzorků skupiny 2 byla použita hybridní příze jemnosti 50 tex obsahující 5 % nerezového ocelového vlákna. Jednotlivé vzorky této skupiny se od sebe odlišovaly velikostí tzv. vodivé mřížky (3x3, 4x4, 5x5 mm). Jako nevodivá matrice byla u této skupiny vzorků použita 100% bavlněná příze jemnosti 50 tex.

Tkané vzorky keprové vazby obsahující tzv. vodivou mřížku o konstantní velikosti zastupují skupinu vzorků č. 3 (W1-5 – W20-5). Jednotlivé vzorky této skupiny se od sebe liší výší obsahu vodivé komponenty v přízi tvořící mřížku (1% - 20%). Jako nevodivá matrice je i u této skupiny vzorků použita 100% bavlněná příze. Obě použité příze mají jemnost 50 tex.

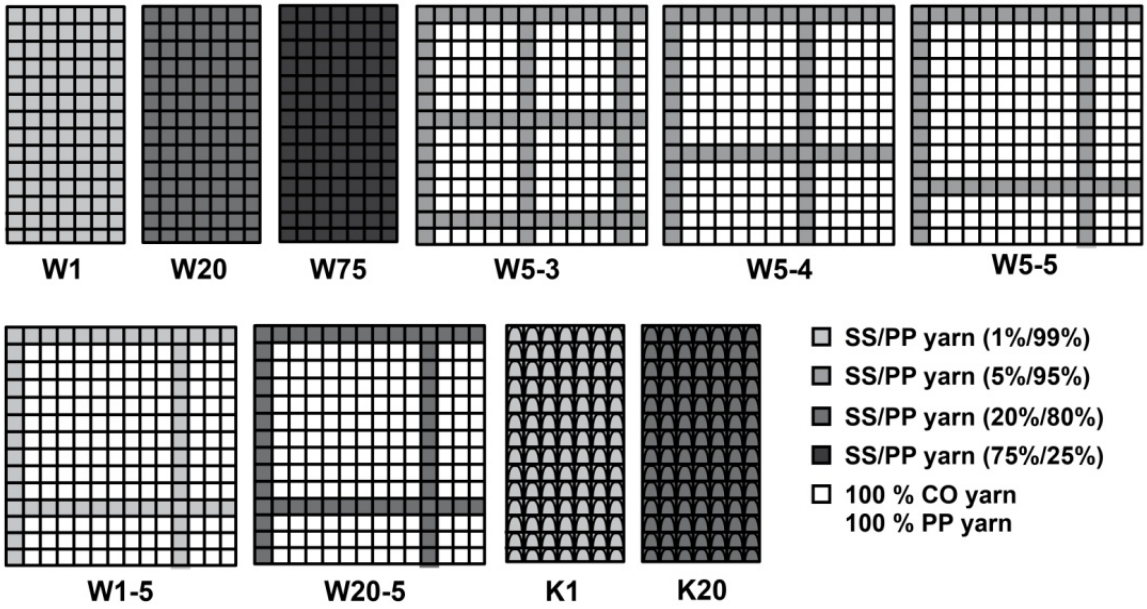
Čtvrtou skupinu vzorků tvoří vzorky hladké zátažné jednolícní pleteniny vytvořené ze 100% hybridní příze (K1 – K20).

Jednotlivé vzorky v této skupině se liší výší obsahu vodivé komponenty v přízi (1% - 20%). Byla použita příze jemnosti 25 tex. Hustota řádků a sloupků byla u všech vzorků skupiny 4 totožná - hustota sloupků 12.cm^{-1}, hustota řádků 16.cm^{-1}.
Vlastnosti vytvořených textilních struktur jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3. Vlastnosti vyvinutých textilních struktur

Vzorek	**Materiálové složení**	**Jemnost přízí v osnově/útku [tex]**	**Umístění příze**	**Vazba**	**Tloušťka [mm]**	**Plošná hmotnost [g/m^2]**
W1	1% SS/ 99% PP	25x2/ 25x2	100%	2/2 kepr	0.78	233.5
W3	3% SS/ 97% PP				0.75	225.1
W5	5% SS/ 95% PP				0.77	209.0
W10	10% SS/ 80% PP				0.75	221.0
W15	15% SS/ 75% PP				0.73	217.7
W20	20% SS/ 80% PP				0.71	208.8
W40	40% SS/ 60% PP				0.70	206.5
W60	60% SS/ 40% PP				0.63	183.0
W75	75% SS/ 25% PP				0.57	159.4
W5-3	5% SS/ 95% PP + 100 % CO	25x2/ 25x2	3x3 mm	2/2 kepr	0.66	220.0
W5-4	5% SS/ 95% PP + 100 % CO		4x4 mm		0.67	220.0
W5-5	5% SS/ 95% PP + 100 % CO		5x5 mm		0.65	220.0
W1-5	1% SS/ 99% PP + 100 % PP	25x2/ 25x2	5x5 mm	2/2 kepr	0.83	221.9
W3-5	3% SS/ 97% PP + 100 % PP				0.83	216.2
W5-5	5% SS/ 95% PP + 100 % PP				0.83	225.3
W10-5	10% SS/ 80% PP + 100 % PP				0.83	221.3
W15-5	15% SS/ 75% PP + 100 % PP				0.83	222.7
W20-5	20% SS/ 80% PP + 100 % PP				0.83	222.9
K1	1% SS/ 99% PP	25	100%	jednolícní pletenina	0.67	157.7
K3	3% SS/ 97% PP				0.66	154.3
K5	5% SS/ 95% PP				0.64	151.9
K10	10% SS/ 80% PP				0.64	153.4
K15	15% SS/ 75% PP				0.65	149.9
K20	20% SS/ 80% PP				0.64	156.2

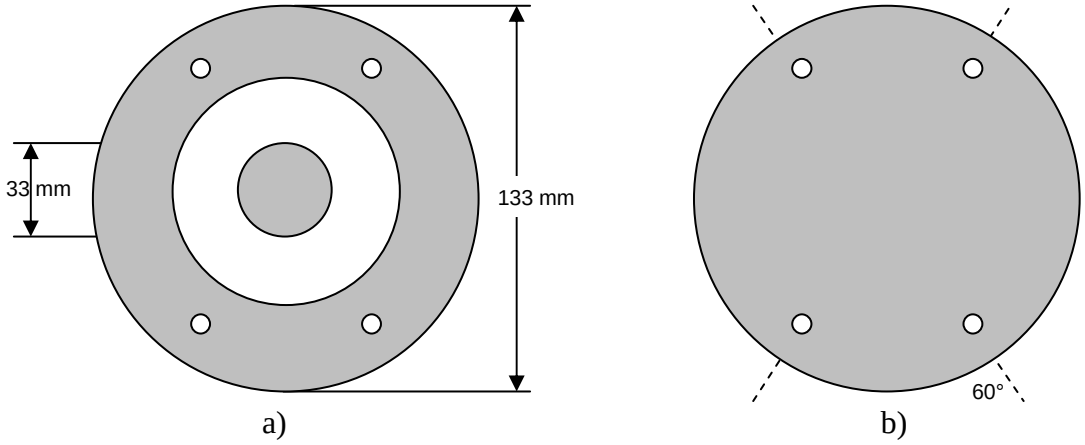
Schematické znázornění struktury vzorků je uvedeno na obr. 3.



Obr. 3 Schematický nákres struktury hybridních textilií (šedé čtverečky: hybridní příze, bílé čtverečky: 100 % bavlněná příze nebo 100 % polyesterová příze).

Hodnocení elektromagnetické stínící účinnosti

Efektivita stínění (SE) textilií byla hodnocena dle normy ASTM 4935-99, která je určená pro hodnocení plošných materiálů. Tato norma pracuje s předpokladem dopadu rovinné vlny na stínící přepážku v blízké zóně elektromagnetického pole pro frekvenci 30 MHz až 1.5 GHz. Měřící přípravek sestával z držáku vzorku koaxiálního tvaru (výrobce Electro-Metrics, Inc., model EM-2107A), jehož vstup a výstup byl připojen k obvodovému analyzátoru. Pro generování a přijímání elektromagnetického signálu byl použit obvodový analyzátor Rhode & Schwarz ZNC3. Pro kalibraci měřící soustavy se využívá referenční vzorek měřeného materiálu ve tvaru mezikruží. Měřený vzorek má tvar kruhu. Referenční a měřený vzorek musí být stejného materiálu a tloušťky. Geometrie vzorku jak referenčního, tak měřeného je zobrazena na obrázku 4. Efektivita elektromagnetického stínění byla měřena vždy minimálně na 5 odlišných místech každého vzorku textilie.



Obr. 4 Geometrické rozměry vzorku (a) referenčního, (b) měřeného.

Za účelem prostudování vlivu počtu vrstev vzorku na výslednou stínící účinnost byly připraveny tzv. sendviče sestávající z 1, 2, 3, 4 a 5 vrstev stejné hybridní struktury (vzorek W1 materiálového složení 1% SS/ 99% PP). Vytvořené vrstvené vzorky jsou označeny W1x1 – W1x5. Dále byl také studován vliv vlhkosti obsažené ve vzorku na celkovou stínící účinnost. Za tímto účelem byl vzorek W3 (materiálové složení 3% SS/ 97 %PP) postupně navlhčen až na 140 hm. %. Množství vlhkosti bylo zjišťováno tak, že byl vzorek nejprve vysušen (při teplotě 60°C) a zvážen. Rozdíl mezi hmotností navlhčeného vzorku a vzorku ultra suchého přestavuje hmotnost vody ve vzorku. Takto připravené vzorky byly označeny W3-m0 – W3-m140. Z důvodu rychlých změn vlhkosti ve vzorku v důsledku odpařování bylo v tomto případě provedeno vždy jen jedno měření stínící účinnosti každého vzorku.

Z předvedených frekvenčních závislostí efektivity elektromagnetického stínění studovaných textilních vzorků je zřejmé, že efektivita stínění je funkcí rostoucí, a to zejména ve frekvenční oblasti do 1 GHz. Z obrázků lze pozorovat, že vzorek s nejvyšším obsahem vodivé komponenty (kovového vlákna) dosahuje nejvyšší stínící účinnosti v celém frekvenčním pásmu (více jak 50 dB pro frekvenci elektromagnetického záření nad 1.5 GHz). Potvrzen byl předpoklad, že efektivita elektromagnetického stínění vzrůstá s rostoucím obsahem vodivé složky ve vzorku. Z grafického vyobrazení vyplývá (obr. 5), že nejvyšší stínící účinnosti dosahují vzorky skupiny č. 1, tedy vzorky, které jsou tvořeny 100 % hybridní příze.

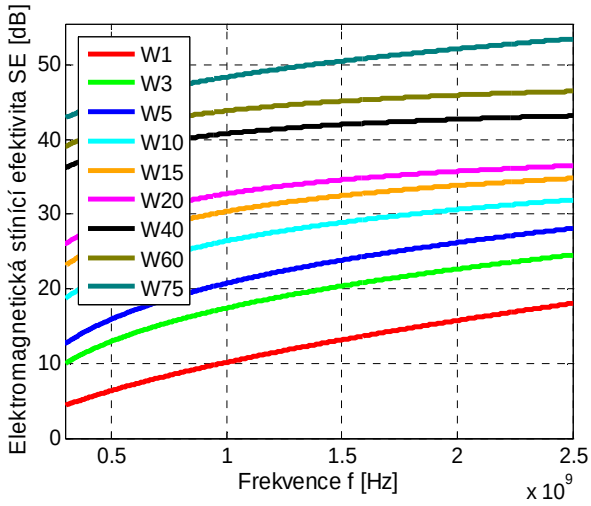
Bylo zjištěno, že uspokojivé stínící účinnosti je možno dosáhnout při použití tzv. vodivé mřížky, což výrazně snižuje výrobní náklady výrobku. Extrémně jemné nerezové ocelové vlákno obchodního označení Bekinox je až 100x dražší (při porovnání ceny v EUR/kg) než např. vlákno bavlněné. Optimalizace obsahu vodivé složky v přízi/plošné textilii je nutná nejen kvůli finanční nákladnosti použitého materiálu, ale také s ohledem na opotřebení strojního zařízení.

Bylo zjištěno, že zpracování přízí obsahujících více jak 40 % kovového vlákna způsobuje vysoké opotřebení jednotlivých kovových součástí strojů, které jsou v kontaktu se zpracovávanou přízí a mimo jiné krátkou životnost frekvenčních měničů dopřádacích strojů způsobenou migrací kovových vláken.

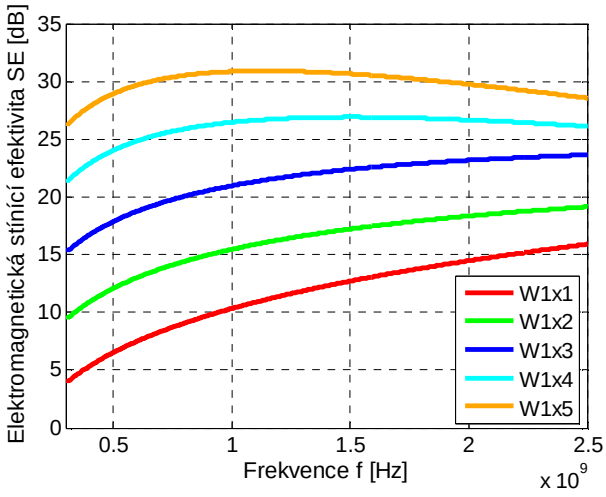
Je viditelná výrazně nižší bariérová schopnost pletenin v porovnání s tkanými vzorky. Tento jev je způsoben jednak použitím jemnější příze (tkaniny: příze 50 tex, pleteniny: příze 25 tex), dále otevřenější strukturou (vyšší porozitou) pleteniny v porovnání se studovanými tkaninami. Bylo zjištěno, že modifikací struktury pleteniny, tedy vazby lze dosáhnout vyšší stínící schopnosti textilního materiálu.

Z provedených měření je zřejmé, že se zvyšujícím se obsahem vodivé komponenty v textilii se zvyšuje elektrická vodivost vzorků a vzrůstá odolnost vůči elektromagnetickému smogu. Textilie obsahující 20% vodivé komponenty dosahuje efektivity elektromagnetického stínění 36 dB, což překračuje specifické požadavky na textilie odolné vůči elektromagnetickému stínění pro obecné použití [3].

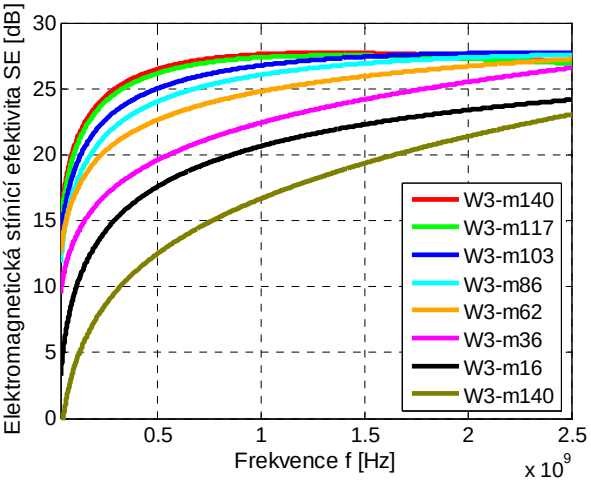
Byla vytvořena také sada pletených struktur tvořených přízemi obsahující staplová kovová vlákna. Použité příze (T = 25 tex) složení PP/staplové vlákno Bekinox se lišily procentuálním zastoupením vodivé komponenty ve své struktuře. Parametry pletenin jsou následující: zátažné, jednolícní, hladké, plošná hmotnost cca 160 g/m^2.



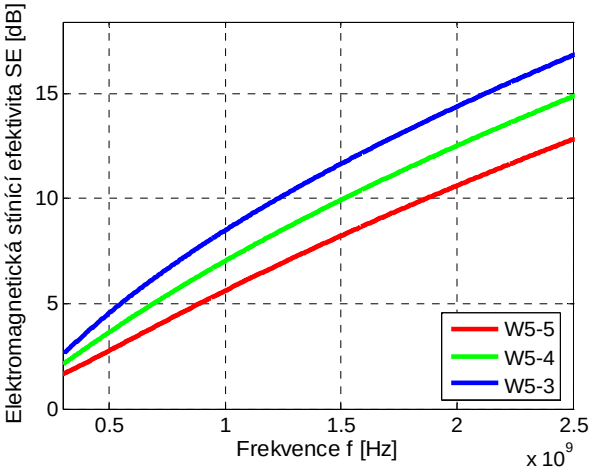
(a)



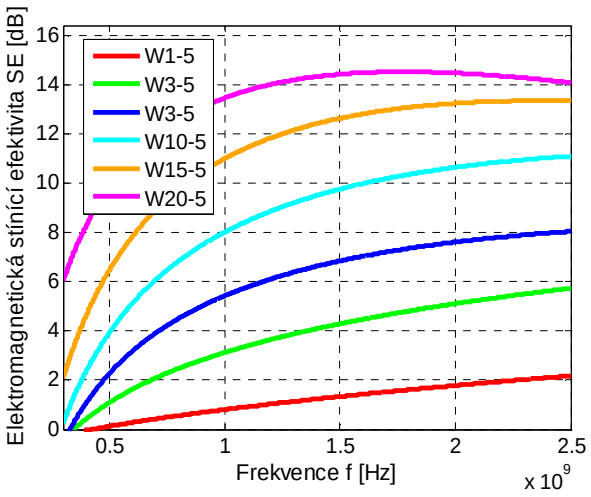
(b)



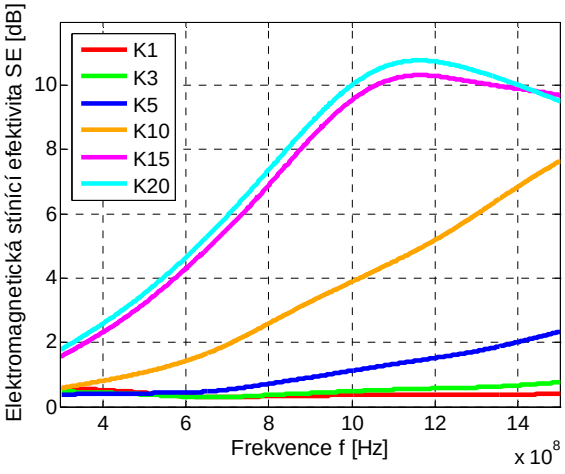
(c)



(d)



(e)



(f)

Obr. 5 Závislost elektromagnetické stínící účinnosti na frekvenci pro (a) tkané vzorky tvořené 100 % hybridní příze, (b) vrstvené tkané vzorky, (c) tkané vzorky s různým obsahem vodivé komponenty, (d) tkané vzorky obsahující tzv. vodivou mřížku – konstantní obsah kovového vlákna, různé rozměry, (e) tkané vzorky obsahující tzv. vodivou mřížku – různý obsah kovového vlákna, konstantní rozměry, (f) pletené vzorky obsahující 100 % hybridní příze

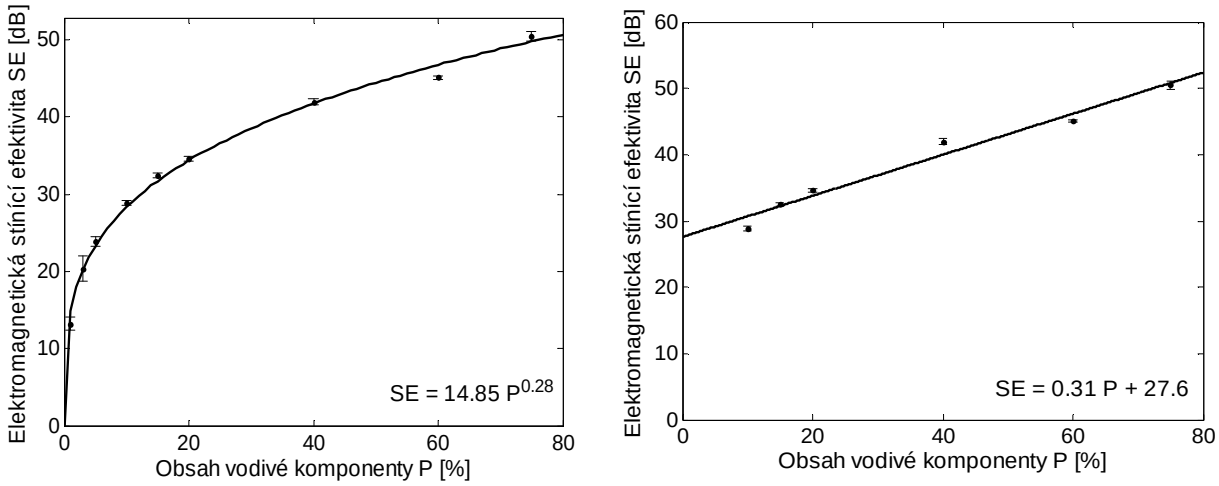
Tyto textilní struktury byly studovány jak z hlediska elektrických vlastností, tak z hlediska odolnosti vůči elektromagnetickému smogu. Pletenina obsahující 20% vodivé komponenty dosahuje efektivity elmag. stínění více jak 10 dB, což odpovídá odstínění cca 90 % dopadajícího elektromagnetického záření a tedy splňuje požadavky na textilie odolné vůči elektromagnetickému stínění pro obecné použití.
Byly vytvořeny textilie s dostatečnou odolností vůči elektromagnetickému smogu zachovávající si základní vlastnosti textilií, jako např. splývavost a zpracovatelnost. Je zřejmé, že vytvořené tkané struktury dosahují vyšší efektivity stínění v porovnání s pletenými strukturami, což je způsobeno použitím jemnější hybridní příze v pleteninách, nižší plošnou hmotností pletenin v porovnání s tkanými strukturami a celkově otevřenější strukturou pletenin, která dovoluje průnik elektromagnetické vlny. Bylo zjištěno, že odolnost vůči elektromagnetickému je možno řídit změnou obsahu a umístění vodivé komponenty a geometrií vzorku.
Z předchozího šetření je zřejmé, že obsah vodivé komponenty ve vzorku má výrazný vliv na výslednou stínící schopnost textilní struktury. V následující kapitole budou prostudovány jednotlivé proměnné, které mohou mít významný vliv na celkovou stínící účinnost vzorku. Získané regresní modely je možno využít pro predikci a následnou optimalizaci obsahu vodivé komponenty za účelem získání výrobku s dostatečnou stínící účinností. Optimalizace obsahu vodivé složky v přízi/ plošné textilii je nutná nejen kvůli finanční nákladnosti použitého materiálu, ale také s ohledem na opotřebení strojního zařízení při zpracování materiálu obsahující příměs kovového vlákna.
Žádoucí výše elektromagnetické stínící účinnosti je odvislá zejména od účelu použití výrobku. Rozlišovat je nutno výrobky pro profesionální využití, kde se předpokládá vyšší výkonová hustota zdroje elektromagnetického záření a delší čas expozice. Na výrobky pro tento typ využití jsou kladeny vyšší nároky, průměrná ochrana předpokládá stínící účinnost výrobku 30 - 40 dB (odpovídající útlumu elektromagnetické vlny o 99.9 - 99.99 %). Požadovaná stínící účinnost na oděvy pro obecné použití (oděvy pro každodenní nošení) splňující průměrný stupeň ochrany se pohybuje v oblasti 7 až 10 dB (tj. útlum elektromagnetické vlny o 80 - 90 %) [4].

Vliv obsahu vodivé komponenty

Závislost efektivity elektromagnetického záření pro frekvenci 1.5 GHz (frekvence blízká pracovní frekvenci mobilních telefonů) na obsahu vodivé komponenty (P) vzorků skupiny č. 1 je zobrazena na obr. 6(a). Tkanina bez obsahu vodivé komponenty vykazuje nulovou schopnost stínit elektromagnetické záření. Již při zvýšení obsahu vodivé komponenty na 1 % dosahuje tkanina efektivity stínění 17 dB. Při použití 20 % kovového vlákna v hybridní přízi dosahuje vzorek stínící účinnosti až 30 dB, což překračuje požadavky na elektromagneticky stínící textilie pro obecné použití. Perkolační práh P_0 vodivé komponenty je možno pozorovat v oblasti 3-5 %. Vzrůst SE na obsahu vodivé komponenty je možno popsat pomocí mocninné funkce. Závislost efektivity stínění na P v oblasti nad P_0 může být aproximována pomocí lineární funkce, viz 6(b). Plná čára v grafu koresponduje s lineárním regresním modelem s parametry získanými metodou nejmenších čtverců. Tento regresní model může být využit pro predikci obsahu vodivé komponenty P za účelem získání výrobku s dostatečnou stínící účinností odpovídající účelu použití. Pro vzorky skupiny č. 1 platí

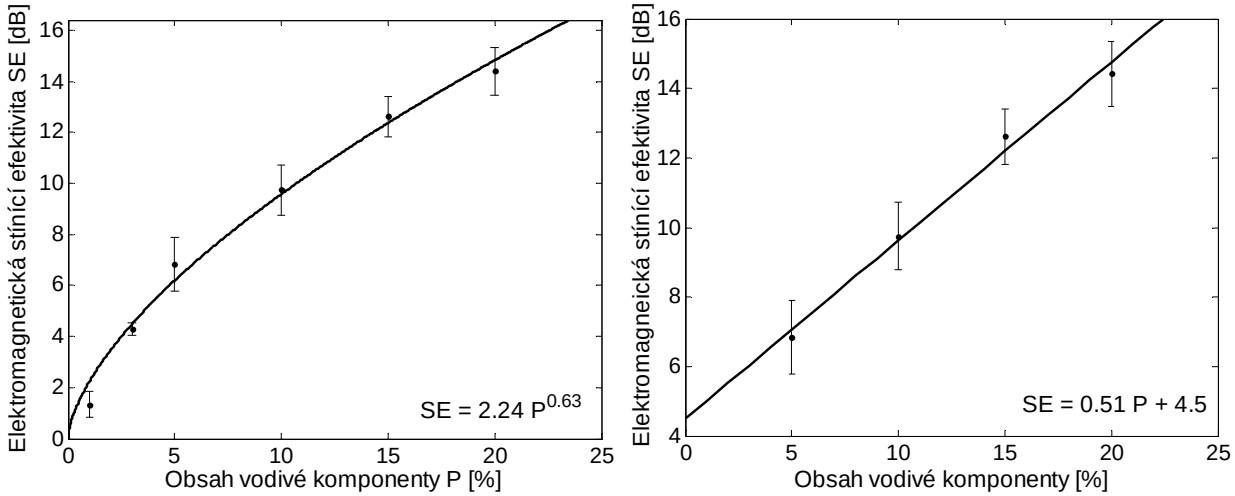
$$P = \frac{SE - 27.58}{0.31}. \tag{9}$$

Např. tkanina s elektromagnetickou stínící účinností *SE* = 35 dB může být získána použitím obsahu vodivé komponenty *P* = 24 %. Totožné chování (lineární vztah mezi obsahem vodivé komponenty a efektivitou stínění elektromagnetického pole v oblasti nad perkolačním prahem) bylo pozorováno i u skupiny vzorků obsahujících vodivou mřížku (W1-5 – W10 -5, viz obr. 7) a pro další frekvence (např. 600 MHz, 2.45 GHz).



(a) (b)

Obr. 6 Závislost efektivity stínění na obsahu kovu pro (a) vzorky W1 – W75, (b) vzorky s obsahem kovového vlákna na perkolačním prahem, tj. W10 – W75.



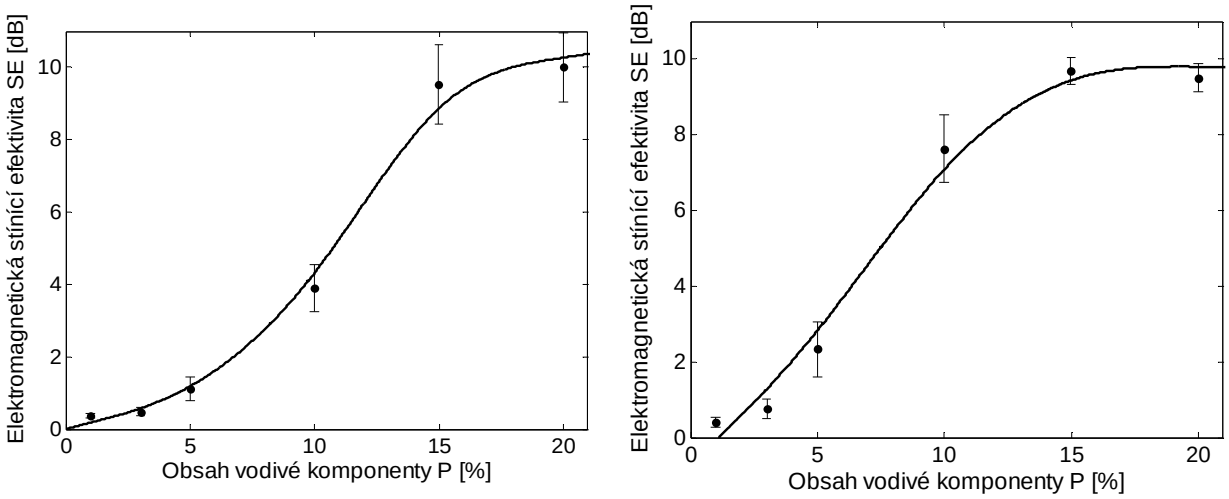
(a) (b)

Obr. 7 Závislost efektivity stínění na obsahu kovu pro (a) vzorky W1-5 – W20-5, (b) vzorky s obsahem kovového vlákna na perkolačním prahem, tj. W5-5 – W20-5.

Závislost efektivity elektromagnetického záření pro frekvenci 1 GHz na obsahu vodivé komponenty *P* vzorků skupiny č. 4, tedy pletenin, je zobrazena na obr. 8. Je viditelné, že pletenina bez obsahu vodivé komponenty vykazuje nulovou schopnost stínit elektromagnetické záření. Pletenina obsahující 1 % kovového vlákna dosahuje SE nižší než 1 dB. Při použití 20% hybridní příze pletenina vykazuje SE cca 10 dB. I u této sady vzorků lze pozorovat zvyšující se schopnost stínit elektromagnetické pole se zvyšujícím se obsahem kovového vlákna v pletenině. Závislost efektivity stínění na obsahu vodivé komponenty byla aproximována kubickou vyhlazovací spline křivkou s tolerancí 0.14. Perkolační práh se v tomto případě pohybuje okolo 10 % kovového vlákna ve vzorku.

Vliv počtu vrstev tzv. sendviče

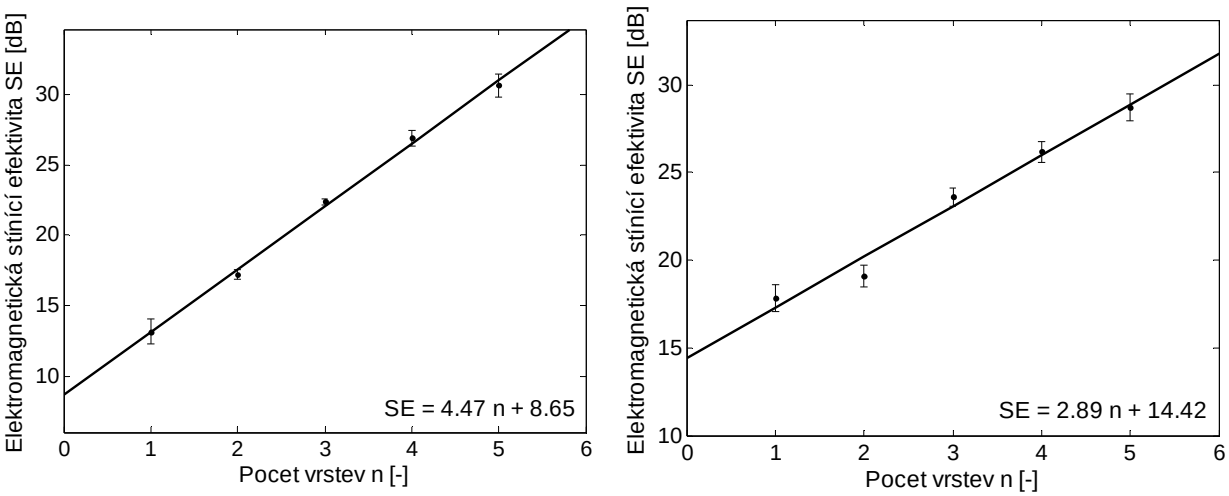
Závislost účinnosti elektromagnetického záření na počtu vrstev (*n*) tkaniny označené W1 je zobrazena na obr. 9. Je možno si povšimnout, že se zvyšujícím se počtem vrstev tzv. sendviče se zvyšuje i celková účinnosti elektromagnetického stínění, a to lineárně.



(a) (b)

Obr. 8 Závislost elektromagnetické stínící účinnosti na obsahu kovového vlákna pro pletené vzorky při frekvenci (a) 1 GHz, (b) 1.5 GHz.

Z obecných rovnic popisujících útlum elektromagnetického pole je zřejmé, že stínící účinnost jakéhokoliv materiálu je přímo úměrná jeho tloušťce (bez ohledu na další parametry). Při frekvenci 1.5 GHz dosahuje jedna vrstva vzorku W1 stínící účinnosti cca 13 dB. Při použití tří vrstev vzorku W1 získává tzv. sendvič stínící účinnost cca 22 dB, což odpovídá jedné vrstvě vzorku obsahujícího 5 % vodivé komponenty. Stínící účinnost se dále zvýší na 30 dB při použití pěti vrstev tkaniny obsahující 1 % vodivé komponenty, což odpovídá při totožné frekvenci účinnosti elektromagnetického stínění jednovrstvého vzorku obsahujícího cca 10 % kovového vlákna. Z uvedeného vyplývá, že z hlediska množství kovového vlákna je pro získání vyšší elektromagnetické stínící účinnosti výhodnější využití tzv. sendvičového systému. Tento jev je způsoben skutečností, že při překryvu jedné vrstvy druhou dojde k překrytí tzv. otvorů (pórů) ve struktuře textilie, čímž je zabráněno přímému průchodu elektromagnetické vlny materiálem.

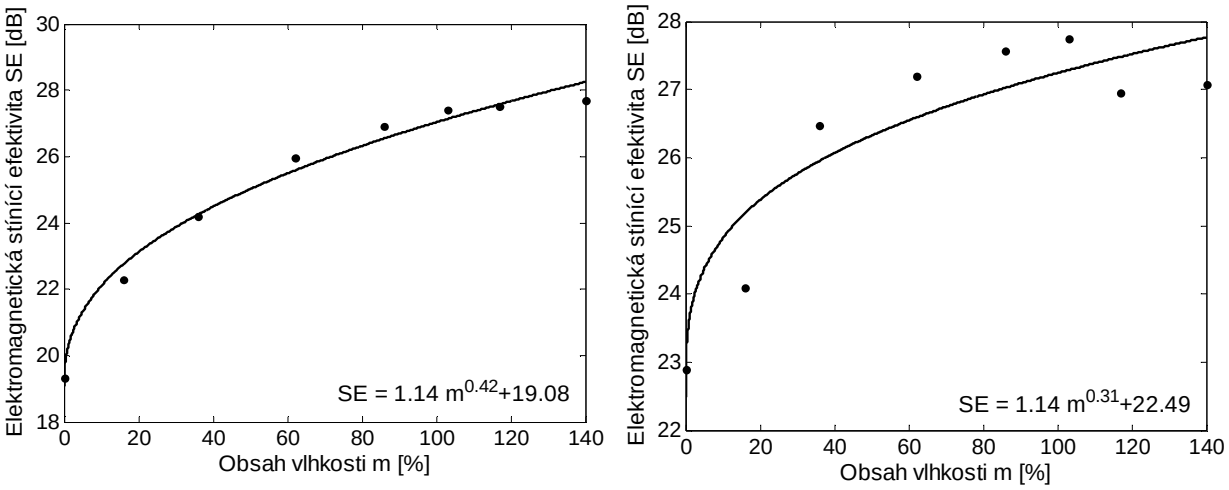


(a) (b)

Obr. 9 Závislost stínící účinnosti na počtu vrstev tzv. sendviče při frekvenci (a) 1.5 GHz, (b) 2.45 GHz.

Vliv obsahu vlhkosti ve vzorku

Očekává se, že obsah vlhkosti v materiálu bude mít také významný vliv jak na elektrické vlastnosti, tak na velikost odstínění elektromagnetického pole. Obecně lze říci, že elektrický odpor klesá (elektrická vodivost roste) s rostoucím obsahem vlhkosti v materiálu. Obrázek 10 ilustruje změnu elektromagnetické stínící efektivity se změnou obsahu vlhkosti ve vzorku (m) pro vzorek W3. Je zřejmé, že tuto závislost je možno aproximovat mocninnou funkcí. Změny stínící efektivity jsou významné zejména v oblasti 0 % < m < 80%, kde na cca každých 15 % vzrůstu vlhkosti připadá růst stínící efektivity cca o 2 dB. Po nasycení vzorku vodou (tj. cca m > 80%) se stává stínící efektivita elektromagnetického stínění téměř konstantní. Lze shrnout, že efektivita elektromagnetického stínění vzorku je silně závislá na obsahu vody, resp. vlhkosti, což je způsobeno následujícím: voda má mnohem vyšší permitivitu ($\varepsilon_{r\text{-}voda}$ = 80) než samotný materiál tvořící vzorek ($\varepsilon_{r\text{-}PP}$ ~ 3) a proto voda absorbovaná ve vzorku silně ovlivňuje výši elektromagnetické stínící účinnosti.

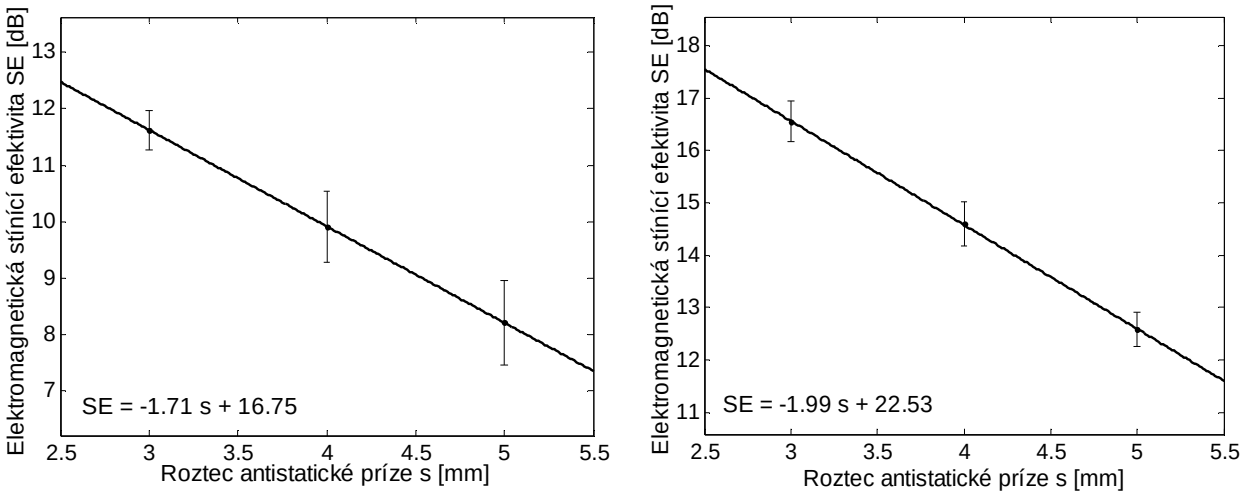


(a) (b)

Obr. 10 Závislost SE na obsahu vlhkosti ve vzorku pro frekvenci (a) 1.5 GHz, (b) 2.45 GHz.

Vliv rozteče hybridní příze

Závislost účinnosti elektromagnetického stínění na rozteči antistatické příze tvořící mřížky (*s*) je zobrazena na obr. 11. Se zvyšující se roztečí hybridní příze v osnově a útku se účinnost elektromagnetického stínění snižuje. Závislost je možno aproximovat lineární funkcí. Tento jev je možno vysvětlit tím, že čím menší bude rozteč hybridní příze v osnově a útku, tím vyšší bude obsah kovu na jednotku plochy, resp. objemu vzorku a tím vyšší bude výsledná stínící účinnosti. Tento jev potvrzuje, že obsah vodivé komponenty má významný vliv na celkovou stínící účinnost vzorku.

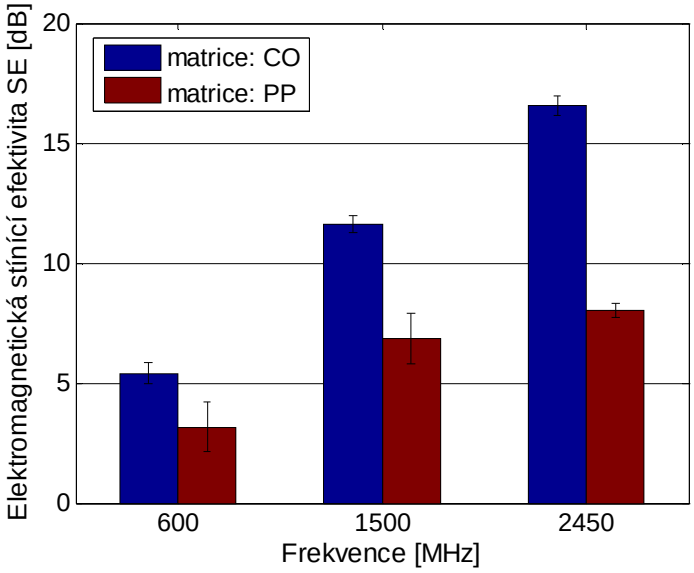


(a) (b)

Obr. 11 Závislost účinnosti elektromagnetického stínění na rozteči hybridní příze v osnově a útku při (a) 1.5 GHz, (b) 2.45 GHz.

Vliv materiálu nevodivé matrice

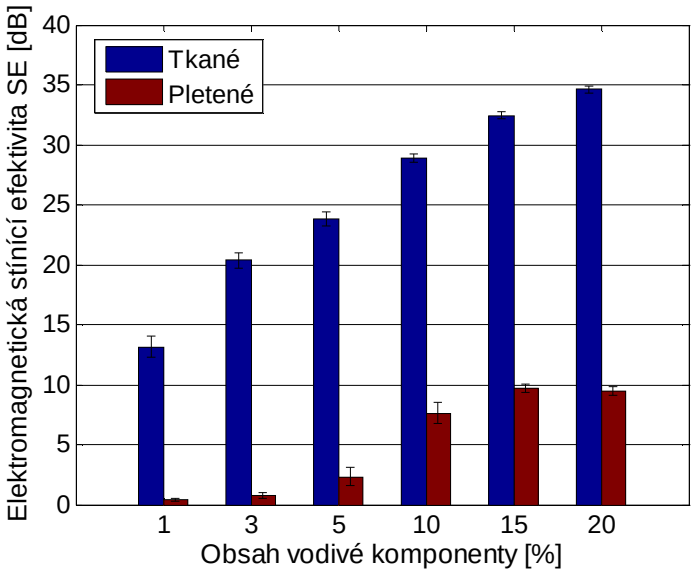
V této podkapitole budou porovnány dva vzorky se stejnou strukturou (kepr 2/2), dostavou, roztečí hybridní příze i konstantním obsahem kovového vlákna (5 %) dle jejich elektromagnetické stínící účinnosti. Vzorky (označené W5-5) se liší použitím různé nevodivé matrice z hlediska materiálu. V prvním případě je matrice tvořena 100 % bavlněnou (CO) přízí, zatímco druhý vzorek má matrici tvořenou přízí 100 % polypropylenovou (PP). Veškeré ostatní parametry vzorků jsou totožné. Výsledky ukazují (obrázek 12), že vzorek s bavlněnou matricí dosahuje vyšší stínící účinnosti pro veškeré studované frekvence než vzorek s matricí polypropylenovou. Průměrný rozdíl stínící účinnosti obou vzorků na celém frekvenčním pásmu je 5.2 dB. Tento jev může být vysvětlen následovně: polypropylen má extrémně vysokou resistivitu (R_{PP} ~ 3E+12 Ω.m při 65% RH a 20°C) ve srovnání s bavlnou (R_{CO} ~ 6E+09 Ω.m při 65% RH a 20°C). Tento efekt je podpořen také faktem, že polypropylen má velmi nízkou navlhavost (v_p = 0-0,005 % při 65% RH a 20°C) v porovnání s bavlnou (v_p = 7,6-8,6 % při 65% RH a 20°C).



Obr. 12 Porovnání SE vzorů s různým materiálem matrice (PP, CO) pro různé frekvence.

Vliv struktury

Při porovnání elektromagnetické stínící účinnosti pletených vzorků se vzorky tkanými (obr. 13) je zřejmé, že vzorky pletené dosahují při stejném obsahu vodivé komponenty výrazně nižších hodnot SE. Rozdíl činí průměrně 20 dB při frekvenci 1.5 GHz. Tento jev je způsoben otevřenější strukturou pleteniny (vyšší porozitou) a použitím jemnější příze, resp. nižší plošnou hmotností vzorku.

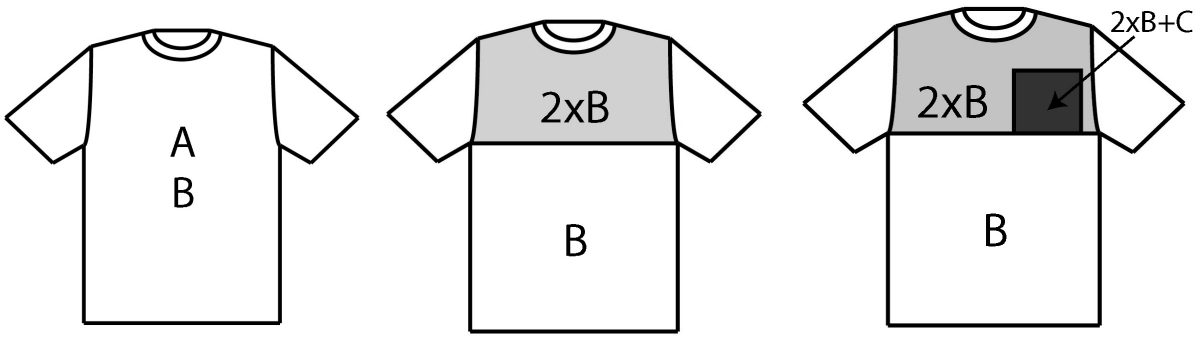


Obr. 13 Porovnání stínící účinnosti vzorků s různou strukturou (tkané versus pletené) při 1,5 GHz

5. Ochranné oděvy vůči působení elektromagnetického záření

Na základě charakterizace již vytvořených vzorků textilií odolných vůči elektromagnetickému smogu (pletené a tkané vzorky s různým obsahem a umístěním vodivé komponenty) bylo vytipováno vyhovující materiálové složení, vyhovující struktura textilie a vyhovující střihové

řešení pro tvorbu konečných produktů odolných vůči elektromagnetickému smogu. Cílem bylo zvolit textilní struktury vhodné pro tvorbu oděvu určeného pro každodenní nošení, a to jako první vrstva na těle při zachování uspokojivého komfortu nošení.
Jak uvádí Mezinárodní komise pro ochranu před neionizujícím zářením, dostačující efektivita stínění se pro obecnou ochranu před zdroji záření o nízkém výkonu pohybuje v oblasti kolem 6 - 9 dB pro frekvenční spektrum 0.8 - 2.5 GHz [4].
Z hlediska optimálního materiálového složení byl zvolen typ příze (jemnost 25 tex) obsahující 3 a 10 % kovového vlákna Bekinox ve směsi s vláknem nevodivým. Jako doplňkové nevodivé vlákno bylo zvoleno vlákno kruhové polypropylenové a za účelem zvýšení komfortu nošení bylo použito také funkční polyesterové vlákno obchodního označení Coolmax. Z hlediska vazby byly zvoleny pletené struktury, a to zejména s přihlédnutím k cíli vytvořit první vrstvu oděvu, která bude vhodná i pro sportovní využití.
Pleteniny tuto podmínku díky své nízké plošné hmotnosti, vysoké splývavosti, nízké ohybové tuhosti a vysoké pružnosti splňují. Na základě předchozích výsledků byla zvolena zátažná jednolící pletenina hladká a zátažná oboulící hladká, z hlediska střihového řešení byly vytvořeny následující prototypy oděvu, trika (obr. 14 a 15). Na obrázku 14(a) je zobrazeno triko, které je celé tvořené jednoduchou pleteninou. Tento typ trika byl vyroben ve dvou materiálových složeních, a to 90 % PP/10 % SS (dále označeno A) a 97 % Bekinox /3 % SS (dále označeno B).
Z důvodu předpokladu nižší stínící účinnosti trika obsahujícího pouze 3 % nerezového ocelového vlákna v porovnání s trikem obsahujícím 10 % kovového vlákna a z důvodu požadavku na zvýšenou ochranu citlivých částí těla byly připraveny dvě další konstrukční alternativy trika obsahujícího nižší obsah vodivé komponenty.
Jedná se o triko, jehož hrudní část je tvořena dvojitou základní pleteninou (označena šedou barvou viz obr. 14(b)), přičemž vrstvy jsou proti sobě pootočeny o 90° tak, aby bylo docíleno zvýšení bariérové schopnosti textilní struktury.



(a) (b) (c)

Obr. 14 Prototyp oděvu tvořený (a) jednoduchou pleteninou, (b) zdvojenou pleteninou v hrudní části, (c) zdvojenou pleteninou v hrudní části vč. vložení tkaniny v oblasti srdce.



Obr. 15 Vytvořené oděvy s bariérní schopností.

Tabulka 4. Parametry textilií použitých pro tvorbu oděvů

Označení textilie	Složení	Vazba	Plošná hmotnost [g.m^{-2}]	Tloušťka [mm]
A	90 % PP/ 10 % SS	jednolícní	160	0.54
B	97 % Coolmax / 3 % SS	oboulícní	200	0.69
C	99 % PP / 1 % SS	kepr 2/2	233.5	0.78

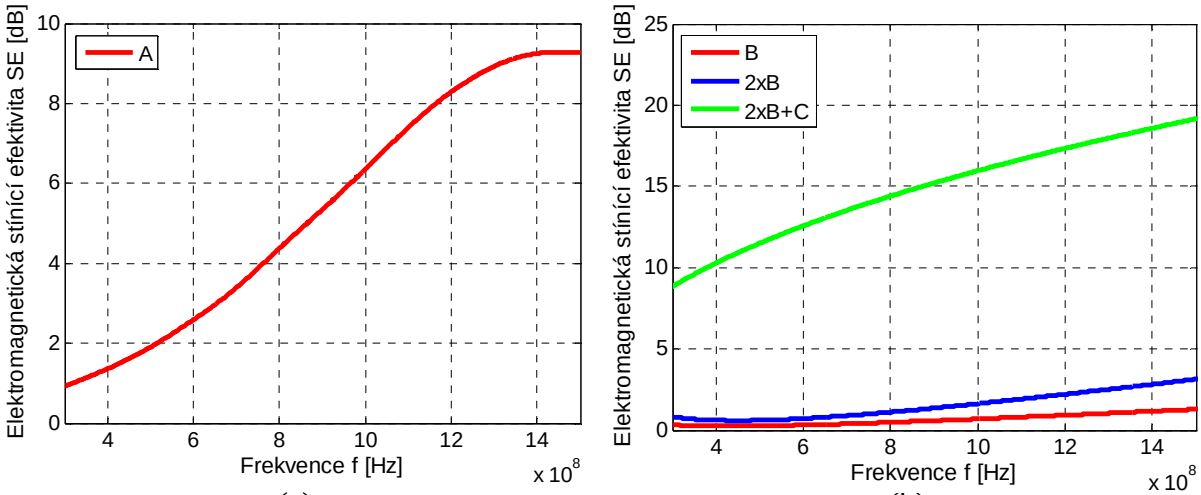
Poznámka: SS –označení pro nerezové ocelové vlákno.

Na obrázku 14(c) je zobrazen další prototyp oděvu, který má nejen zdvojenou hrudní část, v oblasti srdce je navíc dosaženo ještě vyššího odstínění elektromagnetického pole vložením tkaniny obsahující 1 % vodivé komponenty (označena tmavě šedou barvou) mezi dvě vrstvy pleteniny. Vyšší elektromagnetické stínění v oblasti srdce je použito za účelem např. ochrany kardiostimulátoru před nežádoucími účinky elektromagnetického záření. V tabulce 4 jsou uvedeny základní vlastnosti použitých pletenin pro tvorbu trik odolných vůči elektromagnetickému smogu (pletenina A a B) a tkaniny použité pro zvýšenou částečnou ochranu lidského těla v oblasti srdce (označena písmenem C).

Hodnocení elektromagnetické stínící účinnosti

Efektivita stínění elektromagnetického pole (SE) oděvů byla hodnocena dle normy ASTM 4935-99, která je určená pro hodnocení plošných materiálů. Tato norma pracuje s předpokladem dopadu rovinné vlny na stínící přepážku v blízké zóně elektromagnetického pole. Efektivita stínění vzorků byla měřena ve frekvenční oblasti 30 MHz až 1.5 GHz. Použité přístroje vč. charakteristiky rozměrů vzorků jsou popsány výše. Efektivita elektromagnetického stínění byla měřena vždy na minimálně 5 odlišných místech textilie. V případě tkaného vzorku byla získaná závislost SE na frekvenci aproximována pomocí zobecněné logaritmické funkce. Pro aproximaci závislosti efektivity stínění na frekvenci pleteného vzorku bylo využito kubického vyhlazovacího spline. Na obrázku 16(a) je zobrazena frekvenční závislost účinnosti elektromagnetického stínění na frekvenci trika tvořeného jednou vrstvou materiálu A. Totožná závislost pro prototyp trika, které je tvořeno

materiálovým složením B, zdvojenou hrudní částí (2xB) a vyztuženou oblastí trika tkaninou (2xB+C) je zobrazena na obr. 16(b).



Obr. 16 Závislost efektivity stínění elektromagnetického pole na frekvenci (a) materiálu A, (b) jednotlivých částí prototypu oděvu tvořeného materiálem B v kombinaci s materiálem C.

Byl potvrzen předpoklad, že prototyp oděvu obsahující 10 % nerezového ocelového vlákna bude obsahovat vyšší SE v celém frekvenčním pásmu (SE cca 9 dB při frekvenci 1.5 GHz) v porovnání s prototypem oděvu obsahujícím pouze 3 % vodivé komponenty (SE cca 1 dB při frekvenci 1.5 GHz). Byla ověřena také domněnka docílení vyšší stínící účinnosti zdvojením materiálu, popř. vyztužením určitých části oděvu tkaninou se zvýšenou vodivostí. Při zdvojení materiálu bylo dosažené cca dvojnásobné stínící účinnosti oproti jednovrstvému materiálu. Je nutno připomenout, že materiál je zdvojený pouze v oblasti hrudníku. Celkové komfortní vlastností oděvu nejsou výrazně znehodnoceny, citlivé partie těla (srdce) jsou však ochráněny. Nejvyšší stínící účinnosti je dosaženo u výrobku, kde je navíc mezi dvě vrstvy pleteniny umístěna tkanina se zvýšenou vodivostí – v tomto místě je dosaženo stínící účinnosti kolem 19 dB pro f = 1.5 GHz. Triko celé tvořené tkaninou by bylo nekomfortní. Vložením tkaniny omezených rozměrů je dosaženo žádoucí ochrany určité tělesné partie při zachování mechanických vlastností pleteného oděvu.

6. Závěr

Cílem práce bylo vytvořit plošné textilie a následně z těchto textilií oděvy vyznačující se zvýšenou odolností vůči elektromagnetickému záření při zachování základních vlastností kladených na textilie používané v textilním, popř. oděvním průmyslu. Záměrem bylo odstínit elektromagnetického pole ve frekvenční oblasti zhruba od 700 MHz do 2.5 GHz. Toto frekvenční pásmo zahrnuje jak komunikační systémy včetně navigačních jednotek GPS a mobilních telefonů (GSM 900, GSM 1800), tak např. frekvenci radiolokátorů, či mikrovlnných trub (2.45 GHz).

Na základě předchozího průzkumu dostupných vláken vhodných pro textilní využití byly navrženy a vytvořeny příze obsahující ve své struktuře velmi jemná nerezová ocelová vlákna v různé koncentraci. Nerezová ocel byla zvolena vzhledem ke své dostatečně vysoké elektrické vodivosti, uspokojivé životnosti, flexibilitě a především kvůli odolnosti vůči korozi

v prostředí běžného typu. Odolnost vůči korozi představuje důležitý požadavek na použitý materiál zejména z důvodu plánované údržby konečných produktů praním. Tyto hybridní příze byly studovány hlavně z hlediska jejich elektrických vlastností.
Z pomoci připravených hybridních přízí byla navržena a vytvořena rozsáhlá sada textilií (tkanin, pletenin) s různým podílem a různým umístěním vodivé komponenty. Uskutečněno bylo hodnocení textilií zejména z hlediska účinnosti elektromagnetického stínění. Studován byl vliv vodivé komponenty na obě charakteristiky, vliv počtu vrstev, vliv velikosti rozteče hybridní příze v osnově a útku, vliv struktury, vliv obsahu vlhkosti ve vzorku, vliv materiálu nevodivé matrice a studovány byly také perkolační prahy vodivé komponenty. Podařilo se nalézt struktury, které vykazují určitý stupeň ochrany před účinky elektromagnetického pole (stínící účinnost od 1 až do 50 dB při frekvenci 1.5 GHz) při zachování základních vlastností kladených na textilie používané v textilním průmyslu, popř. v oděvnictví. Byly představeny predikční vztahy, pomocí kterých lze optimalizovat množství vodivé komponenty ve vzorku pro splnění požadavku na výši elektromagnetické stínící účinnosti a konkrétního účelu použití výrobku. Dále bylo prokázáno, že elektromagnetická stínící schopnost vyvinutých vzorků hybridních textilií se aplikací pracích cyklů výrazně nemění a jako nevodivou komponentu (matrici) je možno použít téměř jakékoliv vlákno zpracovatelné textilními technikami – od klasických až po vysoce funkční vlákna.
Dalším cílem bylo vytvořit oděvy (první oděvní vrstva) pro každodenní nošení či sport při zachování uspokojivého komfortu nošení, přičemž požadavek na stínící efektivitu se pro oděvy pro obecné použití při předpokladu nižší výkonové hustoty zdroje elektromagnetického záření pohybuje v oblasti 6 - 9 dB. Na základě rozsáhlé charakterizace již vytvořených vzorků textilií odolných vůči elektromagnetickému smogu (pletené a tkané vzorky s různým obsahem a umístěním vodivé komponenty) bylo vytipováno optimální materiálové složení, vhodná struktura textilie a vyhovující střihové řešení pro tvorbu konkrétního konečného produktu. S ohledem na mechanické vlastnosti (ohybová tuhost, pružnost) byly z hlediska struktury zvoleny pro tvorbu oděvního výrobku pleteniny (jemnost příze 25 tex). Z hlediska optimálního materiálového složení byl zvolen typ příze obsahující 3 a 10 % nerezového ocelového vlákna Bekinox ve směsi s vláknem nevodivým. Jako doplňkové nevodivé bylo zvoleno vlákno kruhové polypropylenové a za účelem zvýšení komfortu nošení bylo použité také funkční polyesterové vlákno obchodního označení Coolmax. Z hlediska konstrukčního řešení byly vytvořeny tři typy trik - jednoduché, s vyšší ochranou hrudní části (zdvojení pleteniny) a s velmi vysokou ochranou srdce (mezi zdvojenou pleteninu je vložena tkanina obsahující 1 % vodivé komponenty). Veškeré části vytvořených oděvů byly hodnoceny z hlediska odolnosti vůči elektromagnetickému smogu. Dále byly oděvy hodnoceny dle subjektivního komfortu nošení.
Bylo zjištěno, že prototyp oděvu obsahující 10 % nerezového ocelového vlákna dosahuje efektivity stínění elektromagnetického pole (SE) cca 9 dB při frekvenci 1,5 GHz, zatímco prototyp oděvu s koncentrací vodivé komponenty pouze 3 % dosahuje SE cca 1 dB. Zdvojením materiálu obsahujícího 1 % nerezového ocelového vlákna a 99 % vlákna Coolmax v hrudní části (vrstvy pleteniny jsou proti sobě pootočeny o 90°) bylo docíleno zvýšení stínící účinnosti při f = 1,5 GHz na cca dvojnásobek. Nejvyšší stínící účinnosti bylo dosaženo u výrobku, kde byla navíc mezi dvě vrstvy pleteniny umístěna tkanina se zvýšenou vodivostí. V tomto místě bylo dosaženo stínící účinnosti kolem 19 dB pro f = 1,5 GHz.

Vytvořené prototypy oděvů odolných vůči elektromagnetickému smogu byly testovány také z hlediska subjektivního pocitu při nošení. Cílem šetření bylo zjistit, jak se probandi cítí v předložených trikách obsahujících jak různý obsah kovového vlákna, tak různý typ nevodivé komponenty. Z provedeného šetření lze shrnout, že celkově nejlépe dopadl vzorek obsahující nižší podíl kovového vlákna ve směsi s funkčním vláknem Coolmax, avšak mezi hodnoceními obou studovaných oděvů nebylo možno pozorovat významné rozdíly. Pro zvýšení ochrany proti elektromagnetickému smogu a přitom při zachování komfortu nošení je možno využít prototypy oděvů, které mají v určitých místech zvýšenou účinnost bránit průniku elektromagnetického záření. V místech, kde je textilie zdvojena (oblast hrudníku) je sice snížena jak prodyšnost, tak propustnost pro vodní páry, ale vzhledem k tomu, že je snížení propustností pouze místní, výrazně neovlivňuje celkovou úroveň komfortu oděvu.
Vyvinuté materiály mohou být díky svému širokému rozsahu elektrické vodivosti použity nejen za účelem odstínění elektromagnetického pole, ale také pro tvorbu oděvů antistatických, tvorbu textilních struktur obsahujících vodivé dráhy a další.

7. Literatura

[1] VOŽEH, F. Elektrosmog – co o něm dosud víme a nevíme? *Vesmír*, 93(5), 2014, pp. 2-5. ISSN: 1214-4029.
[2] OTT, H. *Electromagnetic Compatability Engineering*. Wiley, 2009.
[3] *Specified Requirements of Electromagnetic Shielding Textiles* [online]. Committee for Conformity Assessment on Acreditation and Certification of Functional and Technical Textiles. cit. 29.9.2014. URL. http://test.ttri.org.tw/certification/images/fa003E.pdf
[4] NON-IONIZING RADIATION PROTECTION ICNIRP, Guidelines for Limiting Exposure to Time-Varying Electric, Magnetic and Electromagnetic Fields (up to 300 GHz). *Health Physics*, 74(4), 1998, pp. 494 – 522.

Kapitola 7

Materiály pro knihařská plátna

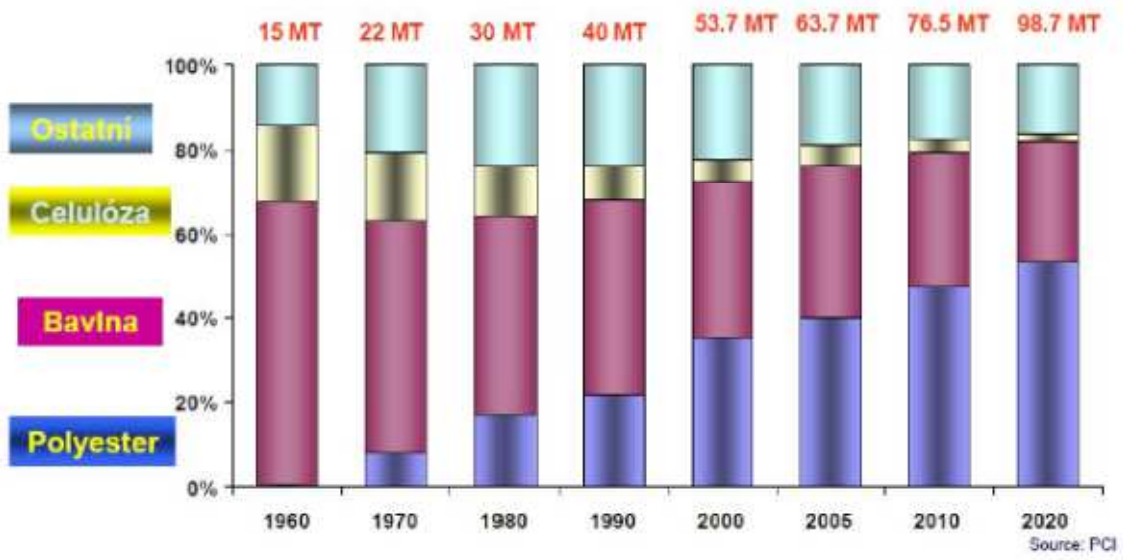
Dana Křemenáková, Jiří Militký a Rajesh Mishra
Katedra materiálového inženýrství,
Textilní fakulta, Studentská 2, Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Běžná knihařská plátna jsou tkaniny vyrobené z přírodních (bavlna, len a výjimečně přírodní hedvábí), chemických (viskóza) nebo syntetických (polyester) vláken v gramážích typicky od 140 g/m^2 do 300 g/m^2. Často jsou dodávána jako zatíraná se zátěry na bázi škrobových derivátů nebo akrylátových a jiných vodných disperzí pojiv. Pro potahování knižních desek se používají různé druhy lepidel. Standardní kombinované lepidlo se skládá z polyvinylacetátu (PVAc) a škrobu nebo karboxymetylcelulózy (CMC). Pro potřeby oprav knih je možné buď použít původní materiál, což není v řadě případů možné, nebo použít jiný (termoplastický) materiál a simulovat vzhled původního plátna např. ražením za tepla. Jako vhodný materiál pro tyto účely se jeví např. netkané textilie z polyesteru polyamidu nebo polypropylenu. V této studii je pojednáno o vlastnostech základních typů vláken vhodných pro knihařská plátna.

2. Vlákna pro knihařská plátna

V této části je přehledně pojednáno o základních typech vláken pro knihařská plátna. Jsou diskutovány především vlastnosti vláken s tím, že podrobnosti o struktuře a výrobě lze nalézt v literatuře [1, 2] a ve skriptech [4]. Výběr knihařského plátna ovlivňuje zásadně dostupnost a cena vláken. Na obr. 2.1 je uveden vývoj spotřeby základních typů vláken ve světě

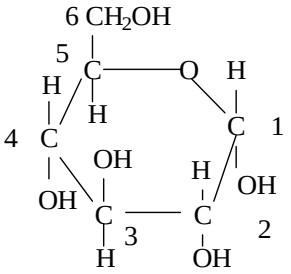


Obr. 1 Vývoj spotřeby základních typů vláken ve světě

Je patné, že výhledově stále budou nejvýznamnější vlákna polyesterová a také bavlna si zachová relativně vysoký podíl na celkové spotřebě.

2.1 Přírodní vlákna na bázi celulózy

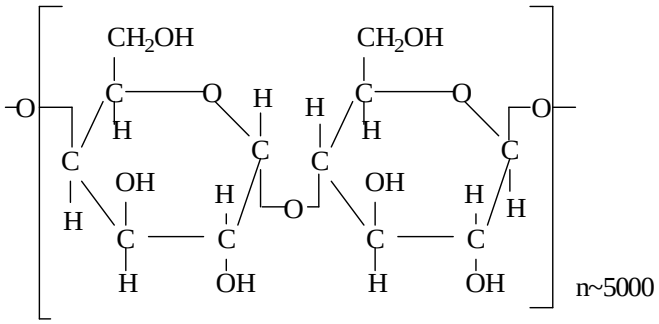
Celulóza je nejrozšířenější vysokomolekulární látkou na zemi. Chemicky jde o polyalkohol s jednou primární a dvěma sekundárními (- OH) skupinami. Základem je heterocykl



Na uhlících C2 a C3 jsou sekundární – OH a na uhlíku C6 je primární – OH skupina. Reaktivita těchto skupin je v pořadí C(6) >> C(2) > C(3). Nejvíce přístupná je hydroxylová skupina na uhlíku C(2). V hlavním řetězci jsou přítomny také éterové vazby C - O – C. Zkrácený zápis: cel - OH resp. cel - (OH)$_3$. V přírodě se celulóza vyskytuje vždy s doprovodnými látkami:

pektocelulóza: (ba, ln) celulóza s pektiny
lignocelulóza: (ramie) celulóza s ligninen
kutocelulóza: (korek) celulóza s vosky a tuky

Základní jednotkou celulózy je celobióza, resp. β - D-glukopyranóza).



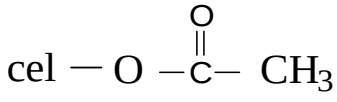
Celulóza je strukturně velmi blízká škrobu:

škrob (maltóza) — poly α - D-glukopyranóza

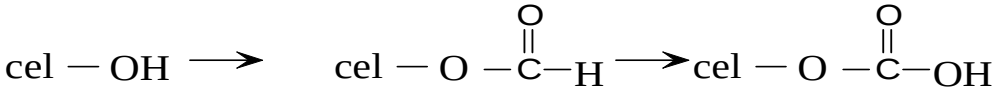
celulóza — poly β-D-glukopyranóza

Polymerační stupeň celulózy: len 36 000, ba 10 800, sulfitová celulóza 2000-3000, viskóza 460. Makromolekula celulózy je v podstatě tuhý útvar a polysacharidový celulózový řetězec je rigidní. To dokazuje i vysoká teplota zeskelnění *Tg* = 220^{o}C, která je nad teplotou termického rozkladu celulózy.

Nejvýznamnější reakcí celulózy je esterifikace a éterifikace skupin – OH. Pozitivním faktem je, že porušením mezimolekulárních sil mezi řetězci celulózy je umožněna rozpustnost derivátů v levných rozpouštědlech (např. aceton). Esterifikace a éterifikace celulózy probíhá obtížněji než u nízkomolekulárních látek a je doprovázena snížením poměrné molekulové hmotnosti. Známé estery celulózy jsou: nitrát cel - O - NO_2, který je rozpustný v éteru a acetáty



U triacetátu celuózy, který je termoplastický, jsou všechny OH skupiny esterifikované (γ hodnota = 300). U semidiacetátu jsou obsazené 2/3 OH skupin (γ hodnota = 250). Obecně odpovídá γ hodnota počtu obsazených OH skupin na 100 glukopyranózových kruhů.
Mezi reakce celulózy způsobující její "depolymerizaci" patří zejména hydrolýza, způsobená zředěnějšími kyselinami za tepla. K hydrolytickému poškození dochází vlivem netěkavých kyselin, jako jsou kyselina vinná, šťavelová, citronová. Kyselina octová, mravenčí, a chlorovodíková jsou těkavé a celulózu nepoškozují. Působením kyselin vzniká také aldehyd celulózy a roste její redukční schopnost. Varem v alkálii vzniká z aldehydu skupina - COOH.
Další nežádaná reakce celulózy je její oxidace



oxicelulózy I. Redukující II. kyselá

V alkalickém prostředí vzniká oxicelulóza typu II. a v kyselém prostředí vzniká oxicelulóza typu I. Při praktickém použití materiálů na bázi celulózy tedy třeba chránit před působením netěkavých kyselin (oxidace v alkáliích je šetrnější), dlouhodobým působením UV záření a dlouhodobý působením tepla.
Rostlinná vlákna na bázi celulózy se dělí do těchto skupin:

vlákna ze semen - **bavlna** , kapok, kokos plody.
vlákna z lodyh (stonků) - **len** , konopí, juta, ramie, kenaf, kopřiva, klejcha
vlákna z listů - sisal , manilské konopí, novozélandský len, agave, ananas, aloe, rašelina

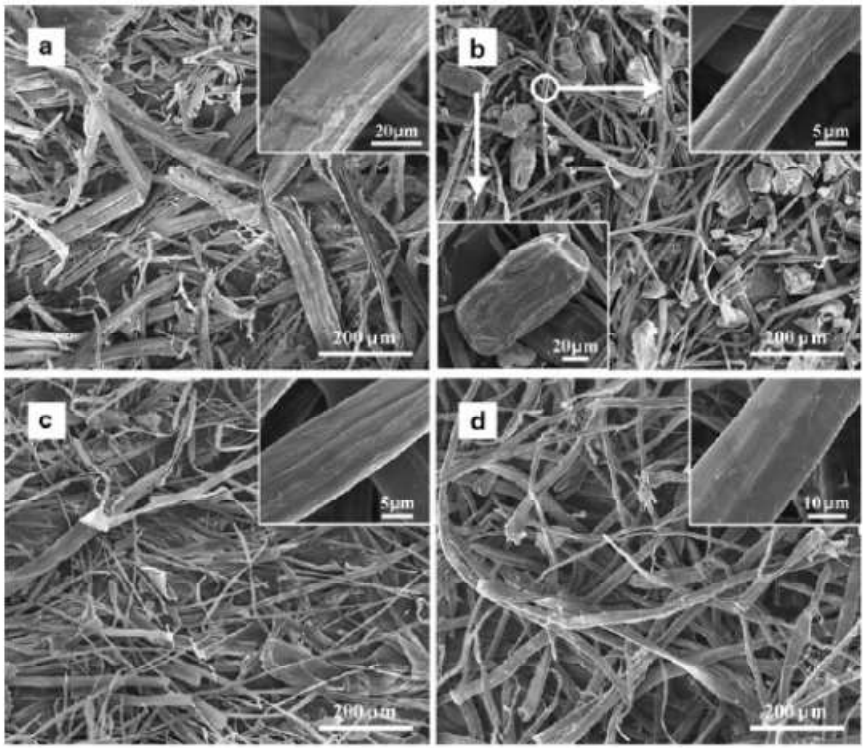
Pro knihařská plátna je používána bavlna nebo její směsi se lnem. Složení typických celulózových vláken je v tab. 1.

Tabulka 1 Složení typických celulózových vláken

Vlákno	Produkce 103 tun	celulóza	Hemicelulózy	Lignin	Pektiny
bavlna	18 450	92	6	-	< 1
juta	2850	72	13	13	
len	850	81	14	3	4
sisal	378	73	13	11	2
konopi	214	74	18	4	1
Kokos	650	43	< 1	45	4
Ramie	170	76	15	1	2
Kopřiva	-	40	28	17	8
kapok	123	13	-	-	-

Hemicelulózy jsou charakteristické nepravidelnostmi v řetězcích. Skládají se především z nízkomolekulárních řetězců složených z hexóz, pentóz a částí uronových kyselin. Jsou obvykle rozpustné ve zředěných alkáliích.
Pektíny tvoří skupinu polysacharidů s vysokým obsahem kyseliny glukuronové a odpovídsajícího metylesteru. Jsou často snadno odstranitelné např. působením alkálií za horka.
Lignin je aromatický biopolymer obsahující aromatická jádra a –OH skupiny s bodem zeskelnění kolem 90^{o}C a bodem tání kolem 170^{o}C. Lze ho odstranit pomocí chlorování, kdy vznikne komplex chlorlignin, který se rozpouští ve zředěných alkáliích.
Všem rostlinným zdrojům celulózy je společné, že je lze rozložit až na fibrily, které jsou si rozměrové velmi blízké. Tyto fibrily jsou převážně krystalické s vysokou tuhostí a pevností

(viz obr. 2). Uvádí se, že jejich limitní hodnoty jsou zhruba 6 x menší než moduly a pevnosti uhlíkových nano-trubiček.



Obr. 2 Fibrily extrahované ze dřeva (a), bambusu (b), stonku pšenice (c) a lněného stonku (d) [5]

Typické pro přírodní vlákna je to, že nejsou termoplastická, takže je nelze formovat teplem. Jsou také biodegradovatelná, snadno napadnutelná plísněmi a houbami a po odstranění povrchových tuků a vosků silně hydrofilní. Bobtnají především v radiálním směru řádově v desítkách procent.

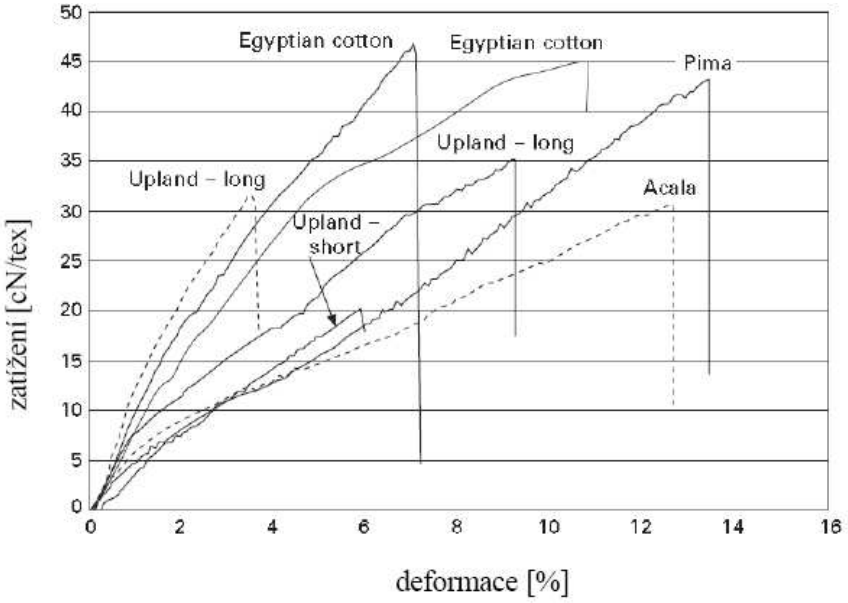
Vlastnosti bavlny

Bavlna je unikátní vlákno obsahující kolem 90 a více procent celulózy [11]. Podle podmínek růstu je část vláken zralá, tj. má plně vyvinutou sekundární stěnu, část vláken je nezralá, tj. má slabou sekundární stěnu a část vláken je mrtvá, tj. má pouze primární stěnu (viz. obr. 3)



Obr. 3 Příčné řezy různě zralých bavlněných vláken [11]

Jemnost bavlny se pohybuje v rozmezí 1-4 dtex. Pevnost za sucha je 2 – 5 cN/dtex a za mokra vzroste na 100 - 120 % pevnosti za sucha. Tažnost za sucha je 6 - 10% a za mokra vzroste na 100 - 110 % tažnosti suché. Pracovní křivka je mírně zakřivená, jak je patrné z obr. 4.

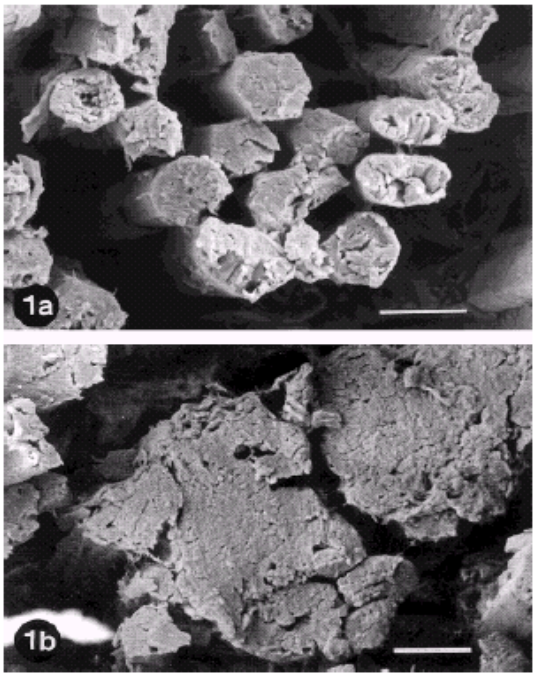


Obr. 4 Pracovní křivky různých druhů bavln

Elastické zotavení bavlny při 2 % ním protažení je 74 % a při 5 % ním protažení klesá na 45 %. Navlhavost bavlny ve standardních podmínkách (65 % RH) je 7.5 % a ve vlhké atmosféře (95 % RH) vzroste na 24 - 27 %.
Mechanické vlastnosti bavlny jsou citlivé na změnu vlhkosti (65% ± 2% vede ke změně pevnosti a tažnosti o 4%). Vlhkost způsobí porušení vodíkových můstků a následně relaxaci napětí (snadná deformovatelnost) [11].
Vliv teploty se projevuje až nad 120^{o}C. Bavlna žloutne při teplotě 120 ^{o}C po 5 hodinách. Při 150^{o}C hnědne. Při 200 – 280^{o}C dochází k dehydrataci, dekarboxylaci a pak destrukci. Dlouhodobě při 90^{o}C dochází na povrch bavlny k částečné depolymerizaci. Při prudkém sušení dochází k otevření kruhu. Důsledek je hustší vrstva na povrchu vláken – zrohovatění. Doporučená teplota žehlení bavlny je 150 ^{o}C.
Bavlna snadno a rychle hoří se zápachem hořícího papíru a zanechává jemný šedý popel, aniž vzniká kulička. Rozpouští se ve studené 80 % H_2SO_4.

Vlastnosti lnu

Len (rod: Linum usitatissimum) je nejstarší textilní rostlina. Liší se od bavlny vyšším obsahem hemicelulóz, ligninu a pektinů (viz. tab. 2.1).
Technické vlákno se skládá z 15 - 30 elementárních vláken spojených pektinem. Jeho délka je 20 - 140 cm a tloušťka: 200 - 300 μm. Elementární vlákno má délku 15 - 40 mm a tloušťku 10 - 30 μm. Elementární vlákna a svazky elementárních vláken spojené pektiny jsou na obr 5 [10].



Obr. 5 Elementární lněná vlákna (1a) a svazky vláken slepené pektiny (1b).

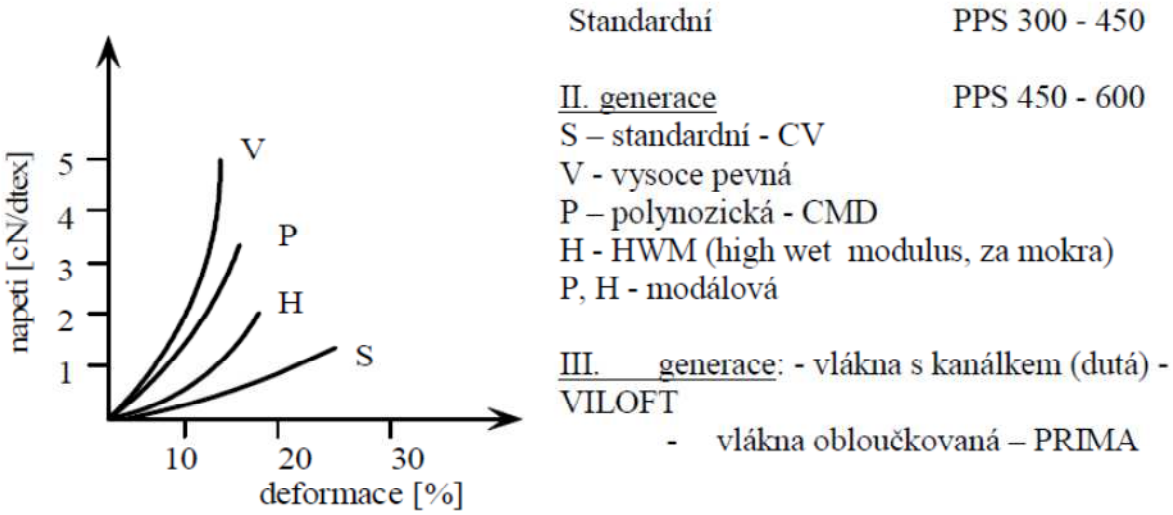
Elementární vlákna (geometricky podobné bavlně) se získávají procesem kotonizace tj. odstraněním pektinů. Kotonizovaný len se s výhodou využívá při tvorbě směsí s bavlnou. Lněná vlákna jsou relativně velmi pevná. Pevnost za sucha je 5 - 8 cN/dtex a pevnost za mokra roste na 120% pevnosti za sucha. Tažnost za sucha se pohybuje kolem 1,8 % a za mokra 2,2 %. Vlákna jsou obecně tuhá (vyšší počáteční modul) ve srovnání s bavlnou. Jsou hladká, lesklá, dle způsobu získání světle žlutá až bílá, zelenožlutá až stříbřitě zelená. Len je navlhavější než bavlna (uzanční vlhkost 12% oproti bavlně, která má 8,5%). Vůči chemikáliím a teplu se len chová podobně jako bavlna. Zajímavostí je relativně dobrá vodivost tepla (studený omak) [10].

2.2 Chemická vlákna na bázi celulózy

Jde o vlákna vytvořená uměle, ale z přírodních polymerů, resp. modifikací přírodních polymerů (pro snadnější uvedení do roztoku). U těchto vláken se již délka a tvar příčného řezu mohou záměrně měnit ve fázi jejich výroby. Také stejnoměrnost geometrických parametrů je výborná (variační koeficient nepřesáhne obyčejně 5%). Speciální tvary příčných řezů spíše ukazují na použitý postup zvlákňování než na typ vlákna. Pro knihařská plátna se používají především viskózová vlákna, která se snadno textilně zapracovávají, jsou relativně laciná a dostupná.

Viskózová vlákna

V r. 1892 objevili Cross, Bevan a Beadle (Anglie) způsob rozpouštění celulózy přes vytvoření přechodného derivátu (xantogenát). Výroba započala v r. 1904 ve firmě Courtaulds. Viskózová vlákna tvoří 80% chemických vláken z přírodních polymerů. Jsou laciná, ale jejich základní nevýhodou je ekologický neúnosný způsob výroby. Prošla dlouhým vývojem, jak o tom svědčí i dobové názvy jako buničina, buna, buničitá vlna atd. Různé generace vláken mají vylepšené vlastnosti (viz obr. 2.6) [12]



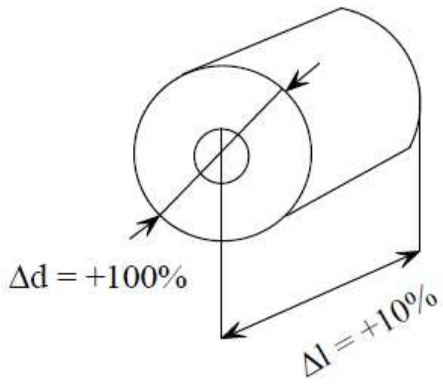
Obr. 6 Generace viskózových vláken

Tabulka 2 Vlastnosti chemických celulózových vláken

Označení	Lyocel	Polynozická	HWM	Viskóza	Mědnaté
Fibrilace*	4-6	3	1	1	2-3
Pevnost suchá [cN/dtex]	4,2	3,8	3,5	2,2	2,0
Pevnost mokrá [cN/dtex]	3,6	3,0	2,0	1,2	1,0
Retence vody ** [%]	65	55-70	75	90-100	100-120
PPS	600	500	400	300	500

* Stupeň od 1(nefibriluje) do 6 (silně fibriluje)
**Mechanicky vázaná voda odstraněna odstředěním

Typické projevy pro chemická vlákna na bázi celulózy jsou: drastický pokles pevnosti za mokra (tab. 2.3) a extrémně vysoké příčné bobtnání (obr. 7) V důsledku tohoto bobtnání dochází u přízí a tkanin k výraznému srážení, což může být omezující při přípravě knihařských pláten resp. jejich použití. Srážení je podporováno teplotou, alkalickým prostředím a dobou působení [12].



Obr. 7 Schematické znázornění bobtnání viskózových vláken ve vodě

Navlhavost viskózových vláken za standardních podmínek je 11 - 13% . Termické vlastnosti viskózových vláken jsou blízké přírodním c elulózovým vláknům (bavlně). Počátek tepelné destrukce je kolem 174 – 190oC.
Také chemické projevy viskózových vláken jsou blízké celulózových vláknům. Základní rozdíl je, že viskózová vlákna jsou citlivá na působení alkálií (neodolné v opakovaném praní v alkalickém prostředí). Viskózová vlákna jsou napadána oxidačními činidly, nejsou však poškozována chloritanovými nebo peroxidovými bělícími lázněmi [12].

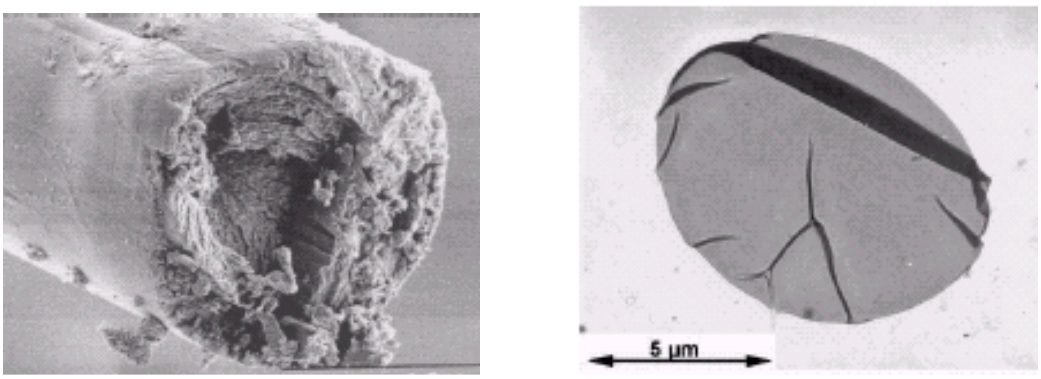
Lyocelová vlákna

Ekologicky neúnosný postup rozpouštění celulózy používaný u viskózy a vysoká toxicita CS_2 vedou k postupnému zákazu použití standardního způsobu jejich výroby. V r. 1939 publikoval Graenache možnost rozpouštění až 10% celulózy v terciálních aminooxidech. Po dvaceti letech patentoval Johnson rozpouštědlový systém na bázi N - metylmorfolin - N oxidu (NMMO). V důsledku silného dipólu **N – O** je možné fyzikální rozpouštění ve vodném roztoku. V r. 199 popsali Mc Corsely a Varga speciální postup přípravy koncentrovaných roztoků (do 23%) celulózy v NMMO [12].
Poměrně jednoduchá NMMO technologie umožnila výroby vláken z regenerované celulózy nazvaných Lyocelová. Porovnání základních charakteristik viskózových a Lyocelových vláken je v tab. 3.

Tabulka 3 Porovnání viskózových a Lyocelových vláken

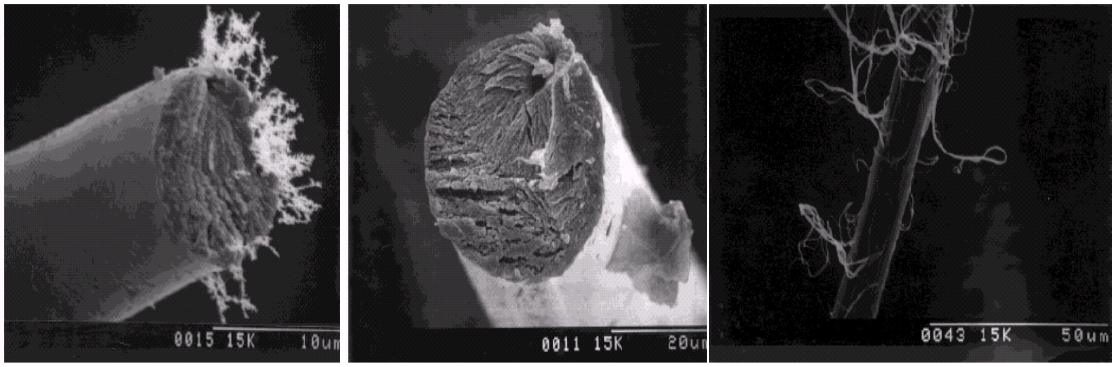
Parametr	Viskoza (běžná)	Lyocel (první generace)
Příčný řez	laločnatý	Kruhový resp. oválný
Radiální struktura	Rozdíly kora/dřeň	homogenní
Krystalinita	Nízká 27%	Vysoká 42%
Délka krystalitů	Menší 11-25 nm	Větší 15-45 nm
Šířka krystalitů	Větší 5-11 nm	Menší 3,5-5,5 nm
Orientace krystalitů	vysoká	vysoká
Orientace amorfní fáze	nižší	vysoká

Porózita Lyocelových vláken je radiálně homogenní (průměr pórů je 5-10 nm). Pouze na povrchu je malá vrstvička s vysoce orientovaného materiálu. U vláken viskózových jsou v pokožce (skin) tloušťky 1,5-2,5 μm jen malé póry velikosti 5 –25 nm. V jádře jsou velké póry velikosti 25-150 nm. Na obr. 8 je ukázán příčný řez a lomová plocha Lyocelového vlákna [12].



Obr. 8 Příčný řez a lomová plocha lyocelového vlákna

Kromě zlepšených mechanických vlastností a stability mají Lyocelová vlákna tendenci k fibrilaci za mokra (důsledek vysoké krystalinity a vysoké orientace všech fází) [12]. To je dobře patrné z obr. 9.



Obr. 9 Podélný pohled a lom Lyocelových vláken (tendence k fibrilaci)

K omezení fibrilace se dá použít jak modifikace v průběhu přípravy vláken, tak i při zušlechťování. V některých případech se naopak fibrilace zvýrazňuje např. působením enzymů a vyrábí se textilie se speciálním povrchem (peach skin).

Souhrnně lze uvést, že v porovnání s viskózovými vlákny mají Lyocelová vlákna:

- výrazně vyšší pevnost za sucha i za mokra,
- nižší tažnost za sucha i za mokra,
- vyšší počáteční modul za sucha i za mokra,
- vyšší pevnost ve smyčce a uzlu za sucha i za mokra,
- speciální omak,
- vyšší tendenci k fibrilaci za mokra.

Vlastnosti Lyocelových vláken lze v širokých mezích měnit také přídavkem různých polymerů (rozpustných v NMMO) resp. jiných aditiv.

2.3 Vybraná syntetická vlákna

Syntetická vlákna tvoří v současné době hlavní skupinu vláken používaných v textilním oboru. Již dávno nejsou náhražkou vláken přírodních, ale mají řadu vlastností, které jsou pro řadu aplikací výhodná [6]. Základním rozdílem oproti vláknům přírodním je termoplasticita, která umožňuje formování za tepla. Výhodou je, že tvar dodaný při určité teplotě formování T_f je stálý do teplot nižších ale lze ho měnit při teplotách vyšších (cca $T_f + 30^oC$). Toho lze s výhodou využít při tvorbě ražených vzorů (tlakem raznice s reliéfem vzoru nebo povrchu za tepla) na knihařských plátnech nebo simulaci povrchových efektů při opravách vazby knih. Řada vlastností syntetických vláken se dá také upravovat modifikací.

Pro knihařská plátna se vzhledem k ceně, vlastnostem a snadné dostupnosti používají především vlákna polyesterová resp. jejich směsi s bavlnou. Orientačně platí, že pokud je podíl polyesterové složky nad 50% blíží se tepelné projevy směsi spíše termoplasticitě (možná formovatelnost).

Z dalších vhodných vláken splňujících požadavky na knihařská plátna mohou být výhledově zajímavá vlákna polypropylenová, protože jejich teplota formování T_f cca 80-90^oC, je hluboko pod teplotami ohrožujícími papír.

Polyesterová vlákna

První patenty na PES podali Whinfeld, Dickson v r. 1941. V r. 1947 se vyráběl v Anglii Terylena a v USA Dacron. Jde o kondenzační produkt alifatického diolu (HO - (CH_2)n – OH, n=2,3,4) a dikyseliny (HOCC - R – COOH, kde R je obyčejně benzenové jádro) s esterovou vazbou v hlavním řetězci.

Klasická PES vlákna (polyetyléntereftalát) jsou kondenzačním produktem kyselina tereftálové a etylénglykolu. Tato vlákna mají některé nevýhody, jako jsou nízká navlhavost, sklon ke tvorbě elektrostatického náboje, obtížná barvitelnost a žmokovitost [8]. Tyto nevýhody lze částečně odstranit modifikací tj. částečnou náhradou (do 15%) kyseliny tereftálové resp. etylénglykolu [7]. Základní modifikační komponenty jsou kyselina izoftalová (8-12%), kyselina 5-sulfoizoftalová (1-2%), Polyetylénglykol C (4-6%) a kyselina adipová(9-15%).

PES vlákna se dodávají ve formě stříže s typickými jemnostmi**:** 1,3 - 1,7 - 3,3 - 4,4 - 20 dtex a délkami 32 - 57 - 80 - 100 - 110 mm resp. jako multifill s jemnostmi typicky 50 dtex (18 fibril) - 200 dtex (48 fibril). Polyesterová vlákna mají relativně nízký koeficient tření (0,174). Jejich teplota měknutí je cca 230^{o}C a teplota tání: 258^{o}C a tepelná stabilita je lepší než u polyamidů a bavlny. Mají nízkou tepelnou vodivost a specifické teplo. Vlivem zvýšené teploty a vlhkosti dochází k částečné hydrolýze (depolymeraci). Polyetyléntereftalát fotodegraduje v UV oblasti záření (vlnová délka kolem 300 nm) [8].

Mechanické vlastnosti PES vláken závisí na podmínkách jejich přípravy, obecně jsou velmi dobré. Vlákna mají vysoký modul pružnosti 1300 cN/tex (tuhý omak), pevnost je 3,8 – 7,2 cN/dtex a tažnost je 35 - 70%. PES vlákna mají poměrně rychlé zotavení [8]. Jejich navlhavost je pouze 0,3 – 0,4% . Vlákna odolávají zředěným kyselinám. Rozkládají se v koncentrované H_2SO_4. Působením alkálií dochází k hydrolýze. $Ca(OH)_2$ (hydroxid vápenatý) při 100^{o}C působí 12x rychleji než NaOH (pozor pří úpravě směsí len/PES). PES vlákna jsou rozpustnostná v nitrobenzenu (za tepla), fenolech, DMF. Mají dobrou stálost vůči kyselině fluorovodíkové. Podrží si vláknitou formu při ponoření na 1 min. do 90% kyseliny fosforečné. Tím se liší od ostatních syntetických vláken. PES vlákna jsou nerozpustná v acetonu a koncentrované kyselině mravenčí.

Mezi jejich základní výhody patří:

- dobré mechanické vlastnosti,
- odolnost vůči oděru,
- termoplasticita,
- dobrá termická odolnost (200^{o}C),
- lépe odolávají slunečnímu než polyamidy,
- rychlé schnutí a snadná údržba.

Mezi jejich základní nevýhody patří:

- vysoká žmolkovitost,
- nízká navlhavost,
- nabíjení elektrostatickou elektřinou,
- vysoká měrná hmotnost.

PES vlákna se často používají ve směsích 60/40 PES/vlna, 67/33 PES/bavlna, 75/25 PES/viskóza.

Polypropylénová vlákna

V r. 1954 popsal Natta - laboratorní přípravu isotaktického polypropylénu (PP). V r. 1960 započala průmyslová výroba PP vláken Meraklon IT (Montecatini). PP pro vlákna se vyrábějí koordinační stereospecifickou polymerací propylénu $CH_2 = CH - CH_3$ s využitím Ziegler – Nattových katalyzátorů. Výsledkem je vysoce krystalický izotaktický PP.

PP vlákna mají tyto základní vlastnosti [1, 6]:

- vysoký koeficient tření 0,24,
- pevnost se pohybu v širokých mezích 1.5 - 6 cN/dtex (vysoce pevná vlákna až 10 cN/dtex),
- tažnost 15 - 60%,
- sráživost (v horké vodě) 0 - 5%,
- dobré elektroizolační vlastnosti,
- vysoký elektrický odpor, ale menší náchylnost ke tvorbě elektrostatického náboje (nízká polárnost),
- sorpce vody při 65% RH je 0 – 0,005%,
- teplota měknutí je 149 – 154^{o}C,
- teplota tání 165 – 170^{o}C,
- nízká tepelná vodivost 0.1 - 0.3 W m^{-1} K^{-1},
- vysoké specifické teplo 83 - 86 kJ mol^{-1} K^{-1}.

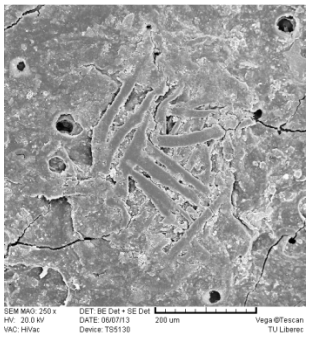
Charakteristickým je voskový omak PP vláken. Jejich teplota žehlení je max. 130^{o}C. Vlákna snadno hoří, před hořením se výrazně sráží a taví. Vlákna jsou málo odolná vůči slunečnímu záření (nutnost fotostabilizace). Odolnost PP vláken vůči chemikáliím je výborná. PP vlákna porušují jen koncentrovaná HNO_3 a horké koncentrované alkálie.
Mezi jejich základní výhody patří odolnost vůči oděru, trvanlivost, nízká měrná hmotnost a snadná formovatelnost.
Mezi jejich základní nevýhody patří nízké (pomalé) zotavení, nízká navlhavost, nízká tepelná odolnost (tepelná sráživost), nepříjemný omak (voskovitý), malá tuhost a špatná barvitelnost. Vlákna je možno barvit ve hmotě nebo modifikovat vlákna (soli Ni).
PP vlákna se používají s výhodou pro technické textilie, bytové textilie (koberce) a integrované vícevrstvé textilie.

3. Analýza vzorků knihařských pláten

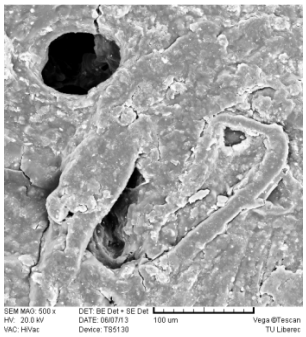
Vybrané druhy knihařských pláten byly analyzovány s ohledem na konstrukci a odolnosti vůči oděru. Byly stanoveny konstrukční parametry textilií tj. dostava osnovy *do* [cm^{-1}], dostava útku *du* [cm^{-1}], tloušťka *tl* [mm] a plošná hmotnost *Pg* [g m^{-2}].
Struktura povrchu a příčné řezy byly získány z rastrovacího elektronového mikroskopu. Počet cyklů oděru *Co* [-] do prvního porušení byl měřen na odíracím přístroji Martindale.
Výsledky jsou uvedeny v tab. 22 a obrázky z rastrovacího elektronového mikroskopu na obr. 10-14.

Tabulka 4 Porovnání vybraných knihařských pláten

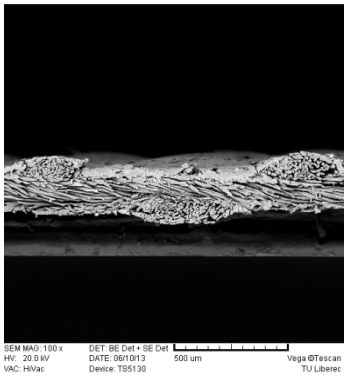
Vzorek	**složení**	***do*** **[cm^{-1}]**	***du*** **[cm^{-1}]**	***tl*** **[mm]**	***Pg*** **[g m^{-2}]**	***Co*** **[-]**
Classic 233	bavlna	19	18	0,223	156,.1	1500
Anglické plátno	bavlna/PES	14	21	0,23	160,5	4000
Grádl	viskóza	20	20	0,326	222,1	50 000
Galaxy 4580	viskóza	31	28	0,233	167,9	12 000
Aquarell 7505	bavlna/ viskóza	18	18	0,386	267,1	10 000



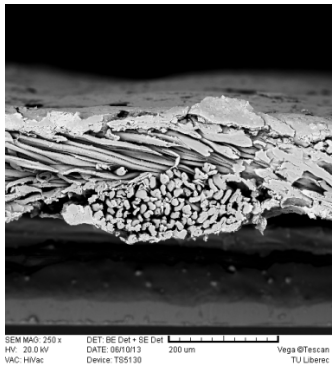
Obr.10a - líc



Obr.10b - líc detail

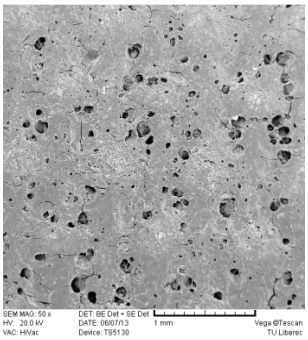


Obr.10c - řez

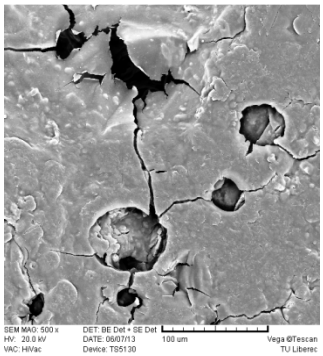


Obr.10d - řez detail

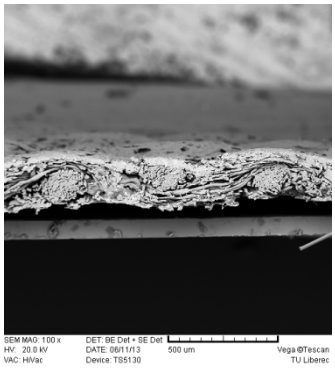
Obr. 10 Struktura povrchu a příčné řezy knihařského plátna „Classic 233“



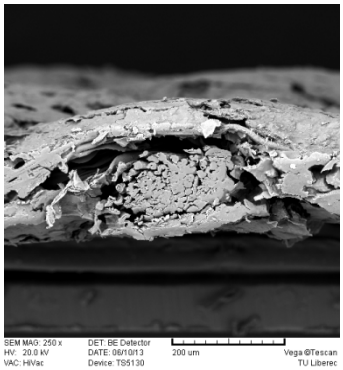
Obr.11a - líc



Obr.11b - líc detail

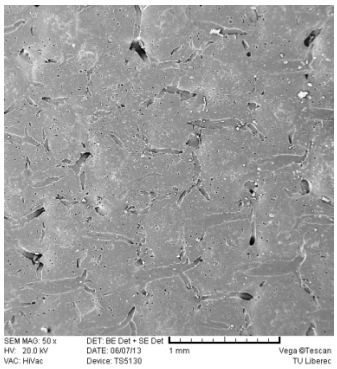


Obr.11c - řez

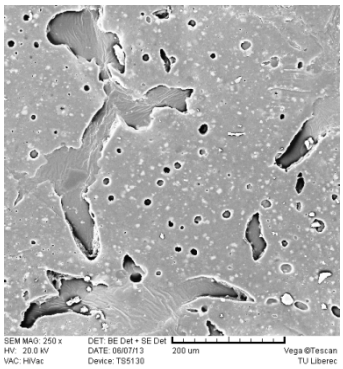


Obr.11d - řez detail

Obr. 11 Struktura povrchu a příčné řezy knihařského plátna „Anglické plátno“



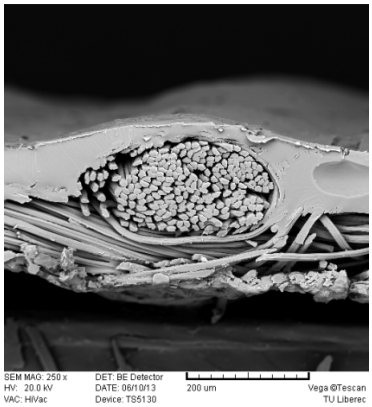
Obr.12a - líc



Obr.12b - líc detail

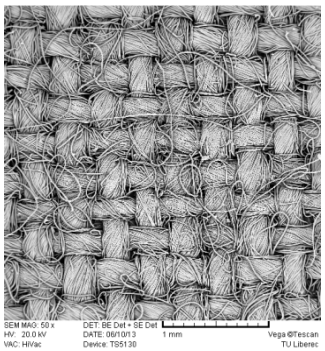


Obr.12c - řez

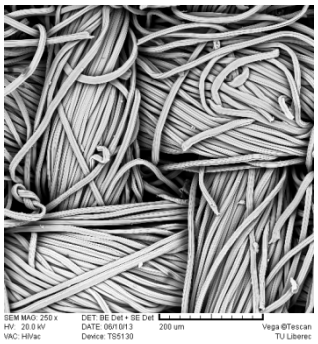


Obr.12d - řez detail

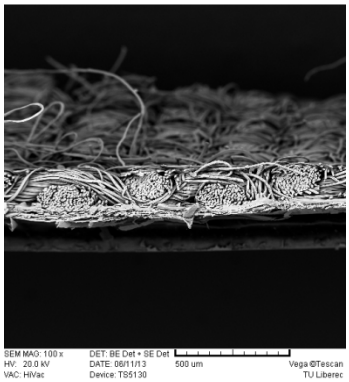
Obr. 12 Struktura povrchu a příčné řezy knihařského plátna „Grádl“



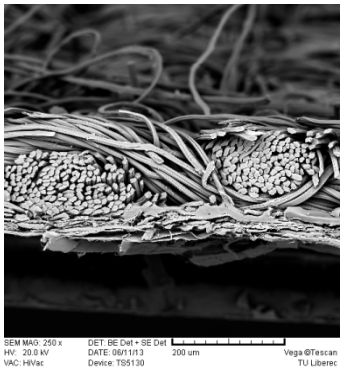
Obr.13a - líc



Obr.13b - líc detail

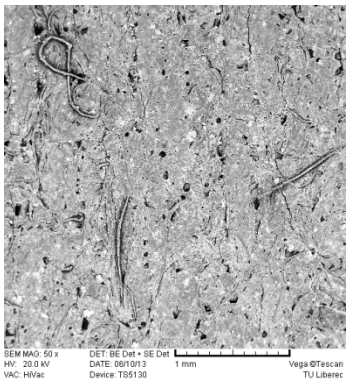


Obr.13c - řez

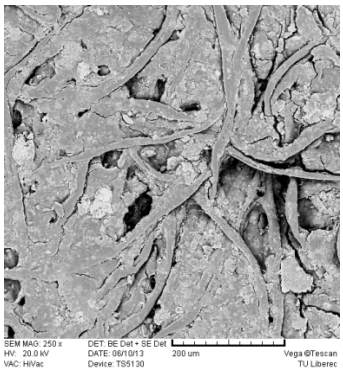


Obr.13d - řez detail

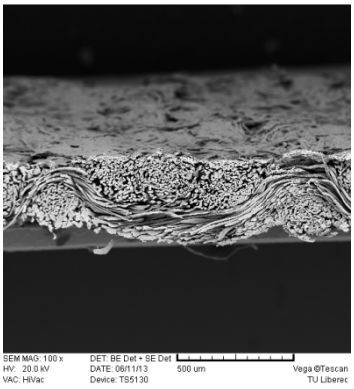
Obr. 13 Struktura povrchu a příčné řezy knihařského plátna „Galaxy 4580“



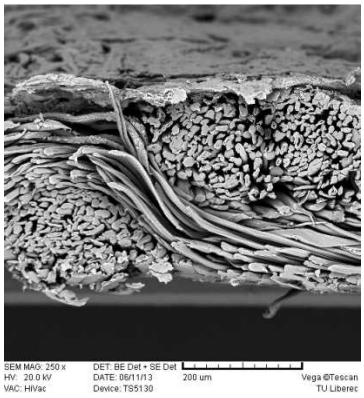
Obr.14a - líc



Obr.14b - líc detail



Obr.14c - řez



Obr.14d - řez detail

Obr. 14 Struktura povrchu a příčné řezy knihařského plátna „Aquarell 7505“

Z tab. 4 je patrné, že knihařská plátna se výrazně neliší konstrukčními parametry. Knihařská plátna s obsahem viskózových vláken mají lepší odolnost v opakovaném oděru než materiály obsahující bavlnu. Částečnou příčinou může být i různý druh a tloušťka zátěrové vrstvy jak je patrné z obr. 10-14.

4. Závěr

Z uvedeného přehledu je patrné, že pro knihařská plátna je možno použít všechna standardní vlákna. Vlastnosti knihařských pláten závisí na volbě typu zátěru resp. složení kašírovací vrstvy. Pro hydrofilní materiály vyhovují přímo vlákna celulózová a viskózová a pro hydrofobní materiály se hodí přímo vlákna polyesterová a případně polypropylénová. Místo klasických knižních pláten se používají i nejrůznějších speciální kombinované potahové materiály. Jedná se zpravidla o speciálně upravované nánosové vrstvy přímo ve hmotě plněné syntetickými vlákny (PES nebo PP vlákna), případně o papírové podložky s povrchovým nánosem vrstvy syntetického nebo přírodního materiálu. Jako pojiva se používají jak standardní akryláty, tak i jiné pryskyřice se speciálními vlastnostmi (polyuretany, polyvinylacetáty) a jako podkladový materiál se používá papír. Je možné provést náhradu klasických vláken tzv. vlákny pro kompozita (chopped), která jsou dlouhá jen několik milimetrů a jemnější než odpovídající klasická vlákna. Zde bude zřejmě výhodné použít polypropylénová vlákna určená do betonů. Jako podkladový materiál se jeví atraktivní použít netkané textilie, kde lze poměrně dobře řídit porózitu a mechanické vlastnosti.

Pro účely oprav tuhých knižních desek je možno využít výše uvedené nánosy s obsahem např. polypropylénových vláken tím, že povrchový reliéf bude ražen při zvýšených teplotách. Pro vytvoření raženého vzoru bude možné použit obrazové analýzy části původní vazby opravované knihy. Knihařská plátna jsou obvykle pokryta zátěrem nebo kašírovaná, takže použití speciálních vláken je velmi omezeno. Pokud se pro zátěr resp. kašírování použije

škrob resp. jiné přírodní materiály je výhodné přidávat do této fáze také antimikrobiální prostředky.

Poděkování: Tato práce částečně vznikla v rámci řešení grantu NAKI, DF13P01OVV004 Ministerstva kultury ČR.

4. Literatura

[1] Cook B.: Textile fibres vol I, II, The Textile Institute Press, Manchester 1986
[2] Hladík V. : Textilní vlákna, SNTL Praha 1971
[3] Chen W et. all.: Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plants using a chemical-ultrasonic process, Cellulose **18**, 433-442 (2011)
[4] Militký J.: Textilní vlákna klasická a speciální, TU Liberec 2012
[5] Lewin M. Ed.: Handbook of Fiber Chemistry, Taylor and Francis Group, Boca Raton 2007
[6] ULLMANN'S Fibers vol I, Fiber Classes, Production and Characterization, Wiley VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim 2008
[7] Militký J et, all: Modified Polyester Fibers, Elsevier 1992
[8] Militký J.: The chemistry, manufacture and tensile behavior of polyester fibers, chap.9 in book, Handbook of tensile properties of textile and technical fibers, Ed. A. Bunsell, Woodhead Publisher Cambridge, England 2009
[9] Horrocks A.R. Price D., Eds: Fire Retardant Materials, Woodhead Publ. 2001, kap.4
[10] Franck R. R.: Bast and other plant fibers, Woodhead Publ., Cambridge 2005
[11] Gordon S., Hsieh Y. Eds.: Cotton, Science and technology, Woodhead Publ., Cambridge 2007
[12] Woodings C. Ed.: Regenerated cellulose fibres, Woodhead Publ., Cambridge 2007

ČÁST - II

KONSTRUKCE TEXTILIÍ





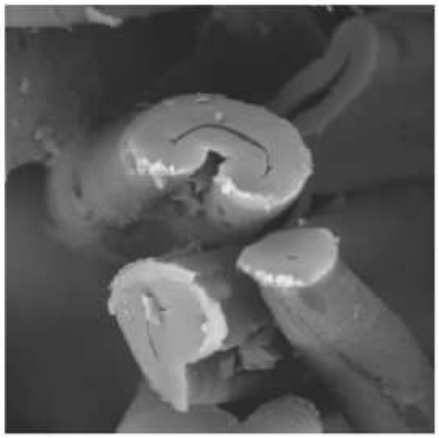
Kapitola 8

Modelování geometrických a mechanických vlastností přízí

Dana Křemenáková
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

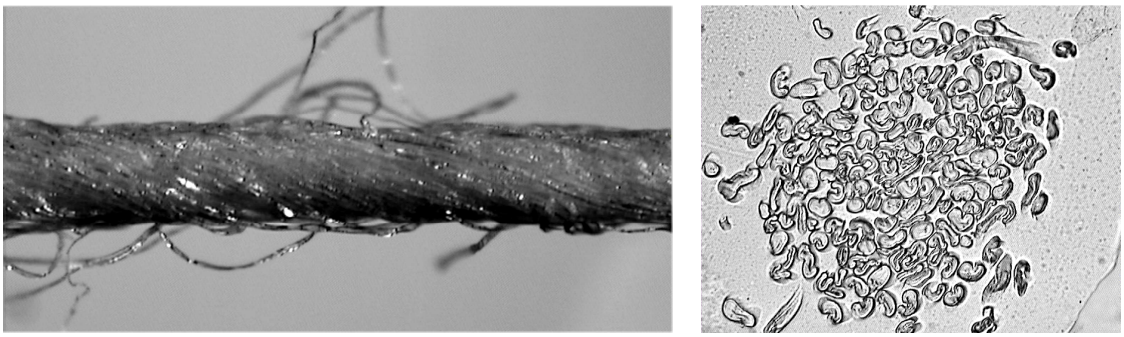
Výroba přízí je založena na tradičních osvědčených postupech a zkušenostech, které byly získány za řadu let metodou „pokusu a omylu“. Konstrukce příze ze zadaných prvků (vláken) a simulace jejích vlastností, tak jak je to známé např. u strojních součástí a stavebních konstrukcí, se zatím běžně neprovádí. Nové materiály, technologie a oblasti použití však vyžadují objektivní postupy. Cílem je nejen předpovědět vlastnosti příze, aniž by byla vyrobena, ale také optimalizovat technologii s ohledem na požadované vlastnosti. Požadované vlastnosti přízí musí být voleny s ohledem na fakt, že příze je článkem v systému „vlákno – příze – plošná textilie“. Vlastnosti přízí jsou vstupní parametry do systému plošné textilie.
Standardní konstrukční materiály (např. kovy, plasty, dřevo, atd.) mají snadno definovatelné rozměry jako je např. průměr nosníku, délka tyče, apod.



Obr. 1 Vlákna bavlny

Textilní materiály se vyznačují velkou variabilitou a nestabilitou geometrických charakteristik, takže se výsledky liší dle podmínek měření, a proto je nutné zavádět smluvní hodnoty. Na obr. 1 jsou znázorněny průřezy bavlněných vláken, která mají podle podmínek růstu a zralosti odlišný průřez i délku. Jde tedy o náhodné veličiny, které často nemají normální rozdělení, což komplikuje určování odhadů střední hodnoty a variability. Vlákna jsou základní stavební jednotkou textilií a definice jejich typického příčného rozměru je nezbytná. Často se volí tzv. ekvivalentní průměr, jako průměr kruhu, který má stejnou plochu jako průřez vlákna [1]. Větší problémy nastanou, při definici např. průměru příze. Na obr. 2a je mikroskopický pohled a příčný řez klasicky předené (tzn. postupné urovnávání vláken a zakrucování) bavlněné příze. Z pohledu i průřezu je vidět, že příze má jádro z hustěji uspořádaných vláken a periferní oblast z řidčeji uspořádaných vláken až izolovaných „chlupů“. Pevnější jádro je nositelem mechanických vlastností a periferní vrstva ovlivňuje

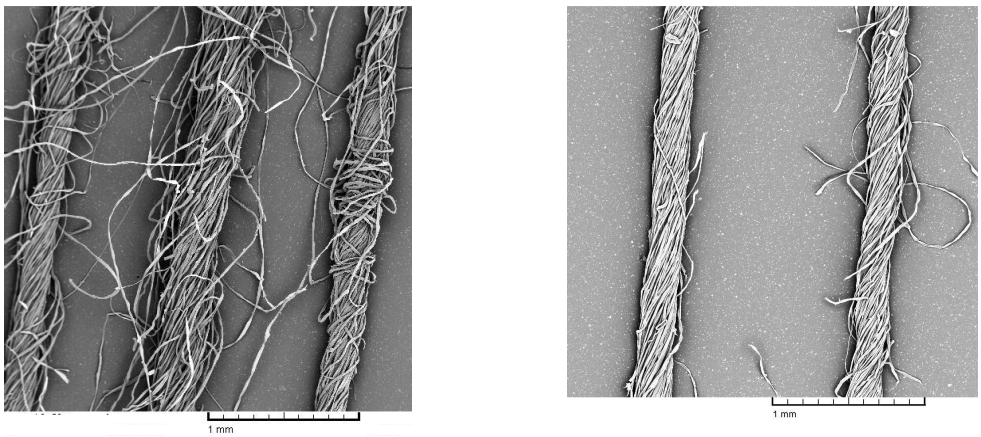
fyziologické vlastnosti a omak. Rozhraní mezi jádrem a periferní oblastí je označováno jako průměr příze, ale jak je vidět z obr. 2, jednoznačně se určit nedá.
Idealizovaný způsob výpočtu průměru příze vychází z představy homogenního válce tvořeného vlákny bez vzduchových mezer [2]. Takto definovaný tzv. substanční průměr je nejmenší idealizovaný průměr příze a lze ho jednoduše odhadnout na základě jemnosti příze a hustoty vlákenného materiálu.
Mezi vlákny v přízi však jsou vzduchové prostory, viz obr. 2b. Hustota příze je proto menší než hustota vláken a její průměr je větší, než substanční. Z těchto důvodů se definuje tzv. zaplnění příze, které vyjadřuje procentuální podíl vláken v objemu příze. Hodnota zaplnění se pohybuje na úrovni 50 %. Příze je materiál díky podílu vzduchových pórů měkký a ohebný, ale také dostatečně mechanicky odolný. S využitím zaplnění je hodnota takto idealizovaného průměru příze cca 1,4 krát větší (tj. $0{,}5^{-1/2}$).



a) pohled b) příčný řez

Obr. 2 Bavlněná příze prstencová

Zaplnění příze je závislé na vlastnostech suroviny a na použité technologii výroby příze. K popisu vnitřní struktury je třeba studovat vnitřní mechaniku příze, silové působení v mezivlákenných kontaktech apod. [2]. Na obr. 3 je vidět vliv technologie výroby příze na její povrchovou strukturu. Příze zobrazené společně jsou vyrobeny ze stejného materiálu a se stejnou jemností a zákrutem, liší se pouze technologií výroby. Je vidět charakteristické šroubovité zakroucení vláken v přízi.



a) zleva: prstencová, Novaspin, rotorová b) zleva příze: kompaktní, prstencová

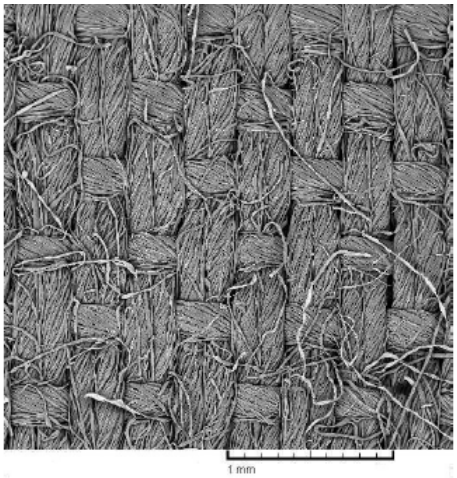
Obr. 3 Povrchová struktura přízí vyrobených různou technologií

Na obr. 3a je uvedena příze dopřádaná tradičním způsobem – prstencová, dále volnější struktura příze Novaspin [3], [4] a sevřenější struktura rotorové příze s charakteristickým ovinkem (příčně ovinutá vlákna). Na obr. 3b je vidět klasická příze prstencová a příze kompaktní, u které bylo dosaženo zhuštěním pramínku před zakroucením vyššího urovnání a stěsnání vláken. Kromě stanovení průměru příze je třeba se také zabývat jeho kolísáním po délce příze.
Při výrobě tkaniny či pleteniny se průměr tzv. „volné“ příze dále deformuje. Při zatkání příze do tkaniny dochází ve vazných bodech a v jejich okolí ke stlačení a zploštění příze, což je vidět na obr. 4.



Obr. 4 Příčný řez tkaniny

Deformovaný průřez příze ve tkanině se nahrazuje elipsou, čočkou nebo se využívá tzv. Kempův průřez [5]. Průřez příze se popisuje dvěma charakteristickými rozměry tloušťkou a šířkou, které se obvykle vztahují k původnímu průměru tzv. „volné příze“ a nazývají se poměrná tloušťka a poměrná šířka. Deformace průřezu příze (obr. 4 a 5) závisí na typu vazby a dostavách osnovní a útkové příze, určuje geometrii vazného bodu a projevuje se zejména ve vlastnostech tkaniny jako je porózita, prodyšnost, apod.



Obr. 5 Makroskopický pohled na tkaninu

Uvedené problémy, které souvisejí s uspořádáním vláken v přízích, je nutné řešit při projektování geometrie příze. Obecně je třeba sledovat celý propojený komplex vlastností. Působení technologie výroby příze na surovinu daných vlastností vede k charakteristickému uspořádání vláken v přízi, na jehož základě lze predikovat geometrické vlastnosti na straně jedné a mechanicko-fyzikální vlastnosti na straně druhé. Např. na základě zaplnění lze predikovat nejen průměr, porozitu a transportní vlastnosti, ale také orientaci, pevnost a tvrdost

příze. Vlastnosti příze vstupují do plošných textilií a spolu s technologií výroby (např. vazba, dostava osnovy a útku nebo hustota řádků a sloupků) se promítají do komplexu vlastností těchto textilií. Na základě průměru příze se predikuje geometrie vazné vlny s maximálním počtem nití ve střídě a následně zakrytí, prodyšnost, plošná hmotnost, drsnost, na základě pevnosti příze se predikuje pevnost tkaniny apod.
Další komplikace pro predikci vlastností nastávají při úpravách režných textilií. Tkaniny se opalují, perou, barví, kalandrují, brousí, apod. Existuje mnoho typů úprav a jejich kombinací a posouzení jejich vlivu na výslednou textilii je velmi obtížné. I přes tyto komplikace byly v průběhu let odhaleny zákonitosti ve struktuře textilií např. Hearlem [6], Žurkem [7], Neckářem [8], Panem [9], které jsou na základě nových experimentálních metod, nově propojeny a korigovány.

2. Přehled geometrických parametrů příze

Jemnost příze je definována jako podíl hmotnosti úseku příze m_p a jeho délky l_p. Lze ji též vyjádřit jako součin hustoty vláken ρ a celkové plochy vlákenných řezů v průřezu příze. Tato plocha se nazývá substanční průřez S [2] a platí vztah

$$T = m_p / l_p = \rho S \tag{1}$$

Podobně lze vyjádřit souvislost mezi jemností vlákna t (hmotnosti m_v a délky l_v), jeho hustotou ρ a plochou příčného řezu s dle vztahu

$$t = m_v / l_v = \rho s \tag{2}$$

Pokud by vlákna příze byla stlačena do homogenního válce o ploše substančního průřezu S, měla by příze průměr D_S

$$D_S = \sqrt{4S/\pi} = \sqrt{4T/\pi\rho} \tag{3}$$

Tento průměr je teoreticky nejmenší možný průměr příze (bez vzduchu) a Neckář [2] ho označuje jako substanční průměr. Z uvedených vztahů plyne, že příze stejné jemnosti, vyrobené stejnou technologií, avšak ze suroviny, která se liší hustotou, mají různou plochu příčného řezu a různý substanční průměr. Při použití suroviny s rozdílnou hustotou při stejné konstrukci budou geometrické parametry přízí a plošných textilií rozdílné.
Veličina vyjadřující stěsnání vláken v přízi se nazývá zaplnění (Fiber Packing Density, Volume Fraction, Packing Fraction) viz např. [2], [6], [7]. Zaplnění μ je podle [2] podíl objemu vláken ku celkovému objemu vlákenného útvaru a je definováno v intervalu $\mu \in <0;1>$. Zaplnění lze interpretovat také z příčného řezu jako podíl plochy vláken v příčném řezu příze ku celkové ploše příčného řezu o průměru D. Tvar příze bývá nahrazen válcem o průměru D, v němž je soustředěna převážná část vláken. Průměr příze D je větší než substanční průměr D_S. Pro zaplnění potom platí

$$\mu = D_S^2 / D^2 = 4S/(\pi D^2) = 4T/\pi D^2 \rho \tag{4}$$

Dle uvedeného vztahu platí pro průměr příze D

$$D = \sqrt{4T/(\pi\mu\rho)} \tag{5}$$

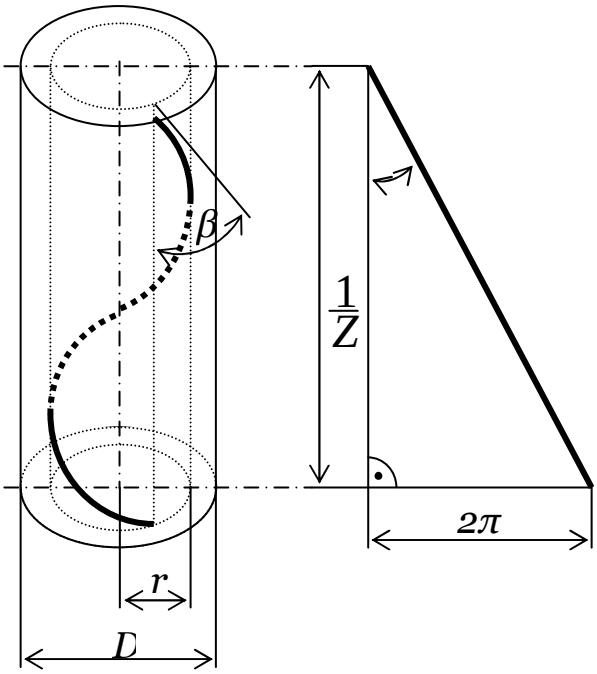
Součin $\mu\rho$ ve vztahu (4) vyjadřuje hustotu příze za předpokladu, že je zanedbána hmotnost vzduchu.
Zákrut příze Z je počet ovinů vztažených na jednotkovou délku příze. Exaktní popis struktury příze z hlediska uspořádání vláken je velmi složitý, proto se často užívá šroubovicový model

příze, jenž vychází z následujících předpokladů. Příze tvoří válec o průměru D, osy vláken tvoří soustavu souosých šroubovic na obecných poloměrech $r \in (0; D/2>$. Vlákna jsou válcová a jejich průřezem je kruh o poloměru d_e a ploše s. Výška stoupání šroubovice je rovna $1/Z$. Mezi úhlem stoupání šroubovice β obecného vlákna a zákrutem Z (počet ovinů na jednotku délky) platí vztah (viz obr. 6)

$$\mathrm{tg}\beta = 2\pi r Z \tag{6}$$

Válcové vlákno s trajektorií šroubovice má v příčném řezu příze (řez vedený kolmo k ose příze) plochu s^* ve tvaru elipsy, pro kterou platí vztah

$$s^* = s \Big/ \cos\beta = s\sqrt{1+(\mathrm{tg}\beta)^2} = s\sqrt{1+(2\pi r Z)^2} \tag{7}$$



Obr. 6 Šroubovice vlákna na obecném poloměru r

Součet všech vlákenných ploch v průřezu příze odpovídá právě substančnímu průřezu S (viz vztah 1). Využívá se také ideální šroubovicový model, kde je v uvedeném přízovém válci konstantní zaplnění.

Intenzita zákrutu κ je tangentou úhlu β_D stoupání šroubovice povrchového vlákna v přízi, které se nachází na poloměru D. Podle vztahu (4.6) pro $2r=D$ je intenzita zákrutu dána vztahem

$$\kappa = \mathrm{tg}\beta_D = \pi D Z \tag{8}$$

Koechlinův zákrutový koeficient je vyjádřen následujícím vztahem, kde za užití (4.4) a (4.8) platí

$$\alpha = ZT^{1/2} = \kappa\sqrt{\mu\rho}\Big/\sqrt{4\pi} \tag{9}$$

Phrixův zákrutový koeficient je popsán vztahem

$$a = ZT^{2/3} = \alpha T^{1/6} \tag{10}$$

V případě, kdy jsou posuzovány suroviny různé hustoty ρ je vhodné využít plošný Koechlinův zákrutový koeficient

$$\alpha_S = ZS^{1/2} = \alpha\rho^{-1/2} \tag{11}$$

nebo Phrixův plošný zákrutový koeficient

$$a_S = ZS^{2/3} = a\rho^{-2/3} \tag{12}$$

Zákrutové koeficienty se běžně v praxi používají jako parametry závisející na materiálu, technologii a na použití příze. Pro příze se zpravidla užívá Phrixův zákrutový koeficient a Koechlinův zákrutový koeficient se užívá pro hrubší útvary např. pro přásty.
Zákrutovým koeficientům přísluší jednotky podle těchto vztahů

$$Z\left[m^{-1}\right] = \alpha\left[m^{-1}ktex^{1/2}\right]31{,}6/T^{1/2}\left[tex\right] \tag{13}$$

$$Z\left[m^{-1}\right] = a\left[m^{-1}ktex^{2/3}\right]100/T^{2/3}\left[tex\right] \tag{14}$$

$$Z\left[m^{-1}\right] = \alpha_S\left[-\right]10000/S^{1/2}\left[mm^2\right] \tag{15}$$

Koeficient migrace k_s umožňuje porovnání reálného uspořádání vláken s uspořádáním do šroubovic a je určen vztahem

$$k_s = S_r/S \tag{16}$$

kde S_r je reálná součtová plocha vláken v průřezu příze a S je substanční průřez dle modelu šroubovic. Pokud reálná příze odpovídá šroubovicovému modelu (součtová plocha S_r je shodná se substančním průřezem S) je veličina k_s rovna jedné. Za předpokladu paralelního uspořádání vláken v přízi lze počet vláken v průřezu příze určit poměrem jemnosti příze a jemnosti vláken. Koeficient počtu vláken k_n porovnává reálný počet vláken v průřezu příze n_r s počtem vláken paralelního svazku stejné jemnosti

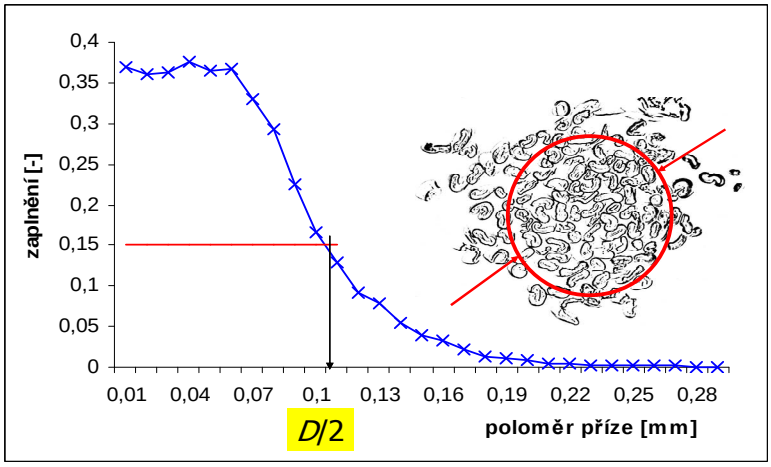
$$k_n = n_r/\tau = n_r/(T/t) \tag{17}$$

Koeficient k_n je u kroucených přízí menší než jedna, protože vlákna jsou v přízi vlivem zákrutu skloněna vzhledem k ose, vytínají větší plochy a v průřezu je jich méně.

3. Souvislosti mezi jemností, průměrem a zákrutem příze

Obecně platí, že jemnější příze mají menší počet vláken v průřezu, menší průměr a z důvodů soudržnosti jsou předeny s vyšším zákrutem. Se zvyšujícím se zákrutem jsou vlákna více stlačována, zaplnění roste a průměr se zmenšuje. Uspořádání vláken v přízi je výsledkem nejen technologického procesu předení, tj. operací zajišťujících ojednocování a paralelizaci vláken, hmotnou stejnoměrnost, zjemňování a zakrucování, ale závisí také na charakteru suroviny. Je známo, že dlouhá přímá hladká vlákna např. polyester, lze lépe uspořádat a stěsnat zákrutem, a naopak kratší zkroucené stužky bavlněných vláken vytvářejí volnější struktury. Hodnoty zaplnění a průměru závisí na použité surovině, technologii, jemnosti a zákrutu.
Zaplnění se v závislosti na vzdálenosti od osy příze mění. Nejvyšších hodnot dosahuje v jádře příze, kde jsou vlákna nejvíce stlačena vnějšími vrstvami zakroucených vláken. Směrem k povrchu přes oblast husté chlupatosti k oblasti řídké chlupatosti [2] zaplnění klesá. V některých případech dochází v oblasti osy příze k poklesu zaplnění, což je např. uvedeno v [2] jako důsledek procesu zakrucování stužky. V práci [2] a [13] je výsledkem válcového

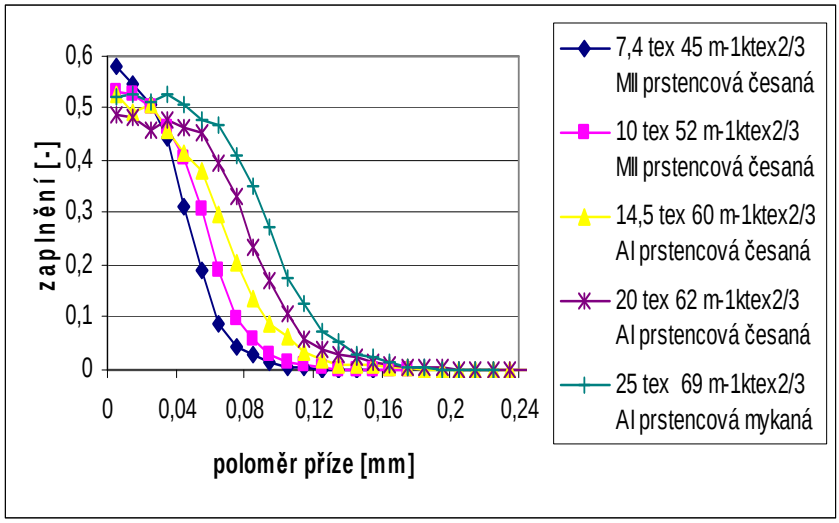
modelu příze rovnice radiální rovnováhy, jejímž numerickým řešením lze získat radiální průběh zaplnění, tj. zaplnění vyjádřené v závislosti na poloměru příze.
Na základě plošné definice zaplnění lze určit zaplnění různých typů limitních struktur [2], [4], [8], a tak definovat mezní (maximální) zaplnění, např. pro plástovou strukturu lze odvodit mezní zaplnění 0,907. V literatuře [2] se uvádí např. empiricky stanovené mezní zaplnění staplové příze 0,8, v publikacích [9], [10] se uvádí hodnota 0,7, v [11], [12] bylo nalezeno pro bavlněné příze 0,8, pro polypropylenové příze 0,7.
Radiální zaplnění je možno získat na základě analýzy příčných řezů přízí. V příčných řezech přízí je třeba zaznamenat trajektorie nebo středy jednotlivých průřezů vláken viz [2], [14], [15], [16]. V případě, že jsou zaznamenány pouze středy vláken, je třeba plochu průřezu vláken dopočítat dle jejich jemnosti a hustoty [2]. Vlákenná plocha se vlivem sklonu vláken k ose příze zvětšuje, a proto je třeba ji korigovat zákrutem na základě šroubovicového modelu viz vztah (7). V příčném řezu příze se určí osa příze a příčný řez se rozdělí na soustavu mezikruží. Zaplnění se vypočte jako podíl ploch v daných mezikružích, ku ploše odpovídajících mezikruží. Pro zanesení vlivu migrace je třeba výsledné zaplnění korigovat s využitím koeficientu migrace viz vztah (16). Výsledkem je radiální zaplnění v závislosti na poloměru příze viz obr. 7.



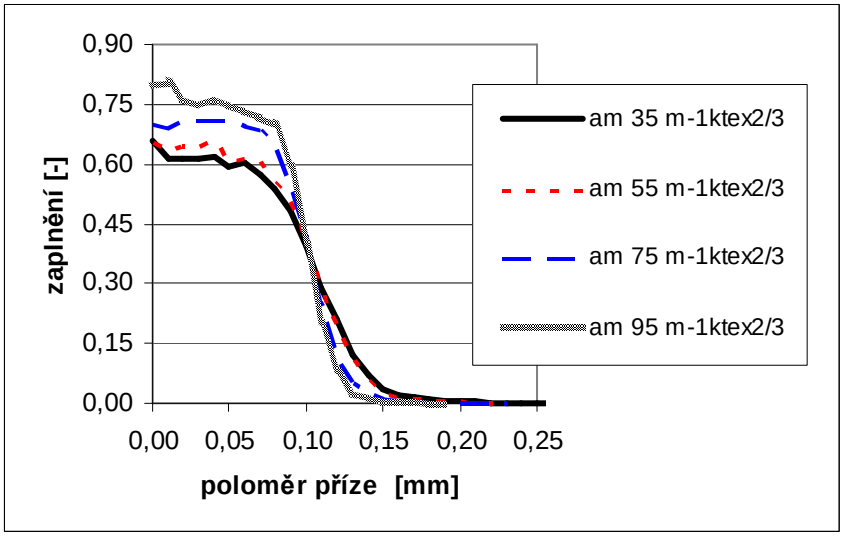
Obr. 7 Průběh radiálního zaplnění

Tělo příze je možno jednoduše rozdělit na oblast jádra a oblast chlupatosti, přičemž rozhraní tvoří průměr příze (jednotlivé oblasti je možné dále dělit do podoblastí [2]). Jádro příze je především nositelem mechanických vlastností a periferní vrstva (chlupatost) souvisí s povrchovými vlastnostmi, tj. omak, oděr. Zaveďme rozhraní např. v oblasti, kde se vyskytuje 15% vláken (85% vzduchu), což odpovídá radiálnímu zaplnění 0,15, viz obr. 7. Zaplnění na velkých poloměrech v oblasti izolovaných chlupů není možno použít k analýze chlupatosti, protože při přípravě příčných řezů je na přízi nanesena vrstva lepidla a směsi vosku a parafínu, a vlákna jsou přitlačena k tělu příze.
Na obr. 8 je radiální zaplnění řady bavlněných prstencových přízí česaných a mykaných předených ze suroviny MII a AI. Hrubší příze jsou předeny se stále menším zákrutem, což se

projevuje tím, že čím je příze hrubší, tím má nižší zaplnění v jádře a má větší průměr, takže zaplnění pomaleji klesá k vyšším hodnotám poloměru. Vliv zákrutu je samostatně vidět na obr. 8. Příze jsou předeny ze stejné suroviny (polypropylenová vlákna typ 2 v tab. 1), stejnou technologií (kompaktní), se stejnou jemností (24 tex), avšak se zákrutovým koeficientem od 35 do 95 m-1ktex2/3. S rostoucím zákrutovým koeficientem jsou vlákna více stlačována, roste zaplnění v jádře příze, zmenšuje se průměr příze a povrchová vlákna jsou více přikrucována k tělu příze.



Obr. 8 Průběh radiální zaplnění bavlněných prstencových přízí – vliv suroviny, jemnosti a zákrutu



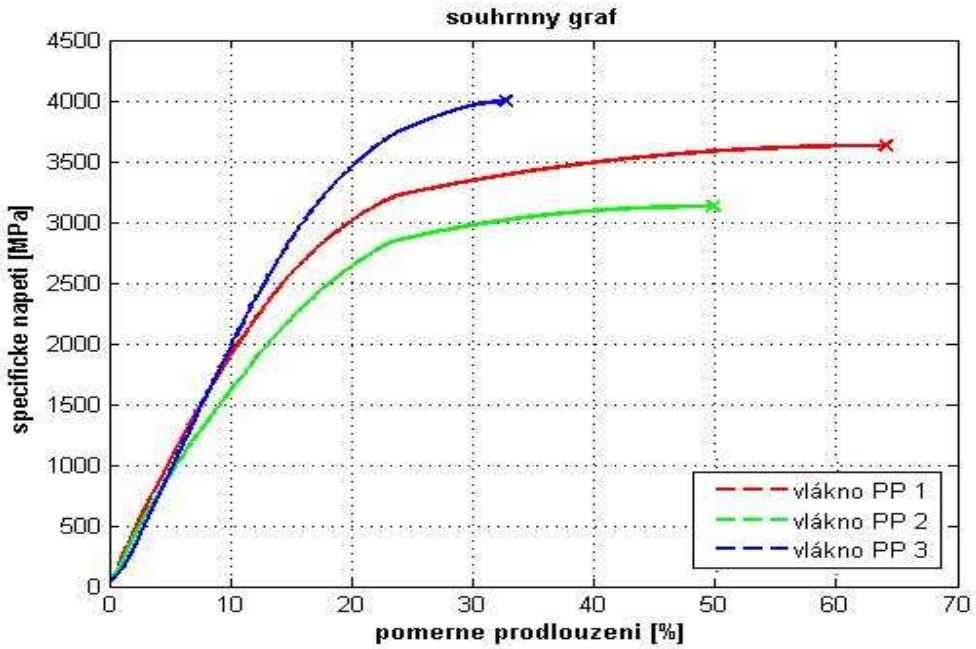
Obr. 9 Průběh radiálního zaplnění polypropylenových kompaktních přízí jemnosti 24 tex, vlákna 2,2 dtex, 50 mm – vliv zákrutu

V tab. 1 jsou uvedeny vlastnosti tří typů polypropylenových vláken a na obr. 10 jsou jejich tahové pracovní křivky. Vlákna typu 1 a 3 jsou od stejného výrobce. Jemnější vlákna typu 3 vykazují statisticky významně vyšší pevnost a tažnost než vlákna typu 1 viz obr. 10. Vlákna typu 1 a 2 stejné jemnosti a délky jsou od různých výrobců a vykazují také statisticky významné rozdíly v pevnosti a tažnosti, což je zřejmě způsobeno jinými technologickými podmínkami (dloužení, fixace) výroby. Na obr. 10 jsou radiální zaplnění polypropylenových

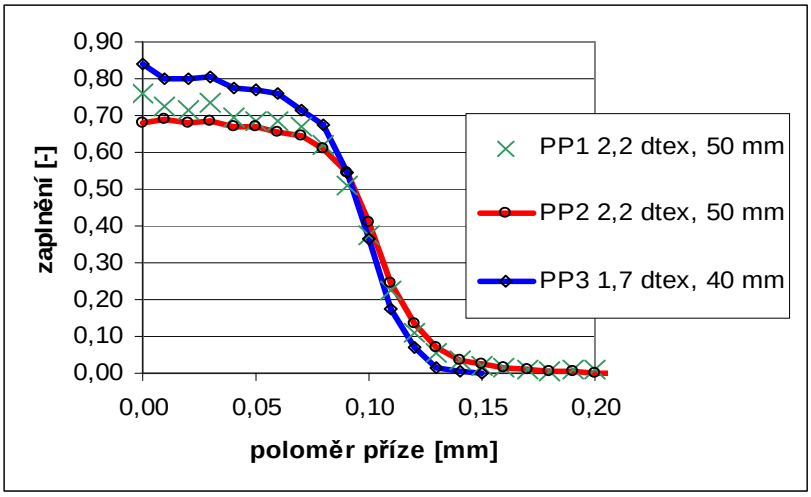
přízí předených stejnou technologií (kompaktní) a se stejnou jemnosti a zákrutem (24 tex, 54 $m^{-1}ktex^{2/3}$) předené z vláken typu 1, 2 a 3. Vlákna typu 1 a 2 se stejnou jemností a délkou mají tendenci se stejně uspořádat ve struktuře příze, radiální zaplnění je přibližně stejné. Jemnější vlákna s větší relativní plochou tvoří větší počet kontaktních míst, menší póry, jsou schopna se více stlačit než vlákna hrubší, což potvrzuje vyšší zaplnění v jádře příze a nižší zaplnění v oblasti průměru a chlupatosti.

Tabulka 1 Vlastnosti polypropylenových vláken

Vlastnosti vláken	**Typ vlákna**	**Průměrná hodnota**	**95% konf. interval**	**Var. koef. [%]**
jemnost [tex]	1	0.232	0.218 - 0.243	15.93
	2	0.225	0.213 - 0.236	17.66
	3	0.182	0.174 – 0.190	14.46
délka [mm]	1	51,12	50,49 - 51,75	-
	2	48,84	48,19 - 49,49	-
	3	40	-	-
pevnost [N/tex]	1	0.356	0.344 - 0.370	12.73
	2	0.308	0.301 - 0.315	7.69
	3	0.399	0.389 – 0.409	8.11
tažnost [%]	1	60.06	52.76 - 67.36	42.79
	2	55.15	48.78 - 61.53	40.68
	3	36.08	34.11 – 38.05	17.7

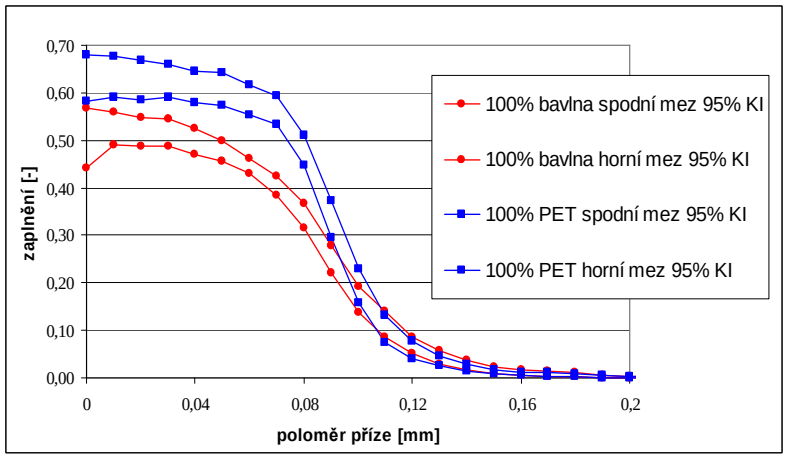


Obr. 10 Tahové pracovní křivky vláken uvedených v tab.1

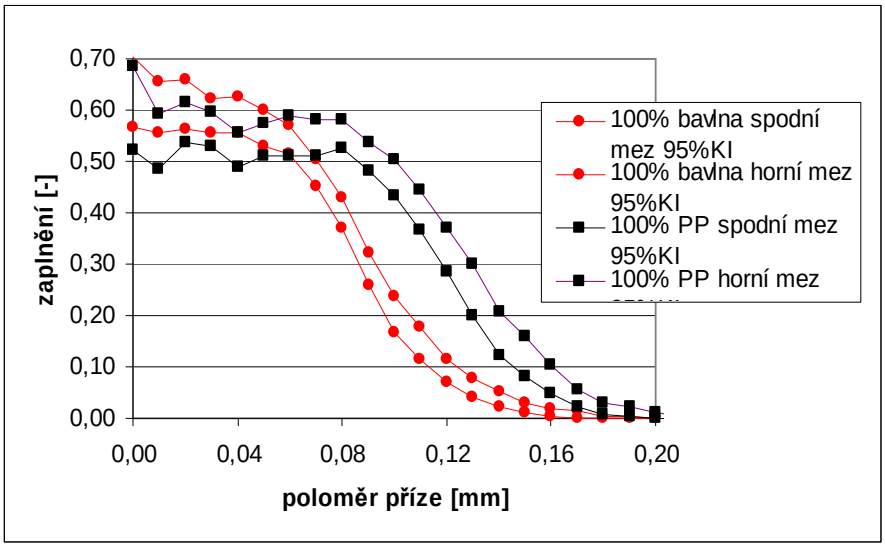


Obr. 11 Průběh radiálního zaplnění polypropylenových kompaktních přízí jemnosti 24 tex, zákrutový koeficient 54 $m^{-1}ktex^{2/3}$ – vliv suroviny

Na obr. 12 jsou prstencové příze předené se stejnou jemností 24 tex z polyesterových a bavlněných vláken (jemnost obou typů vláken 1,55 dtex, délka bavlněných vláken 30 mm, délka polyesterových vláken 38 mm). Tyto příze nelze vyrábět při stejné jemnosti se stejným zákrutovým koeficientem, zákrutový koeficient polyesterové příze musel být volen nižší, než u bavlněné příze. Polyesterová vlákna mají vyšší tendenci se uspořádat vzhledem ke své geometrii a povrchovým vlastnostem než vlákna bavlněná. Polyesterová vlákna jsou v oblasti jádra příze více stlačena, radiální zaplnění je statisticky významně vyšší u polyesterové příze než u bavlněné příze, i když byla příze předena s nižším zákrutem. V oblasti průměru a chlupatosti jsou rozdíly statisticky nevýznamné. Na obr. 13 jsou radiální zaplnění prstencových přízí bavlněných (1,7 dtex, 26 mm) a polypropylenových (1,9 dtex, 39 mm) a vykazují zcela odlišný průběh. Rozdíly v zaplnění v oblasti jádra příze jsou statisticky nevýznamné, avšak již od poloměru 0,08 mm je zaplnění polypropylenové příze statisticky významně vyšší. Je to způsobeno také tím, že díky větší ploše průřezu vláken (viz vztah 1 a 2) v průřezu příze je větší průměr polypropylenové příze.



Obr. 12 Průběh radiálního zaplnění bavlněných (24 tex, 61$m^{-1}ktex^{2/3}$) a polyesterových (24 tex, 58$m^{-1}ktex^{2/3}$) prstencových přízí jemnosti 24 tex, vlákna 2,2 dtex, 50 mm



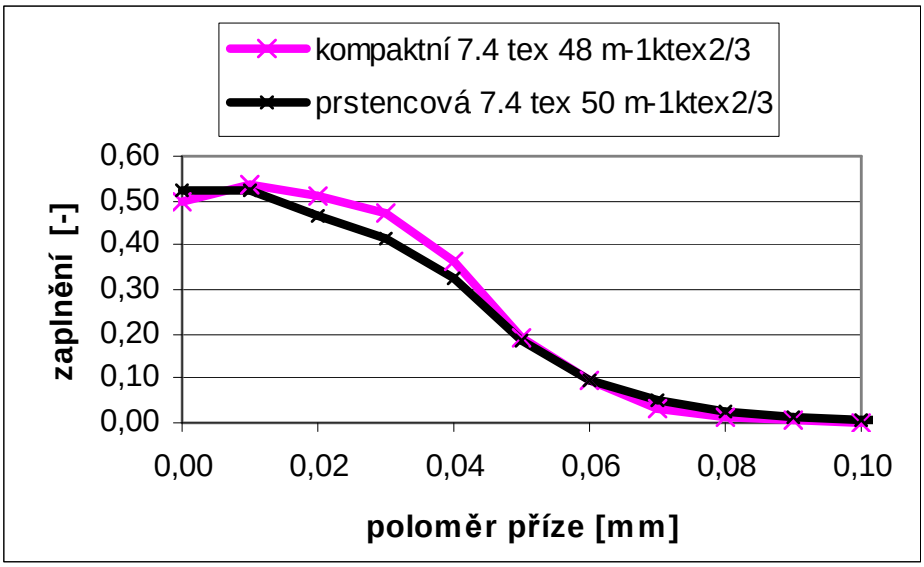
Obr. 13 Průběh radiálního zaplnění bavlněných (29,5 tex, 59 $m^{-1}ktex^{2/3}$) a polypropylenových (29,5 tex, 58$m^{-1}ktex^{2/3}$) prstencových přízí jemnosti 24 tex

Na obr. 14 až 16 je znázorněn vliv technologie výroby příze na její zaplnění. Je porovnána technologie kompaktní [17], prstencová a rotorová [16]. Pro porovnání je zařazeno také hodnocení vlastností přízí Novaspin viz [3], [4], které byly vypředeny na prvním vývojovém prototypu dopřádacího stroje. Prototyp dopřádacího stroje Novaspin se liší od prstencového stroje tím, že v zakrucovacím ústrojí není použit prstenec s běžcem. Výhodou je dosažení vysoké produkční rychlosti při zachování struktury prstencové příze.

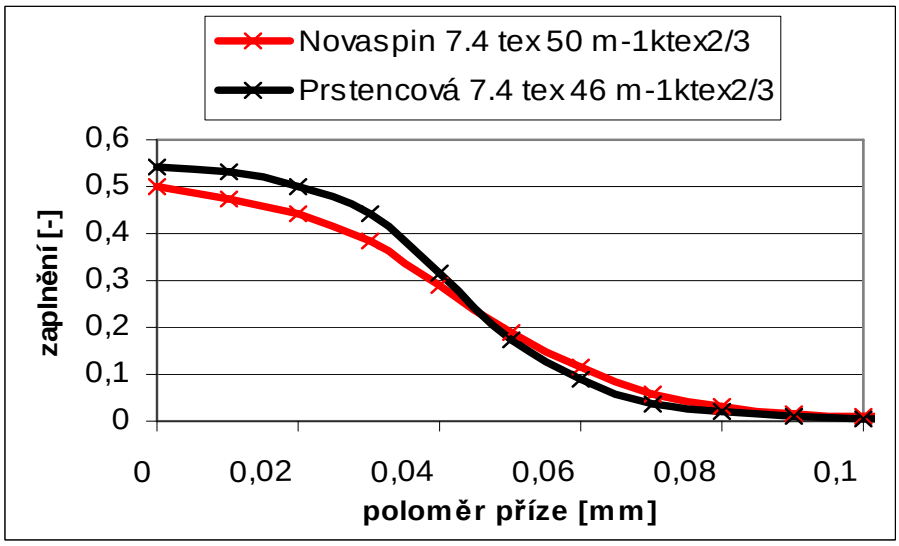
Na obr. 14 je zaplnění prstencové (7,4 tex, 50 $m^{-1}ktex^{2/3}$) a kompaktní příze (7,4 tex, 48 $m^{-1}ktex^{2/3}$) vypředené z bavlněné suroviny jemnosti 1,5 dtex. V jádře příze je zaplnění kompaktní příze vyšší a za oblastí průměru směrem k povrchu příze je naopak nižší. Podobné průběhy byly pozorovány u řady přízí [18], [19] a jsou výsledkem zařazení zhušťovací zóny do systému předení a omezení zákrutového trojúhelníku, což umožňuje zakrucovat vlákna s rovnoměrnějším napětím, a tak dosáhnout těsnějšího uspořádání vláken, nižší chlupatost a vyšší pevnost. Díky příznivějšímu uspořádání vláken lze pro předení využít nižší zákrut. Výhody kompaktního předení se projevují zejména u bavlněných přízí vyrobených z méně kvalitní suroviny. Na obr 15 je radiální zaplnění prstencové příze a příze Novaspin. Zaplnění příze Novaspin ve srovnání s prstencovou přízí je v jádře příze nižší, což souvisí také s nižší pevností a naopak směrem k povrchu zaplnění příze Novaspin vzrůstá, což souvisí s její zvýšenou chlupatostí. V současné době dosahují prstencové příze a příze Novaspin srovnatelných vlastností. Lze říci, že uspořádání vláken v přízích kompaktních, prstencových a Novaspin je srovnatelné, protože vyplývá z podobného systému protahování přástu a zakrucování vlákenného pramínku v přízi. Vyšší hodnota zaplnění v jádře příze vede k vyšší pevnosti.

Odlišný je systém předení rotorové příze, kde se po rozvolnění pramene tvoří stužka v rotoru, z níž jsou vlákna přikrucována na volný konec příze. Vlákna, která se současně dotýkají volného konce příze a povrchu rotoru tvoří charakteristické příčné ovinky na povrchu příze. Na obr. 16 je radiální zaplnění prstencové a rotorové příze, které byly předeny ze stejné suroviny (1,96 dtex, 25 mm), se stejnou jemností 20 tex a zákrutovým koeficientem

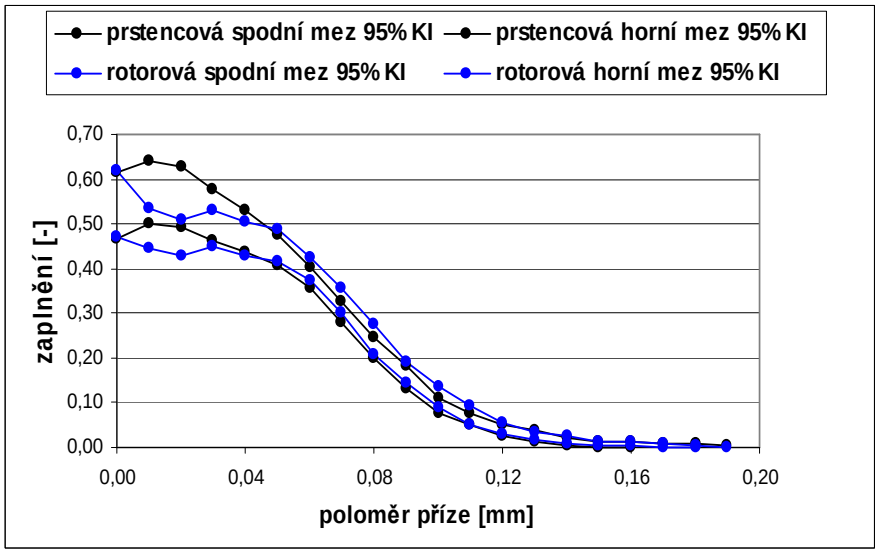
$65m^{-1}ktex^{2/3}$. Radiální zaplnění prstencové a rotorové příze má podobný průběh, je však mít na paměti, že uspořádání vláken se liší, což se projevuje zejména v nižší pevnosti rotorové příze. Z těchto důvodů se rotorová příze přede s vyšším zákrutovým koeficientem než příze prstencová.



Obr. 14 Průběh radiálního zaplnění bavlněných přízí předených kompaktní a prstencovou technologií



Obr. 15 Průběh radiálního zaplnění bavlněných přízí předených technologií prstencovou a Novaspin



Obr. 16 Průběh radiálního zaplnění bavlněných přízí 20 tex 65 $m^{-1}ktex^{2/3}$ předených technologií prstencovou a rotorovou

4. Modelování zaplnění a průměru příze

Skutečný radiální průběh zaplnění se v řadě modelů zanedbává a nahrazuje se většinou konstantou nebo přímkovými úseky. V některých případech se předpokládá i nezávislost zaplnění na jemnosti příze v rámci dané technologie. Příkladem je běžně užívaná Koechlinova teorie pro výpočet průměru a zákrutu příze [2]. Koechlinova teorie je založena na geometrické podobnosti, kdy se předpokládá, že zaplnění je pouze funkcí intenzity zákrutu a příze vypředené ze stejného materiálu, stejnou technologií a pro stejný účel použití mají analogické vlastnosti právě při konstantní intenzitě zákrutu vztah (8). Z uvedeného předpokladu vyplývá, že pro zmíněné příze je zaplnění konstantní a nezávisí na jemnosti příze. Průměr příze lze potom vypočítat dle vztahu (5)

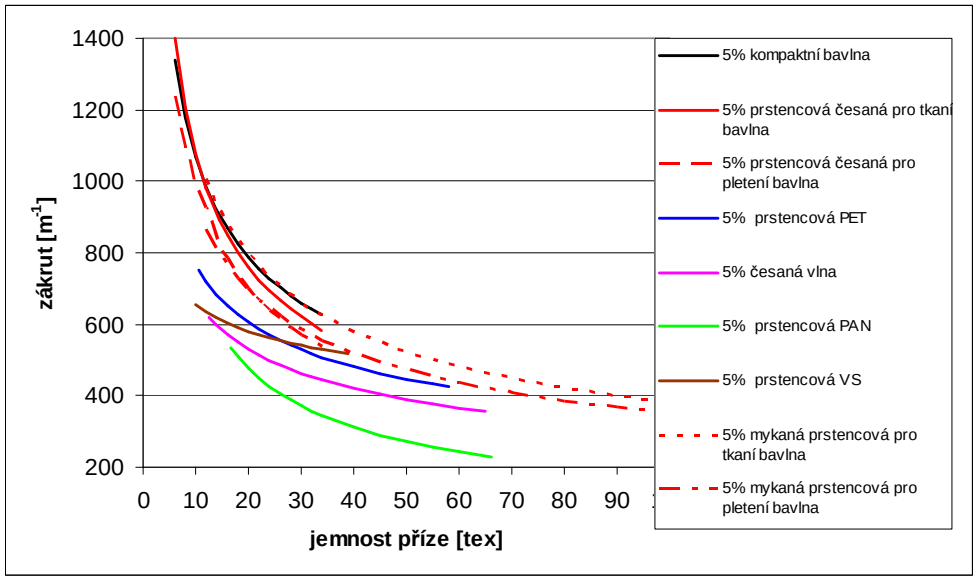
$$D = K_D\sqrt{T}\,;\ \text{kde}\ K_D = \sqrt{4/(\pi\mu\rho)} \qquad (18)$$

Odhad hodnoty zaplnění pro staplové příze je 0,5, takže pro bavlněné příze K_D=0,0409 $m^{2/3}$ $kg^{-1/2}$, pro polyesterové příze K_D=0,0409 $m^{2/3}$ $kg^{-1/2}$ a pro polypropylenové příze K_D=0,0529 $m^{2/3}$ $kg^{-1/2}$.

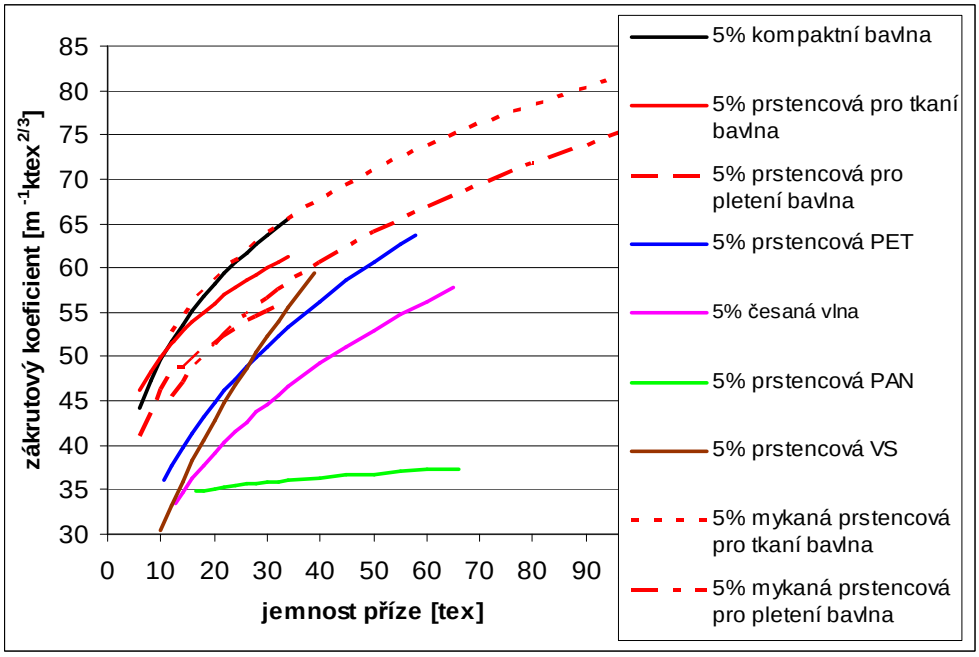
Zákrutový koeficient α je funkcí zaplnění, intenzity zákrutu a hustoty vláken viz vztah (9). Dle výše uvedené Koechlinovy teorie je zákrutový koeficient α konstantou pro příze různé jemnosti vypředené ze stejného materiálu, stejnou technologií a pro stejný účel použití. Úvahy založené na uvedených předpokladech však nejsou dostatečně přesné, a proto byly navrhovány empirické korekce, např. Phrixův koeficient zákrutu [2], kdy Phrixův koeficient zákrutu je konstantní a Koechlinův zákrutový koeficient je potom funkcí jemnosti příze dle vztahu (10). Tyto úvahy však také nevyhovují zcela skutečnosti. Hodnoty Koechlinova a zákrutového koeficientu získali odborníci na základě zkušeností a jejich hodnoty byly zakotveny v normách. V současné době lze pro volbu vhodného zákrutu některých přízí použít statistiku Uster 2011 [28]. viz obr. 17a. Na obr. 17b jsou data z obr. 17a přepočtena dle vztahu (14) na Phrixův zákrutový koeficient. Pro souvislost zákrutu a jemnosti lze v tomto případě použít vztah

$$Z = a_1 T^{b_1}\,;\, a = a_1 T^{b_2 + 2/3} \qquad (19)$$

kde parametry a_1, b_1 závisí na surovině, technologii a účelu použití. Z výsledků Statistiky Uster vyplývá, že směrem k hrubším přízím v důsledku vyššího počtu vláken zákrut klesá. Syntetická vlákna stačí stlačit nižším zákrutem než bavlněná. Pro technologii pletení jsou třeba volněji kroucené příze než pro technologii tkaní. Optimální zákrut se vztahuje k pevnosti příze.



Obr. 17a Zákrut přízí – statistika Uster 2011 [28]



Obr.17b Phrixův zákrutový koeficient přízí – statistika Uster 2011 [28]

V odstavci 3 bylo ukázáno, že zaplnění se v závislosti na průměru a zákrutu příze mění a při jeho modelování zejména s ohledem na mechanické vlastnosti což je je to třeba vzít v úvahu. V práci Pana [9] je uveden následující regresní vztah pro výpočet zaplnění

$$V_f[-] = 0{,}7(1 - 0{,}78\exp(-0{,}195 T_y)) \qquad (20)$$

kde T_y je Koechlinův zákrutový koeficient α (viz vztah 9) v jednotkách $cm^{-1}tex^{1/2}$. Platí následující přepočet

$$T_y\left[cm^{-1}tex^{1/2}\right]=10^{-2}\sqrt{T[tex]}Z\left[\mathrm{m}^{-1}\right]=\alpha\left[m^{-1}ktex^{1/2}\right]\sqrt{1000}/100 \qquad (21)$$

Zaplnění uvedené ve vztahu (20) roste k mezní hodnotě 0,7.

Vztah mezi jemností, průměrem a zákrutem příze popisuje Neckář na základě komprimační teorie v práci [2]. Komprimační teorie je založena na definici dostředných mezivlákenných tlaků způsobených zákrutem. Vychází se z těchto předpokladů:

a) vlákna jsou v přízi stlačována v důsledku zákrutu,
b) stlačování vyvozují vnější vrstvy vláken, tloušťka stlačované vrstvy je konstantní,
c) uspořádání vláken je popsáno šroubovicovým modelem,
d) platí závislost mezi tlakem a zaplněním (korigovaná teorie van Wyka), kde tlak mezi vlákny p je funkcí zaplnění příze μ, mezního zaplnění příze μm a materiálové konstanty kp, např. pro bavlnu je dle [2] kp=15 MPa.
e)

$$p=k_p\mu^3/\left[1-\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^3\right]^3 \qquad (22)$$

Pro výpočet zaplnění je odvozen vztah

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^{5/2}}{\left[1-\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^3\right]^3}=\frac{M\alpha^2}{D_s\rho\mu_m^{5/2}} \qquad (23)$$

kde ρ [kgm-3] je hustota vláken, μ [-] je zaplnění, μm [-] je mezní zaplnění, Ds [mm] je substanční průměr příze, α je Koechlinův zákrutový koeficient, M [m] je konstanta materiálu a technologie. Tento vztah lze dle [2] vyjádřit pomocí následujících rovnic

$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^{3/2}}{\left[1-\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^3\right]^3}=\frac{K}{8\cdot\sqrt{\frac{\pi\mu_m^3}{\rho}}\sqrt{T}\left(1-\sqrt{\frac{t}{T}}\right)^2} \qquad (24)$$

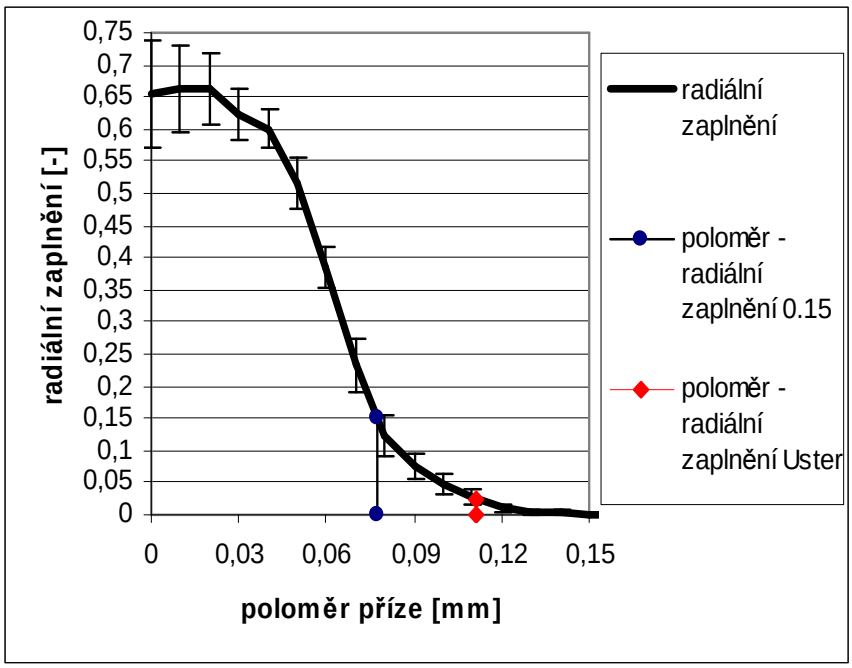
$$\frac{\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^{5/2}}{\left[1-\left(\frac{\mu}{\mu_m}\right)^3\right]^3}=\frac{M\sqrt{\pi}}{2\mu_m^{5/2}\sqrt{\rho}}\left(Z\,T^{1/4}\right)^2 \qquad (25)$$

kde t [tex] je jemnost vláken, T [tex] je jemnost příze, Z [m-1] je zákrut, K [mm] je konstanta materiálu. K a M jsou vlastně parametry, které jsou zároveň korekcemi na dimenzionální

nehomogenitu. Při známém zákrutu se používá vztah (25) a průměr příze se vypočte dle vztahu (5). V případě, že není znám zákrut, vypočte se ze vztahu (24) zaplnění a ze vztahu (25) se predikuje zákrut. Při použití komprimační teorie jsou korigovány Koechlinovy předpoklady, tj. zaplnění je nejen funkcí intenzity zákrutu, ale také jemnosti příze. Konstantní není intenzita zákrutu tgβD, ale redukovaná intenzita zákrutu tgβred, která je modifikována pomocí Schwarzovy konstanty [2], [6]. V Koechlinově teorii se uvažuje povrchová šroubovice vlákna, zde však šroubovice osy povrchového vlákna. Platí také $K=M\ tg^2\beta red$. V konstantách K a M jsou vlastně obsaženy další vlivy, které zatím nemohly být do modelu přímo zahrnuty. Jsou to parametry vláken jako tvar příčného řezu, tření, tuhost v ohybu apod., vlastně schopnost materiálu uspořádat se v přízi. Parametr M kromě vlivu suroviny zahrnuje také vliv technologie výroby příze.

Je třeba si uvědomit, že neexistuje jednoznačná definice průměru příze. Průřez příze není osově symetrický. Průměr příze je pojem teoretický nebo spjatý s určitou experimentální metodou. Experimentálně je zaplnění vždy hodnoceno v souvislosti s průměrem příze. U řady měřících metod (analýza příčných řezů, optický senzor Uster Tester, Zweigle, Lawson Hemphill) je třeba stanovit průměr příze jako rozhraní, za jehož hranicí se měří chlupatost, a naopak pod touto hranicí se určuje hustota nebo zaplnění příze. Radiální průběh zaplnění se nahrazuje konstantním průběhem tak, že se vyjádří plocha vláken ku celkové ploše kruhu, jehož průměr je zvolen na základě nějaké úvahy. Např. pro zaplnění jádra příze lze využít průměr, který odpovídá radiálnímu zaplnění 0,15, tedy předpokládá se, že v jádře příze se nachází 85% plochy vláken.

Na obr. 18 je porovnání průměru bavlněné příze jemnosti 16,5 tex určeného z příčného řezu s hodnotou měřenou na přístroji Uster.

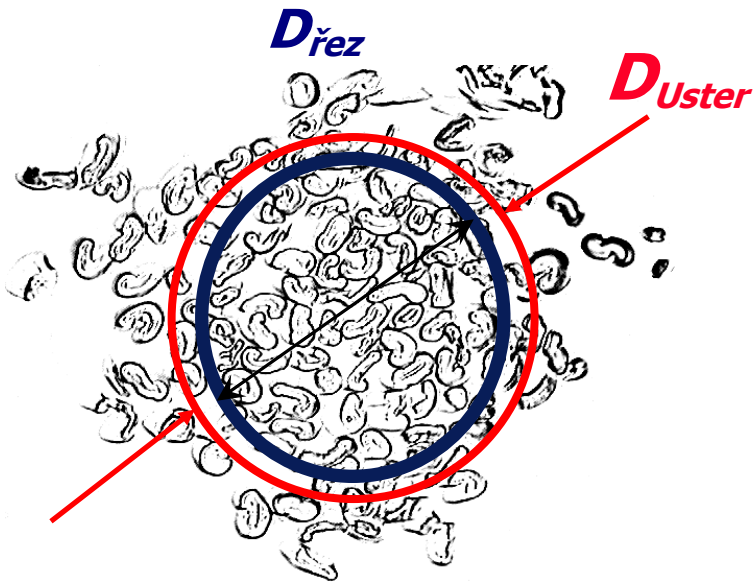


Obr. 18 Průběh radiálním zaplnění rotorové bavlněné příze 16,5 tex – průměr odečtený na radiálním zaplnění 0,15 a odpovídající průměr měřený na přístroji Uster

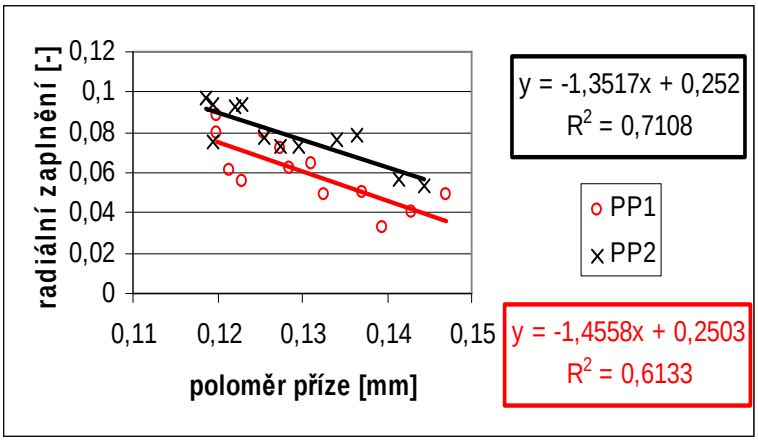
Hodnota měřená na přístroji Uster je vyšší a odpovídá nižší hodnotě radiálního zaplnění. Na obr. 19 až 22 je porovnání výsledků analýzy příčných řezů a měření na přístroji Uster pro skupiny přízí vyrobených z PP vláken typu 1 a 2. Příze byly vyrobeny kompaktní technologií od nejmenšího možného zákrutového koeficientu až po nejvyšší možný zákrutový koeficient viz tab.2. Na obr. 20 jsou poloměry PP přízí odečtené z přístroje Uster a odpovídající radiální zaplnění nalezené z analýzy příčných řezů.

Na obr. 21a,b je zaplnění a průměr PP přízí v závislosti na zákrutovém koeficientu. Z grafů plyne, že ve všech případech má zaplnění hodnocené z příčných řezů nižší hodnotu, toto zaplnění bude považováno za zaplnění jádra (nosné části příze), a bude využito pro predikci mechanických vlastností.

Zaplnění měřené na přístroji Uster dosahující vyšších hodnot bude využito např. k výpočtu krycího průměru příze pro predikci zakrytí či porózity tkaniny. Relace mezi zaplněním získaným z analýzy příčných řezů a z přístroje Uster je schematicky znázorněna na obr. 19.



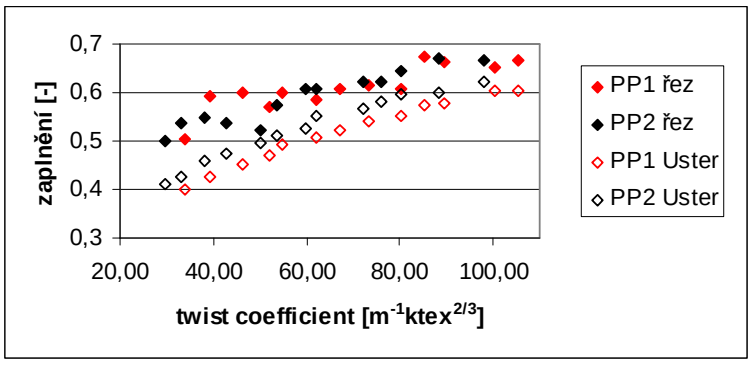
Obr. 19 Porovnání průměru příze měřeného z příčných řezů a na přístroji Uster



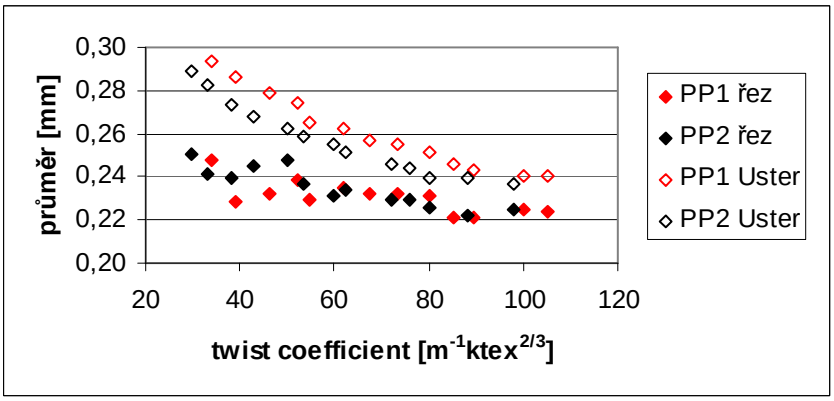
Obr. 20 Radiální zaplnění odpovídající poloměru příze měřeného na přístroji Uster (pro kompaktní příze vyrobené z PP vláken typu 1 a 2 viz tab. 1

Tabulka 2 Zákrutové koeficienty PP přízí jemnosti 24 tex

Příze č.	Zákrutový koef. [m^{-1} $ktex^{2/3}$] Příze typ 1	Zákrutový koef. [m^{-1} $ktex^{2/3}$] Příze typ 2	Zákrutový koef. [m^{-1} $ktex^{2/3}$] Příze typ 3
1	34	30	33
2	39	33	36
3	46	38	42
4	52	43	47
5	55	50	49
6	62	53	54
7	67	60	59
8	73	62	61
9	80	72	74
10	85	76	78
11	90	80	80
12	100	88	92
13	105	98	101



Obr. 21a Zaplnění příze jako funkce zákrutového koeficientu – porovnání výsledků z příčných řezů a na přístroji Uster



Obr. 21b Průměr příze jako funkce zákrutového koeficientu – porovnání výsledků z příčných řezů a na přístroji Uster

Pro tvorbu predikčního modelu je možno měřit zaplnění přízí v závislosti na zákrutovém koeficientu (v rozmezí limitních hodnot) a dle suroviny, jemnosti příze a zákrutu lze nalézt optimální hodnoty materiálového a technologického parametru M a limitního zaplnění μ_m z rovnice (25).

V tab. 3 jsou hodnoty parametru materiálu a technologie M nalezené pro prstencové a rotorové příze ve [2] a pro kompaktní příze a novou technologii Novaspin v [17].

Na obr. 21a,b je uvedeno zaplnění a průměr bavlněných přízí jemnosti 20 tex vyrobených různými technologiemi vypočtených dle vztahu (25) s využitím parametru M dle tab. 3 a 4 v závislosti na Phrixově zákrutovém koeficientu. V systému kompaktního předení je eliminován zákrutový trojúhelník, což umožňuje zapřádání vláken pod rovnoměrnějším napětím než u prstencové příze a vede to k největšímu stěsnání vláken a největšímu zaplnění. U příze prstencové česané je díky zařazení procesu česání a protahování do technologického postupu větší stěsnání vláken než u příze prstencové mykané.

Příze Novaspin mají zaplnění díky navíjecímu a zakrucovacímu systému o málo nižší než příze prstencové. Nejmenší zaplnění se vyskytuje u přízí rotorových díky méně uspořádaným vláknům ve struktuře ve srovnání s prstencovou přízí.

Průměry přízí závisí na stlačení vláken, a proto nejmenší průměr vykazuje příze kompaktní a největší příze rotorová.

Pro srovnání je na obr. 22a,b uvedeno zaplnění vypočtené dle vztahu Pana (20). Tento vztah závisí pouze na zákrutovém koeficientu a nebere v úvahu vliv technologie. Prudký nárůst zaplnění při nízkých zákrutových koeficientech odpovídá spíše zaplnění syntetických vláken.

Na obr. 23a a 24a je zaplnění a průměr přízí jemnosti 20 tex vyrobených různými technologiemi vypočtených dle vztahu (25) s využitím parametru M dle tab. 3 a 4 v závislosti na jemnosti příze při použití optimálního zákrutu. Zaplnění směrem k hrubším přízím klesá (průměr narůstá), což je důsledek klesání zákrutu. Tyto grafy byly vytvořeny k porovnání výsledků modelu s experimentálními daty ze statistiky Uster 2007 [28] na obr. 23b a 24b. Statistika Uster uvádí pouze průměr a hustotu příze, která je z průměru vypočtena.

Uvedené zaplnění na obr. 23b je možno vypočítat z průměru nebo hustoty příze (součin zaplnění a hustoty vláken ve vztahu (5) odpovídá hustotě příze) s využitím vztahu (4). Lze konstatovat, že trendy jsou shodné, možné rozdíly mohly vzniknout při použití jiného zákrutu. Posun dat na ose y je dán jiným postupem použitým při stanovení průměru příze, jak bylo vysvětleno výše.

Dále byl nalezen parametr M a limitní zaplnění μ_m pro polypropylenové příze kompaktní a prstencové. Na obr. 25a,b je uvedeno zaplnění a průměr příze vyrobené z polypropylenových vláken (typ PP1 tab. 1), která byla předena kompaktní a prstencovou technologií. U syntetických vláken nedochází k výraznému efektu zkompaktnění jako u přízí bavlněných [18] a rozdíly v zaplnění a průměru těchto přízí jsou statisticky nevýznamné.

Z těchto důvodů byl nalezen parametr M stejný pro obě technologie. Je však třeba vzít v úvahu jemnost vláken na obr. 26 a,b, protože nižší jemnost vede k vyššímu stlačení vláken a vyššímu zaplnění.

V tab. 3 je uveden parametr M = 0,0919 m nalezený pro polypropylenové příze z vláken jmenovité jemnosti 2,2 dtex a pro příze z vláken jemnosti 1,7 dtex byl nalezen parametr M = 0,099 m. Z uvedeného plyne, že je třeba vzít v úvahu ještě vliv jemnosti.

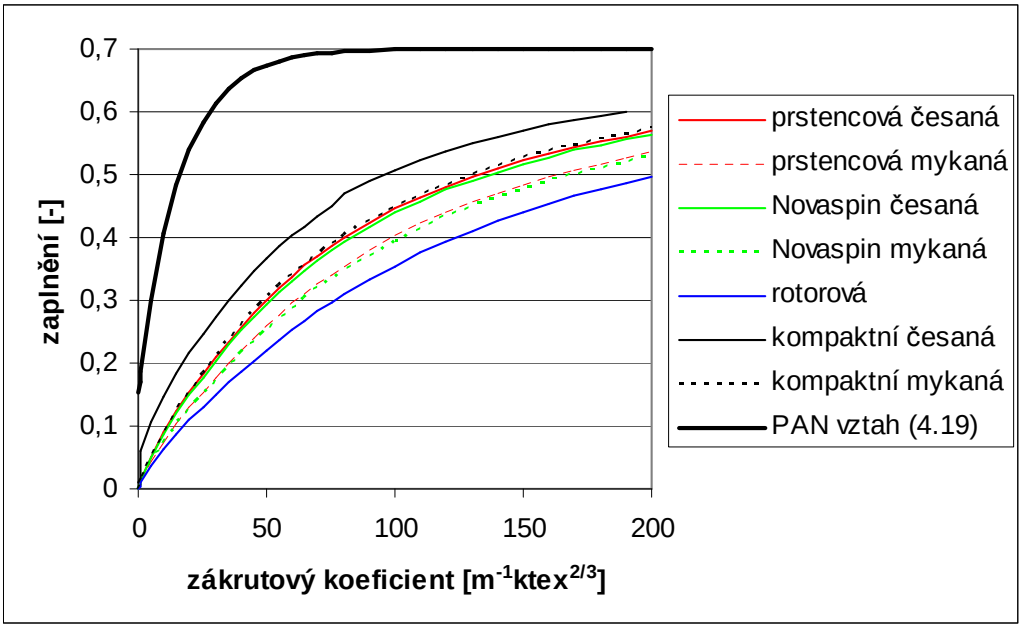
Tabulka 3 Hodnoty konstanty *M* pro výpočet zaplnění příze dle Neckáře [2]

vlákenný materiál	M [m]		
	prstencová česaná	prstencová mykaná	rotorová BD
bavlna *) ρ = 1520 kgm^{-3}	0,0064	0,0042	0,0027
VSs B typ ρ = 1500 kgm^{-3}	0,0180		0,0077
PESs B typ ρ = 1380 kgm^{-3}	0,0125		0,0054
jiná chemická vlákna**)	0,0130		0,0056
vlna ρ = 1360 kgm^{-3}	0,0090	0,0050	0,0027

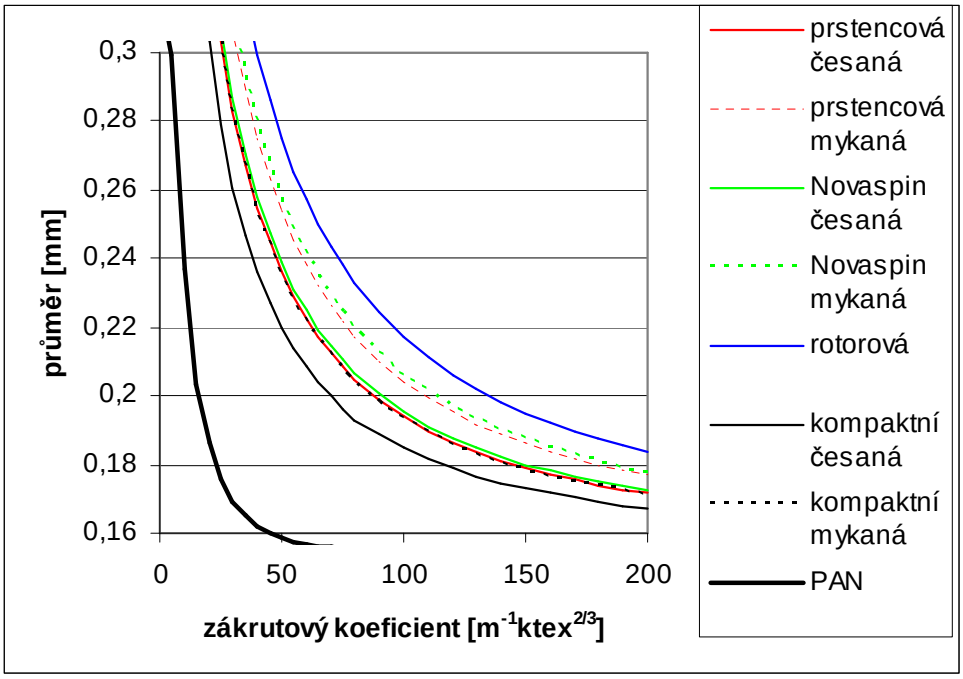
*)česaná příze surovinová skupina MII, mykaná a rotorová příze surovinová skupina AI

Tabulka 4 Hodnoty konstanty *M* pro výpočet zaplnění příze dle Křemenákové [12]

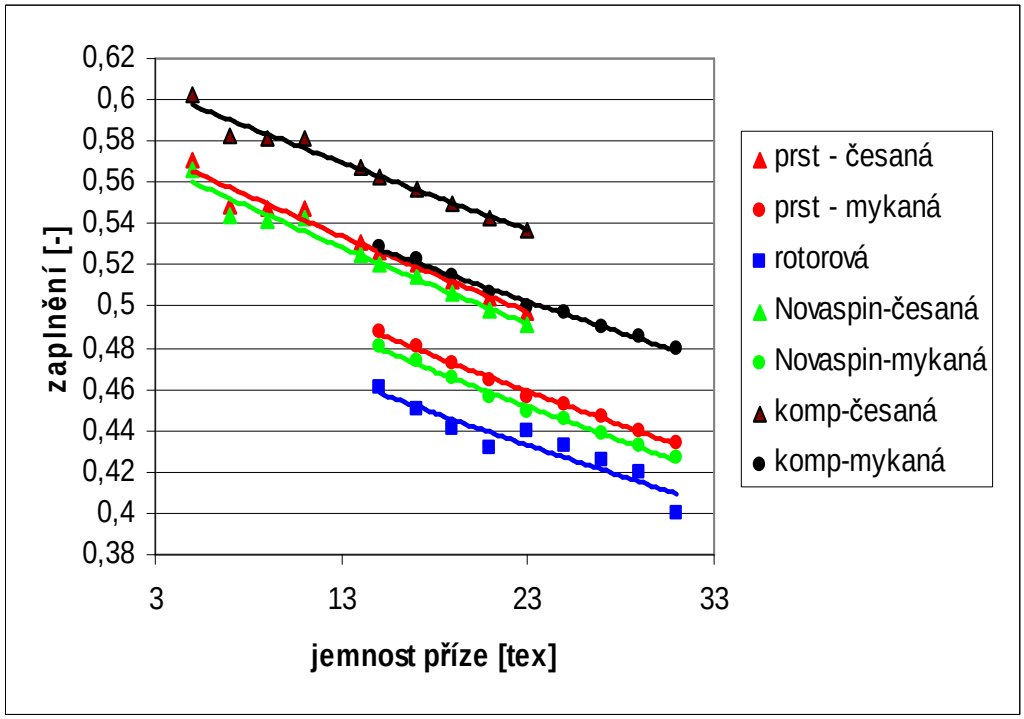
vlákenný materiál	*M* [m]			
	příze Novaspin		kompaktní příze	
	česaná	mykaná	česaná	mykaná
bavlna ρ = 1520 kgm^{-3}	0,0060	0,0039	0,0100	0,0066
	prstencová a kompaktní příze			
PP ρ = 940 kgm^{-3}	μ_m [-]	0,7	*M* [m]	0,0919



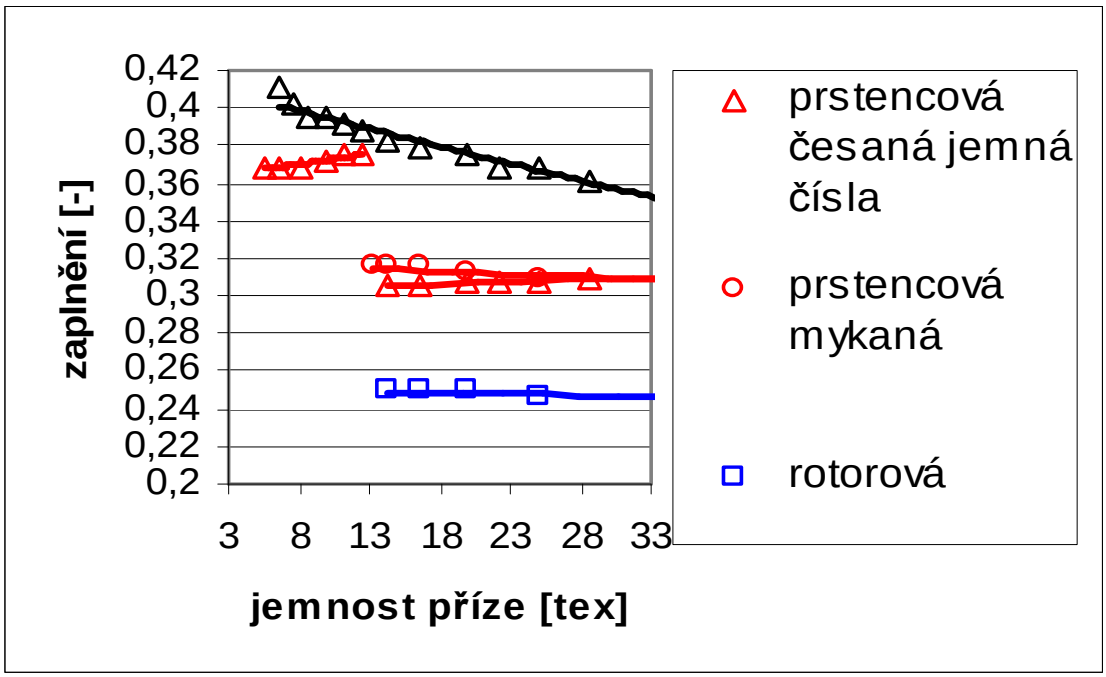
Obr. 22a Zaplnění bavlněné příze (jemnost 20 tex) jako funkce zákrutového koeficientu – porovnání vztahu (24) a (19)



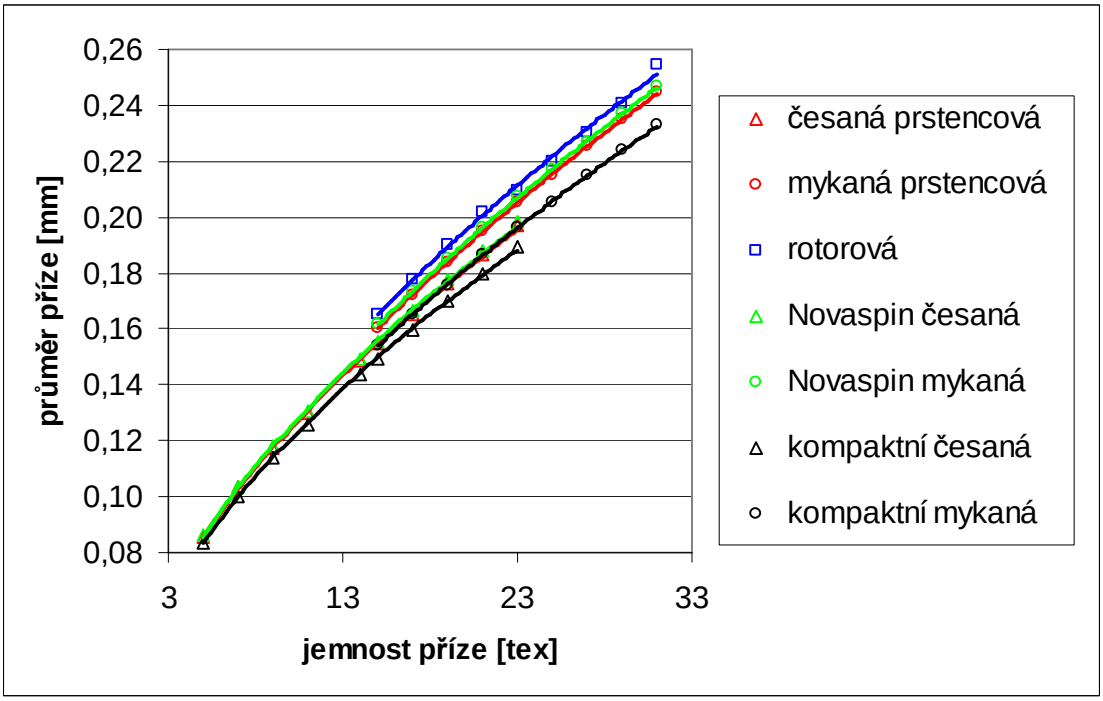
Obr. 22b Průměr bavlněné příze (jemnost 20 tex) jako funkce zákrutového koeficientu vypočtený s využitím zaplnění ze vztahu (24) a (19)



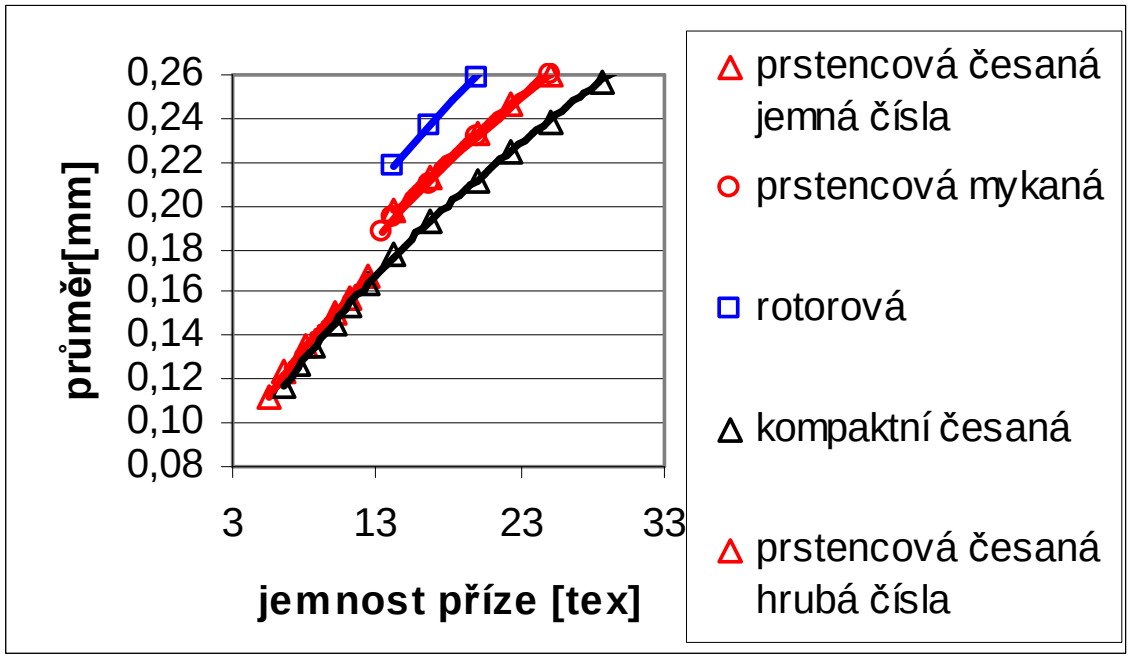
Obr.23a Zaplnění bavlněných přízí při optimálním zákrutu – vztah (24)



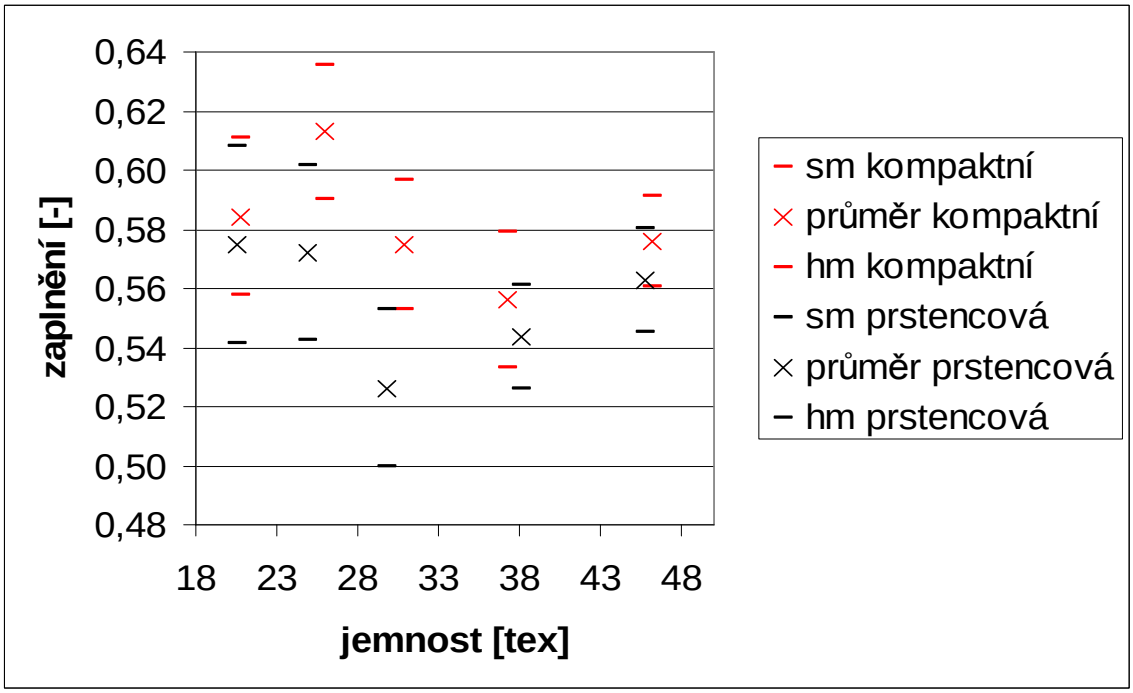
Obr. 23b Zaplnění bavlněných přízí při optimálním zákrutu – statistika Uster 2007 [28]



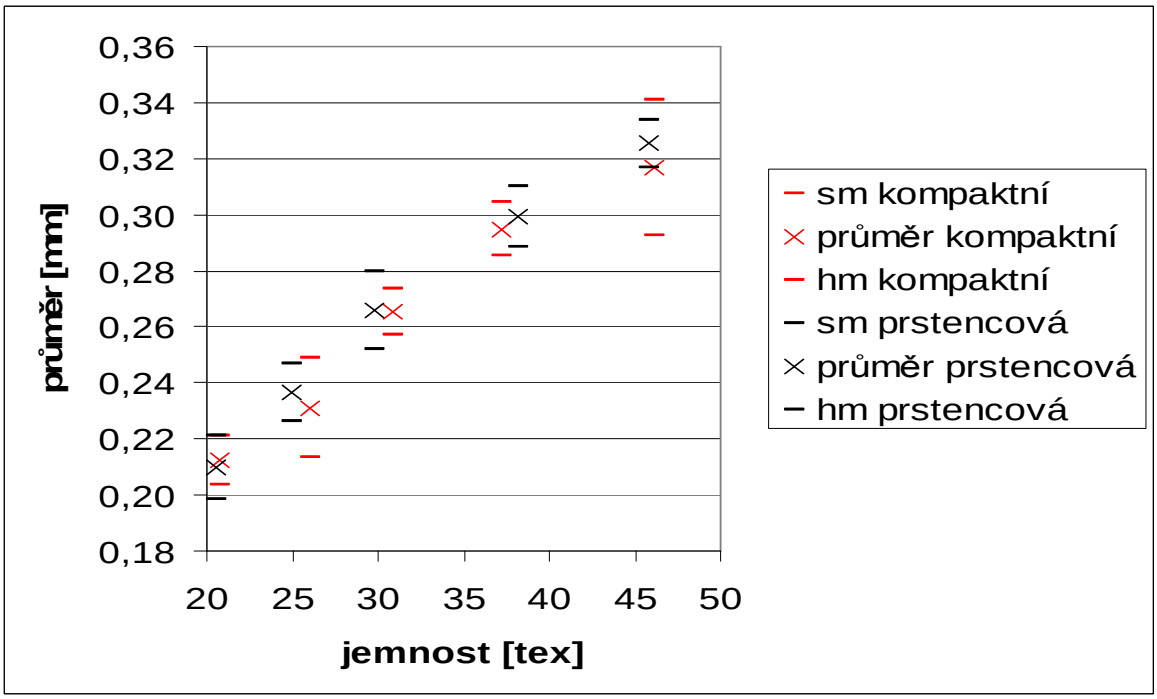
Obr. 24a Průměr bavlněných přízí při optimálním zákrutu – vztah (24) a (5)



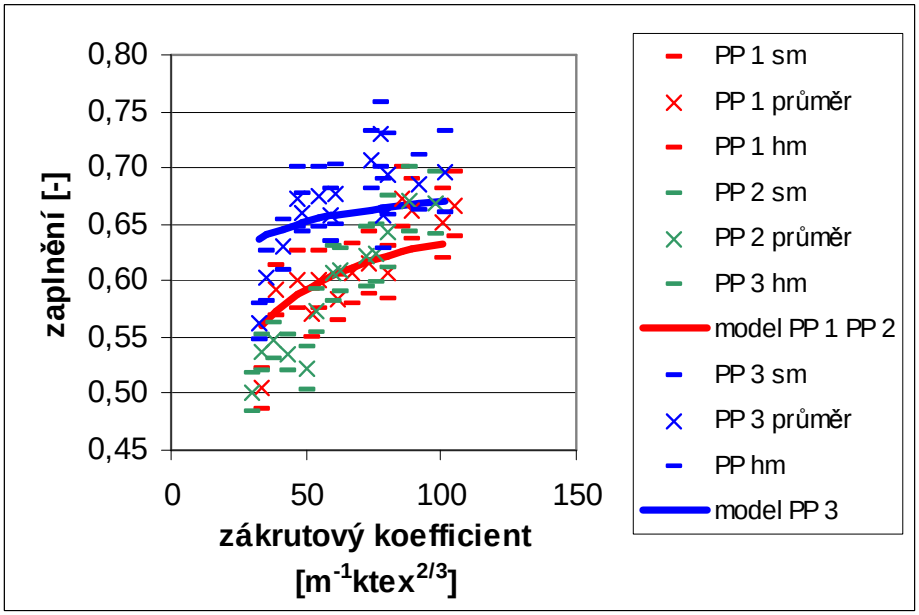
Obr. 24b Průměr bavlněných přízí při optimálním zákrutu – statistika Uster 2007 [28]



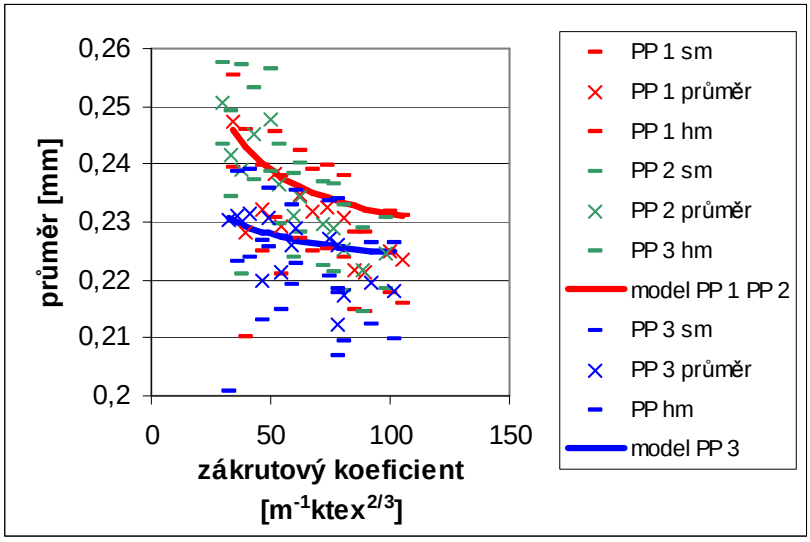
Obr. 25a Zaplnění polypropylenové kompaktní a prstencové příze



Obr. 25b Průměr polypropylenové kompaktní a prstencové příze



Obr. 26a Zaplnění polypropylenových přízí – vliv jemnosti vláken



Obr. 26b Průměr polypropylenových přízí – vliv jemnosti vláken

5. Modelování pevnosti přízí

Relativní pevnost příze (tj. pevnost vztažená na jednotku jemnosti nebo plochy) bývá často vyjadřována ve formě součinového vztahu typu

$$\sigma_p = \sigma_v \phi_{vp} = \sigma_s \phi_{sp} = \delta_v \phi_{vs} \phi_{sp} \qquad (26)$$

kde σ_v je poměrná pevnost vláken (napětí jako síla vztažená na plochu nebo jemnost vlákna) a ϕ_{vp} je využití pevnosti vláken v přízi. Využití pevnosti vláken v přízi je součinem využití pevnosti vláken ve svazku ϕ_{vs} a využití pevnosti svazku v přízi $\phi_{sp.}$ Veličina σ_s je pevnost vláken ve svazku. Pro jednotlivá využití navrhují různí autoři různé přístupy [2]. Např. Solověv vyjadřuje využití pevnosti vlákna v přízi jako součin faktorů vlivu počtu vláken, délky vláken, zákrutu příze a technologie. Součinitelé nabývají maximálně hodnoty 1 a zmenšují tak o příslušné vlivy poměrnou pevnost vláken. Podobně Neckář [2] popisuje faktory vlivu sklonu vláken, navlnění vláken, prokluzů vláken a vlákenné migrace. Pan [9], [10] navrhuje pro využití pevnosti svazku vláken v přízi součin zaplnění a orientace vláken v přízi. V následujícím textu bude pro predikci pevnosti příze využito zaplnění uvedené ve vztahu (25), protože kromě jiného umožňuje jednoduše zakomponovat vliv technologie předení do predikce pevnosti příze.

5.1 Pevnost svazku rovnoběžných vláken

Pro predikci pevnosti svazku rovnoběžných vláken se využívají pravděpodobnostní modely, kde pevnost a tažnost svazku jsou náhodné veličiny, které jsou popsány normálním, lognormálním, či Weibullovým rozložením apod. [2]. V pracích [20] a [21] je rozložení pevnosti vláken popsáno dvou-parametrickým Weibullovým rozložením, kde l_y [mm] je délka vláken v čelistech (upínací délka), σ_v je pevnost vláken, α_y je parametr měřítka a β_y je parametr tvaru rozložení. Pro distribuční funkci platí

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left(-l_y \alpha_y \beta_y \sigma_v^{\beta_y}\right) \qquad (27)$$

Střední hodnota pevnosti vláken $\overline{\sigma_v}$ a směrodatná odchylka pevnosti vláken $s_{\overline{\sigma_v}}$ jsou definovány vztahy

$$\overline{\sigma_v} = \left(l_y\,\alpha_y\right)^{-\frac{1}{\beta_y}}\,\Gamma\left(1+\frac{1}{\beta_y}\right) \tag{28}$$

$$s_{\overline{\sigma_v}} = \overline{\delta_v}\left(\frac{\Gamma\left(1+\frac{2}{\beta_y}\right)}{\Gamma^2\left(1+\frac{1}{\beta_y}\right)}-1\right)^{\frac{1}{2}} \tag{29}$$

kde $\Gamma()$ je gama funkce. Pro velké svazky odvodil Daniels (počet vláken ve svazku $n > 100$), že pevnost svazku σ_s může být aproximována normálním rozdělením

$$H\left(\sigma_s\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,s_{\overline{\sigma_s}}}\exp\left[-\frac{\left(\sigma_s-\overline{\sigma_s}\right)^2}{2s_{\overline{\sigma_s}}^{\,2}}\right] \tag{30}$$

Střední hodnota pevnosti svazku vláken $\overline{\sigma_s}$ je rovna

$$\overline{\sigma_s} = \left(l_y\,\alpha_y\,\beta_y\right)^{-\frac{1}{\beta_y}}\exp\left(-\frac{1}{\beta_y}\right) \tag{31}$$

a směrodatná odchylka pevnosti svazku vláken $s_{\overline{\sigma_s}}$ je

$$s_{\overline{\sigma_s}} = \left(l_y\,\alpha_y\,\beta_y\right)^{-\frac{2}{\beta_y}}\exp\left(-\frac{1}{\beta_y}\right)\left(1-\exp\left(-\frac{1}{\beta_y}\right)\right)n^{-1} \tag{32}$$

V práci [24] je navržen iterační postup pro určení parametru β_y

$$\overline{\delta_y}\left(\frac{\Gamma\left(1+\frac{2}{\beta_y}\right)}{\Gamma^2\left(1+\frac{1}{\beta_y}\right)}-1\right)^{\frac{1}{2}} - s_{\overline{\delta y}} = 0 \tag{33}$$

Na základě známé střední hodnoty pevnosti vláken a směrodatné odchylky pevnosti vláken lze určit parametry α_y a β_y Weibullova rozložení a vypočítat pevnost vláken ve svazku a směrodatnou odchylku pevnosti svazku.

Podíl pevnosti vláken ve svazku (31) a pevnosti vláken (28) odvozených na základě dvouparametrického Weibulova rozdělení je možno vyjádřit jako využití pevnosti vláken ve svazku rovnoběžných vláken.

$$\phi_{vs} = \frac{\overline{\sigma_s}}{\overline{\sigma_v}} = \left(\beta_y\right)^{-\frac{1}{\beta_y}}\exp\left(-\frac{1}{\beta_y}\right)/\Gamma\left(1+\frac{1}{\beta_y}\right) \tag{34}$$

Ze vztahu plyne, že využití pevnosti vláken ve svazku závisí pouze na parametru tvaru β_y. Tvar této závislosti je na obr. 27. Variační koeficient pevnosti vláken lze vyjádřit jako podíl směrodatné odchylky (29) a střední hodnoty pevnosti vláken (28).

$$v_{\overline{\sigma_v}} = \frac{s_{\overline{\sigma_v}}}{\overline{\sigma_v}} = \left(\frac{\Gamma\left(1+\frac{2}{\beta_y}\right)}{\Gamma^2\left(1+\frac{1}{\beta_y}\right)} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \tag{35}$$

Variační koeficient je také funkcí pouze parametru tvaru β_y viz obr. 28. Lze ukázat, že přibližně platí (obr. 29)

$$\frac{1}{v_{\overline{\sigma_v}}} \approx 0{,}909\beta_y \tag{36}$$

Po dosazení do vztahu (34) vyjde jednoduchý aproximační vztah kde u=0,909 $v_{\overline{\sigma_v}}$

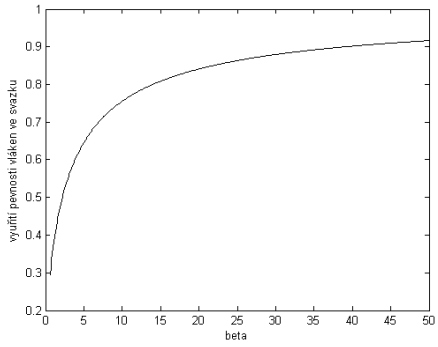
$$\phi_{vs} = \left(\frac{1}{u}\right)^{-u} \exp(-u)/\Gamma(1+u) = u^u \exp(-u)/\Gamma(1+u) \tag{37}$$

Na obr. 30 jsou černé body vypočítány dle vztahů Neckáře [2] za předpokladu, že při průměrné lineární tahové křivce je variační koeficient pevnosti vláken roven variačnímu koeficientu tažnosti vláken. Tahová křivka bavlněných vláken je přibližně lineární a reálná hodnota variačního koeficientu pevnosti je cca 30 - 40% , což odpovídá hodnotám β_y 3,0-3,06 a hodnotě využití pevnosti vláken ve svazku 0,54 - 0,60. U syntetických vláken je variační koeficient pevnosti vláken nižší, jeho hodnota např. u polyesteru je cca10-20% což odpovídá vyšší hodnotě využití pevnosti vlákna ve svazku 0,66 - 0,77.

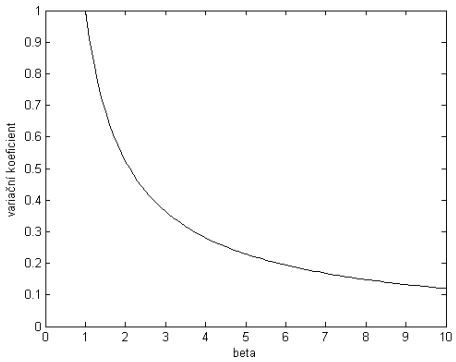
Na obr. 31 jsou uvedeny tahové křivky vlákna a svazku bavlněných vláken (střední Asie) uvedené v práci [22]. Na obr. 32 je využití pevnosti bavlněných vláken ve svazku v závislosti na variačním koeficientu pevnosti [22]. Jsou porovnány hodnoty využití pevnosti vypočtené dle vztahu (37) a získané experimentálně podílem průměrné pevnosti svazku vláken σ_s a průměrné pevnosti vlákna σ_v

$$\phi_{vs} = \sigma_s / \sigma_v \tag{38}$$

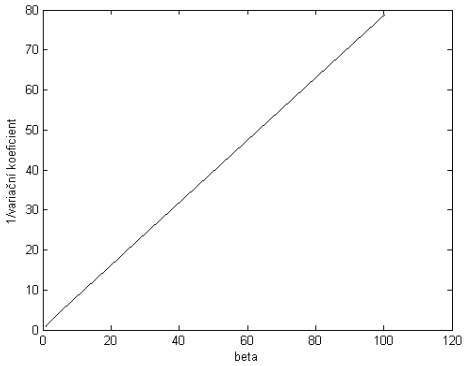
Uvedená využití pevnosti vláken ve svazku byla vypočtena pro 10 druhů bavln, vlákna byla odebrána přímo z vlákenné suroviny a v jednom případě (zelený bod Veba) z česaného pramene. V pramenu se vyskytují urovnaná vlákna, v procesu předení byla krátká vlákna vyčesána a surovina patřila do skupiny kvalitnějších surovin, z těchto důvodů bylo dosaženo nízké hodnoty variačního koeficientu pevnosti a vysoké hodnoty využití ve srovnání s ostatními vlákny.



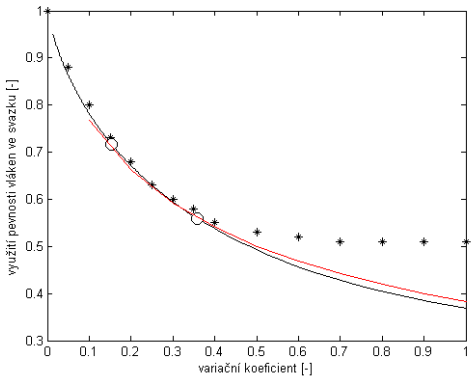
Obr. 27 Využití pevnosti vláken ve svazku dle Weibullova rozdělení v závislosti na β_y



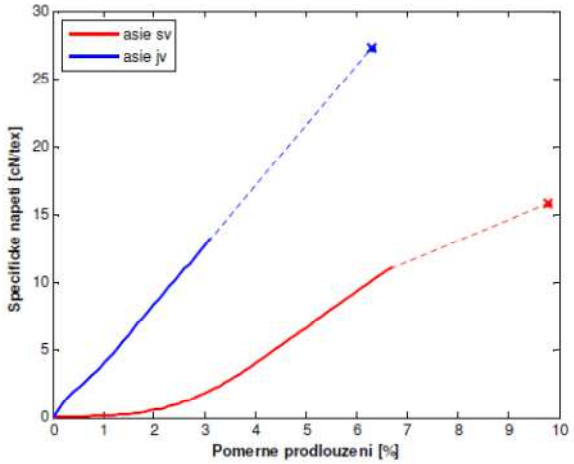
Obr. 28 Variační koeficient pevnosti vláken v závislosti na β_y



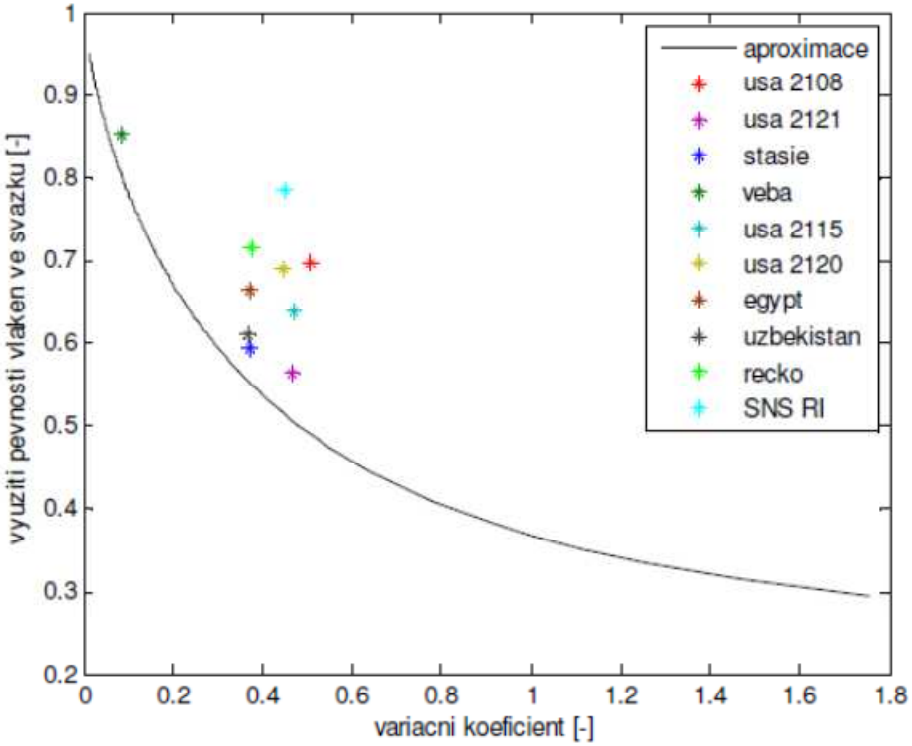
Obr. 29 Variační koeficient pevnosti vláken v závislosti na β_y



Obr. 30 Využití pevnosti vláken ve svazku v závislosti na variačním koeficientu pevnosti vláken: černá čára (34), červená čára aproximace (37), černé body [2], černé kroužky bavlna 35% PES 15%



Obr. 31 Tahové křivky vlákna (modrá čára) a svazku rovnoběžných vláken – bavlna střední Asie



Obr. 32 Využití pevnosti bavlněných vláken ve svazku – porovnání experimentálních a vypočtených hodnot dle vztahu (37), (zelený bod – odběr vláken z pramene, ostatní – odběr z vločky)

5.2 Napětí vlákna při přetrhu

Při modelování pevnosti příze je výchozím parametrem pevnost vláken. Ve vztahu (26) se běžně uvažuje napětí jako síla vztažená na jemnost vlákna nebo na průřez vlákna vypočtený z jeho jemnosti viz vztah (2). V případě vysoce tažných vláken je nutno uvažovat zpřesněné napětí jako sílu působící na průřez vlákna při přetrhu [23].

Na obr. 33 je ideální vlákno o průřezu A_o (průměru d_o) a délce l_o. Po působení tahové síly F dochází k prodloužení vlákna na délku l a ke zmenšení průřezu vlákna na kruh o ploše A a průměru d.

Lze definovat napětí vlákna σ, deformaci ε a dloužící poměr λ dle známých vztahů

$$\sigma = F / A_0 , \ \varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \delta / l_0 , \ \lambda = l / l_0 = 1 + \varepsilon \tag{39}$$

Poissonův poměr ν je definován jako podíl příčné ε_T a podélné deformace ε dle vztahu

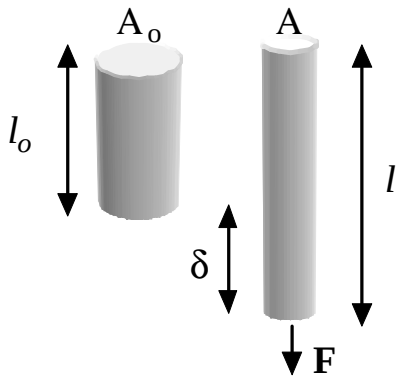
$$\nu = -\varepsilon_T / \varepsilon \quad \text{where} \quad \varepsilon_T = (d - d_0) / d_0 \tag{40}$$

Pro změnu příčného řezu potom platí

$$A / A_0 = (1 - \nu\varepsilon)^2 \tag{41}$$

a změna objemu díky deformaci je

$$V / V_0 = (1 - \nu\varepsilon)^2 (1 + \varepsilon) \tag{42}$$



Obr. 33 Geometrie ideálního vlákna při prodloužení

Pro nestlačitelné materiály (kapaliny, guma) se objem během deformace nemění, takže V/V_o = 1 a pro Poissonův podíl platí ν = 0.5. U většiny vláknotvorných polymerů se objem díky prodloužení zmenšuje (V/V_o > 1) a platí ν < 0.5 (obyčejně $0.2 \le \nu \le 0.45$). Za předpokladu, že se objem během deformace nemění se plocha průřezu vlákna zmenšuje dle vztahu

$$A / A_0 = l_0 / l = 1/(1+\varepsilon) \approx (1-0.5\varepsilon)^2 \qquad (43)$$

Zpřesněné napětí („true stress“ [26]) jako sílu působící na průřez vlákna při přetrhu σ_t je možno vyjádřit vztahem

$$\sigma_t = F / A = \sigma /(1-\nu\varepsilon)^2 \qquad (44)$$

Pro praktické aplikace lze za předpokladu konstantního objemu během deformace použít zpřesněné napětí ve zjednodušeném tvaru [23]

$$\sigma_t = \sigma(1+\varepsilon) \qquad (45)$$

Za uvedených předpokladů lze uvedený faktor zohledňující změny v geometrii vláken v přízi zakomponovat do vztahu (4.26) a potom lze získat vztah

$$\sigma_p = \sigma_v(1+\varepsilon_v)\phi_{vp} = \sigma_s(1+\varepsilon_v)\phi_{sp} = \delta_v(1+\varepsilon_v)\phi_{vs}\phi_{sp} \qquad (46)$$

kde ε_v je tažnost vlákna.

5.3 Orientace vláken v přízi

Orientace vláken v přízi je významným faktorem popisovaným mnoha autory [2], [6], [9], [11].

Většina autorů vychází z práce Gegauffa [24]. Gegauff nalezl v roce 1907 závislost mezi úhlem stoupání šroubovice povrchových vláken v přízi β_D (intenzitou zákrutu) a modulem vláken E_v a modulem příze E_p

$$E_p = E_v \cos^2\beta = E_v /(1+(\pi DZ)^2) \qquad (47)$$

White a kol. [25] odvodil na základě mechaniky kontinua vztah mezi modulem vláken a příze ve tvaru

$$E_p = E_v(\frac{1}{4}+\frac{9R}{4}+\frac{3R}{(1-R)}\ln\sqrt{R} \qquad (48)$$

kde $R = \cos^2 \beta_D$. Pan [21], [22] odvodil faktor orientace jako podíl modulu příze a modulu vláken η_β jako funkci úhlu stoupání šroubovice povrchového vlákna v přízi β_D a Poissonova poměru příze η ve tvaru

$$\eta_\beta = \frac{2\beta_D(1-\eta)+(1+\eta)\sin 2\beta_D}{4\beta_D} \tag{49}$$

Poissonův poměr příze η je popsán vztahem [21]

$$\eta = \frac{\sin^5 \beta_D}{2\left(1-\cos^3 \beta_D\right)\left(\frac{1}{2}\beta_D - \frac{1}{4}\sin 2\beta_D\right)} \tag{50}$$

Lze také uvažovat, že staplová příze se za určitých podmínek chová jako tenká elastická tyč válcového průřezu s dynamickým modulem E a hustotou ρ, kterou prochází podélné zvukové vlnění. Rychlost zvuku c je definována známým vztahem [26]

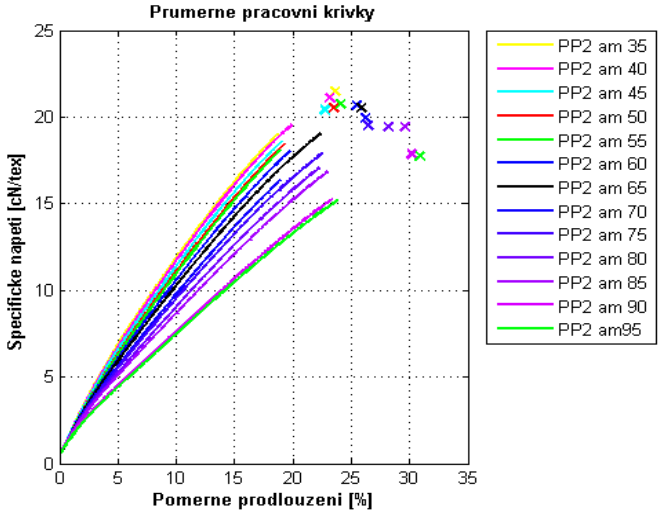
$$c = \sqrt{(E/\rho)} \tag{51}$$

Na základě akustického modulu příze E_y na určité úrovni zákrutu Z je možno vypočítat aproximační orientační faktor η_β dle jednoduchého vztahu

$$\eta_\beta = \frac{E_p}{E_s} \tag{52}$$

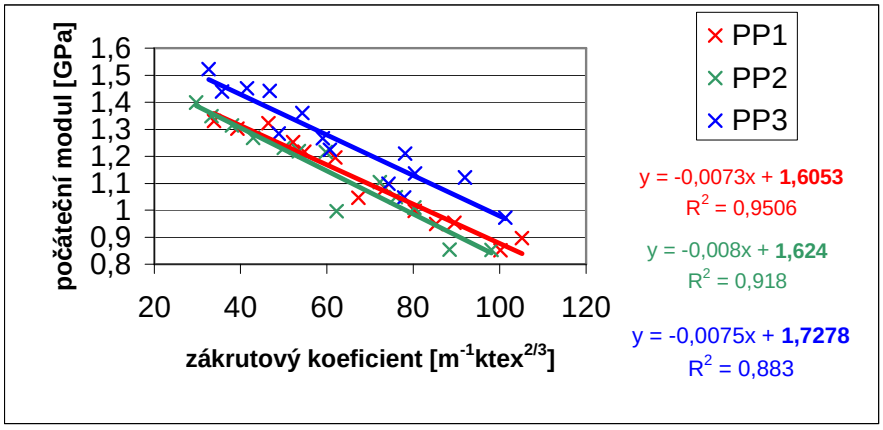
kde E_s je akustický dynamický modul příze na úrovni zákrutu „nula“ (jedná se o svazek rovnoběžných vláken). Akustický dynamický modul E_s nahrazuje modul vláken v rov. (47) a (48).

Na obr. 34 jsou uvedeny průměrné tahové křivky polypropylenových přízí vyrobených ze suroviny typ PP2 v tab. 1 se zákrutovým koeficientem uvedeným v tab. 2 (příze typ 2).



Obr. 34 Tahové pracovní křivky polypropylenových přízí typ PP2 viz tab. 1 a tab. 2

Příze byly předeny od nejmenšího do největšího možného zákrutového koeficientu. Průměrné tahové křivky jsou nakresleny plnou čarou do bodu přetrhu prvního vlákna a dále je zobrazen bod přetrhu s x-ovou souřadnicí odpovídající průměrné tažnosti příze a s y-ovou souřadnicí odpovídající průměrné pevnosti příze. S rostoucím zákrutovým koeficientem klesá pevnost příze i její počáteční modul viz obr. 35. Na obr. 35 jsou uvedeny počáteční moduly přízí ze 3 typů surovin viz tab. 1 a 2. Rozdíly mezi počátečními moduly přízí typu PP1 a PP2, vyrobených z vláken jmenovité jemnosti 2,2 dtex jsou statisticky nevýznamné. Počáteční moduly přízí vyrobených z vláken typu PP3 jmenovité jemnosti 1,7 dtex jsou vyšší než počáteční moduly přízí typu PP1 a PP2.

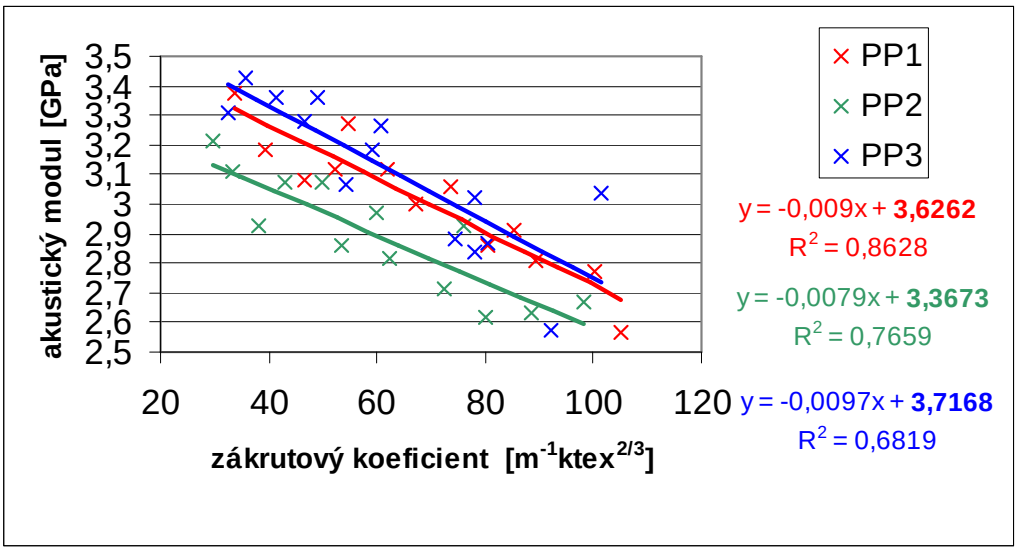


Obr. 35 Počáteční modul polypropylenových přízí viz tab. 1 a 2 jako funkce zákrutového koeficientu

Lineární závislost počátečních modulů na zákrutovém koeficientu je velmi dobrá s korelačními koeficienty R = 0,94 až 0,98 (na obr. 35 jsou uvedeny koeficienty determinace R^2). Úseky regresních přímek vyjadřují počáteční modul na úrovni zákrutového koeficientu a=0. Tato hodnota vlastně extrapoluje počáteční modul nezakrouceného svazku vláken, nalezený na úrovni zákrutového koeficientu a=0. Za použití vztahu 4.52 byl vypočten orientační faktor a zobrazen na obr. 37.

Na přístroji Dynamic Modulus Tester (Lawson Hemphill) s piezoelektrickými krystalovými převodníky byla měřena rychlost průchodu zvuku přízemi, viz tab. 1 a 2. Rychlost zvuku se pohybovala v rozmezí hodnot 1,65 až 1,89 kms^{-1} v závislosti na typu příze a jejím zákrutovém koeficientu. Dle vztahu (49) s použitím hustoty polyprolylenových vláken 940 kgm^{-3} byl vypočten akustický dynamický modul v závislosti na Phrixově zákrutovém koeficientu viz obr. 36. Byla nalezena lineární závislost rychlosti zvuku i akustického modulu na zákrutovém koeficientu. Na obr. 36 je zobrazena lineární závislost akustického modulu na zákrutovém koeficientu, jsou uvedeny i koeficienty determinace. Lineární závislost je podobně jako u počátečního modulu velmi dobrá s koeficienty korelace 0,83 až 0,93. Z výsledků byla nalezena lineární závislost mezi počátečním modulem a akustickým dynamickým modulem s korelačními koeficienty 0,88 pro příze typ PP1, 0,87 pro příze typ PP2 a 0,68 pro příze typ PP3. Úseky regresních přímek získané ze závislosti akustického dynamického modulu na zákrutu vyjadřují akustický dynamický modul na úrovni zákrutového koeficientu a=0. Tato hodnota vlastně extrapoluje akustický dynamický modul nezakrouceného svazku vláken,

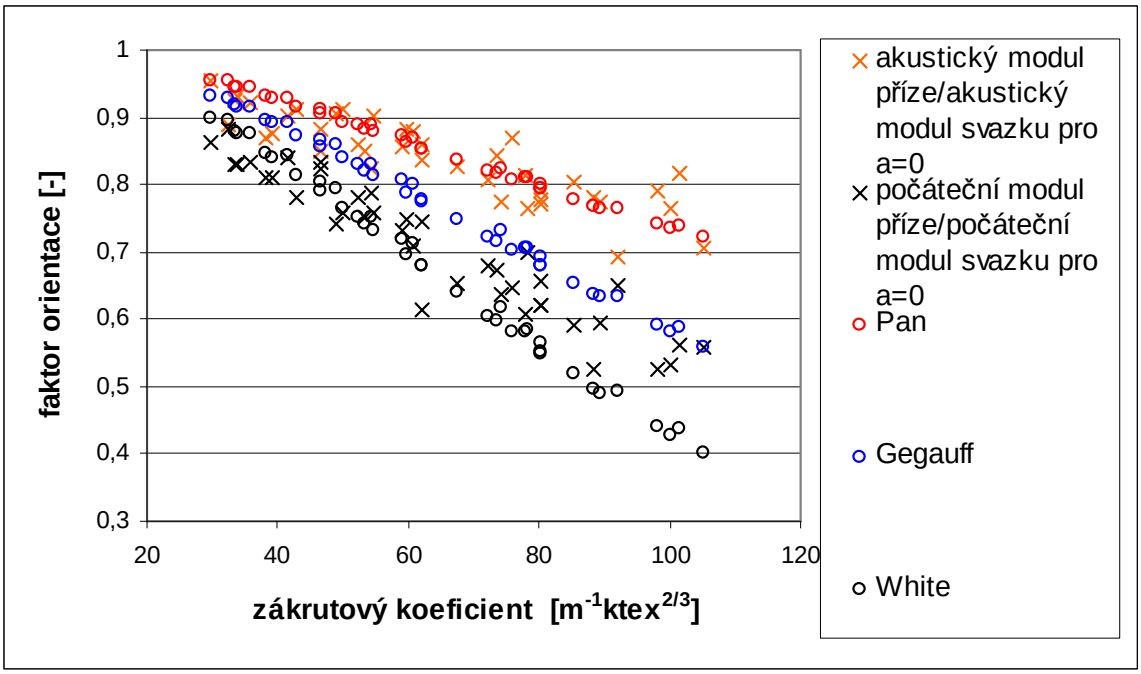
nalezený na úrovni zákrutového koeficientu a=0. Za použití vztahu (4.52) byl vypočten orientační faktor a zobrazen na obr. 37.



Obr. 36 Akustický dynamický modul polypropylenových přízí, viz tab.1 a 2, jako funkce zákrutového koeficientu

Dále byly dle vztahu (52) vypočteny orientační faktory jako funkce zákrutového koeficientu uvedených typů přízí na základě vztahů (47) – Gegauff a (48) – Whitte a vyneseny do grafu na obr. 37. Dle vztahu (49) a (50) byl vypočten Poissonův poměr a orientační faktor (Pan). K výpočtu byly použity vztahy: vztah (25) pro výpočet zaplnění μ s hodnotami limitního zaplnění μ_m = 0.7 s parametrem materiálu a technologie M = 0.0919 m pro příze typ PP1 a PP2 (tab. 4), pro příze typu PP3 byl užit parametr M=0,99 m, vztah (5) pro výpočet průměru příze D a vztah (8) pro výpočet úhlu sklonu povrchových vláken β_D.
Orientační faktor pro uvedené typy přízí vypočtený dle Pana je zobrazen na obr. 37 jako funkce zákrutového koeficientu.
Z výsledků na obr. 37 vyplývá, že závislost orientačního faktoru na zákrutovém koeficientu vypočtená dle Pana (viz vztah 48) koresponduje s hodnotami získanými na základě měření rychlosti průchodu zvuku a jeho přepočtu na akustický modul. Korespondují tedy nejen uvedené modely, ale i experimentální metody.
Parametry pro výpočet zaplnění, úhlu sklonu povrchových vláken a orientačního faktoru dle Pana byly nalezeny na základě experimentální analýzy příčných řezů přízí a orientační faktor vyjádřený jako podíl akustického modulu a extrapolovaného akustického modulu na úrovni zákrutu a=0 byl získán na základě měření rychlosti průchodu zvuku.
Hodnoty orientačního faktoru v závislosti na zákrutovém koeficientu na obr. 37 vypočtená dle vztahu (48) –White, koresponduje s hodnotami získanými na základě podílu počátečního modulu příze a počátečního modulu pro nezakroucený svazek extrapolovaného na úrovni zákrutu a=0.

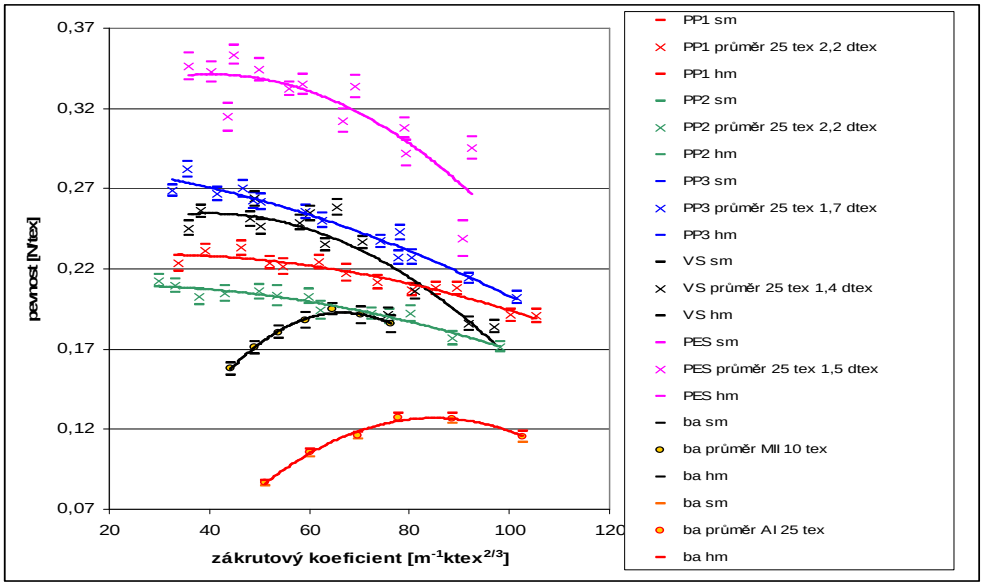
Orientační faktor v závislosti na zákrutovém koeficientu získaný s využitím vztahu (47) Gegauffa a vyjádřený prostým kvadrátem kosínu úhlu sklonu povrchových vláken β_D se nachází mezi hodnotami vypočtenými dle vztahů, které publikoval White a Pan.



Obr. 37 Faktor orientace polypropylenových přízí viz tab. 1 a 2 jako funkce zákrutového koeficientu

5.4 Modely pevnosti přízí

Na obr. 38 je zobrazena závislost pevnosti přízí v závislosti na zákrutovém koeficientu.

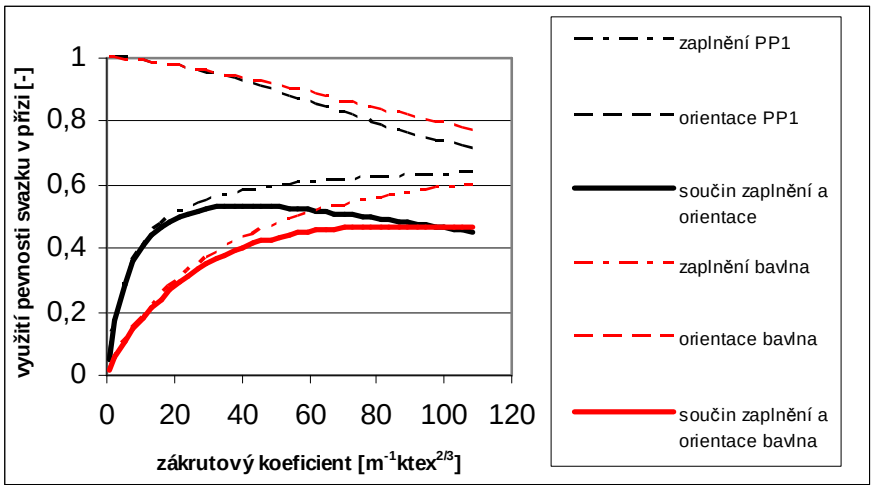


Obr. 38 Pevnost polypropylenových a bavlněných přízí jako funkce zákrutového koeficientu

Pevnost bavlněných přízí s rostoucím zákrutovým koeficientem roste do kritického zákrutového koeficientu, což popisuje řada autorů [2]. U syntetických vláken (PP, PET, VS) na obr. 38 pevnost s růstem zákrutového koeficientu klesá podobně jako u svazku

nekonečných vláken [2], [27]. Tento jev byl pozorován také u polyamidových, aramidových a dalších syntetických vláken.

Pro predikci pevnosti přízí zbývá ještě ve vztahu (26) nalézt vhodné faktory pro využití pevnosti svazku v přízi σ_{sp}. Hlavní strukturální faktory ovlivňující využití pevnosti svazku v přízi jsou zaplnění a orientace vláken, což vyplývá z prací [20], [21] i z výsledků odstavce 3. Zaplnění souvisí s počtem kontaktů v přízi a s mechanismem mezivlákenného tření. S rostoucím zákrutovým koeficientem zaplnění roste do limitní hodnoty a faktor orientace vláken se naopak snižuje a redukuje pevnost. Výhodou je, že zaplnění vnáší do výpočtu vliv suroviny a technologie výroby. Na obr. 39 je znázorněno zaplnění, faktor orientace a jejich součin pro příze z bavlněných a polypropylenových vláken.



Obr. 39 Využití pevnosti jako součin zaplnění a faktoru orientace v závislosti na zákrutovém koeficientu

U syntetických vláken dochází ve srovnání s bavlněnými vlákny k prudšímu nárůstu zaplnění a jeho limitní hodnota je dosažena již při nízkém zákrutovém koeficientu. Při limitním zaplnění se projevuje vliv sklonu vláken a dochází k redukci pevnosti. Na základě uvedených výsledků lze vztah (26) modifikovat na

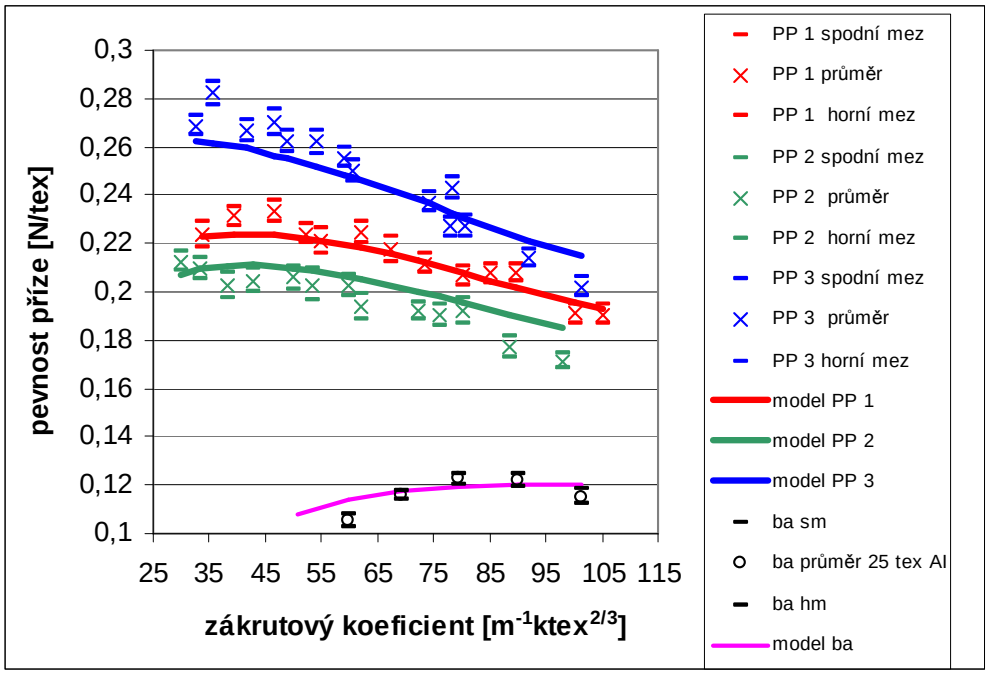
$$\sigma_p = \delta_v (1+\varepsilon_v)\phi_{vs}\phi_{sp} = \delta_v (1+\varepsilon_v)\phi_{vs}\mu\eta_\beta \qquad (53)$$

U bavlněných vláken se běžně měří pevnost vláken ve svazku na zařízení HVI, takže vztah lze modifikovat na

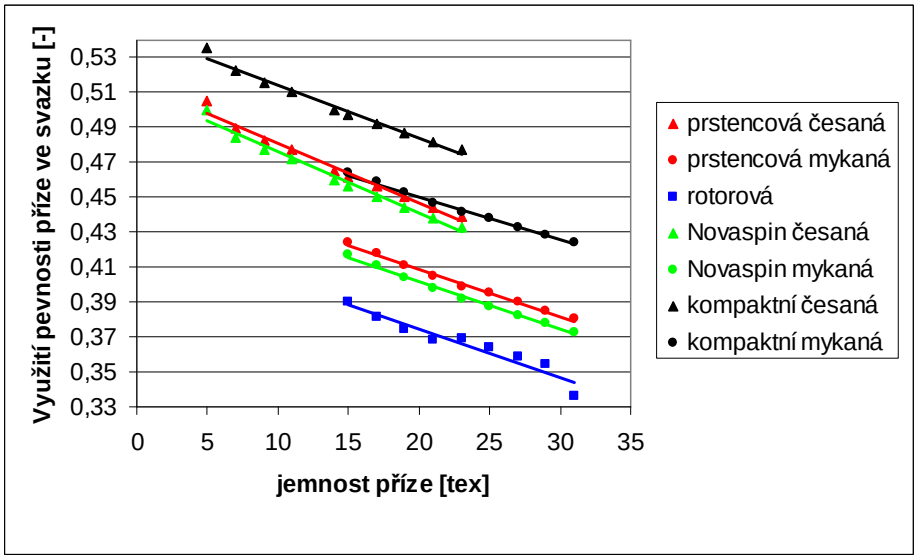
$$\sigma_p = \delta_{HVI} (1+\varepsilon_v)\mu\eta_\beta \qquad (54)$$

Na obr. 40 je vidět shoda pevnosti vypočtené dle vztahů (53) a (54) s experimentálními daty. Na obr. 41 je využití pevnosti bavlněných vláken v přízi vypočtené dle vztahu (54). U použitých přízí byl sledován vliv jemnosti při optimálním zákrutovém koeficientu. Nejvyšší hodnoty využití dosahuje dle očekávání kompaktní příze (vyšší hodnoty dosahuje vždy příze česaná, nižší mykaná), nižší hodnoty jsou u příze prstencové a o málo nižší hodnoty jsou u příze Novaspin. Nejnižší hodnoty pevnosti jsou u příze rotorové, která vykazuje nižší stupeň orientace vláken při vyšším zákrutovém koeficientu. Pro porovnání jsou na obr. 42 [28] hodnoty pevnosti bavlněných přízí získané ze statistiky Uster na 5% úrovni kvality. Ze

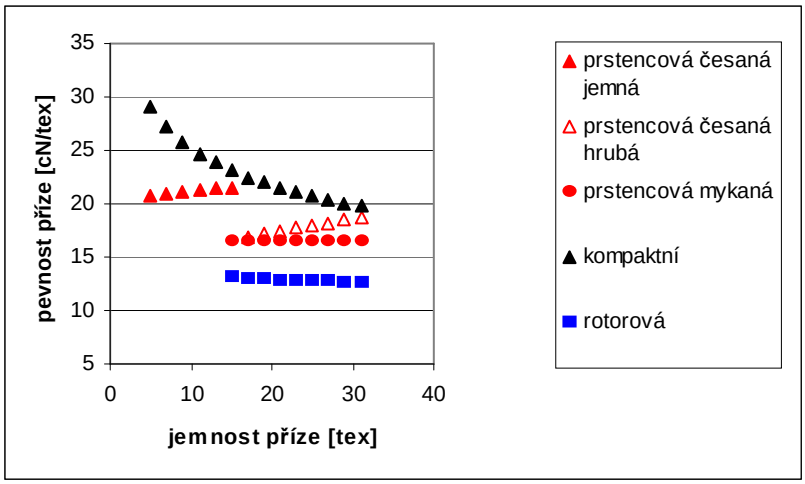
srovnání vyplývá, že model (54) odpovídá experimentálním datům. Jiné sklony přímek lze přičíst např. jiným hodnotám zákrutů.



Obr. 40 Využití pevnosti jako součin zaplnění a faktoru orientace v závislosti na zákrutovém koeficientu



Obr. 41 Využití pevnosti jako součin zaplnění a faktoru orientace v závislosti na jemnosti příze



Obr. 42 Pevnost příze dle statistiky Uster 2007 [28]

6. Závěr

Byly ukázány možnosti modelování strukturních parametrů přízí jako je zaplnění a orientace vláken vedoucí k predikci průměru a pevnosti přízí. Při modelování pevnosti přízí je třeba vzít v úvahu zejména u snadno deformovatelných vláken jejich skutečné napětí při přetrhu. Je také využita pevnost vlákenných svazků, která se závisí na variačním koeficientu pevnosti vláken. Základem je stanovení materiálových a technologických parametrů, které je možno použít pro predikci vlastnosti přízi s ohledem na různé typy vlákenné suroviny a technologie (kompaktní, prstencová, Novaspin, rotorová). Byly ukázány experimentální metody, tj. analýza příčných řezů přízí a analýza rychlosti zvuku, které poskytují srovnatelné výsledky a vedou ke stanovení zaplnění a orientačního faktoru. Hodnoty vlastností vypočtených dle uvedených modelů jsou v souladu s experimentálními hodnotami stanovenými na základě statistiky Uster. Na základě uvedených modelů byla sestavena část vlákno – příze v software Libtex.

7. Literatura

[1] Militký, J.: Textilní vlákna. Kapitola 6 Vlastnosti vláken. Studijní materiály. Fakulta textilní Technická univerzita v Liberci 2011.
[2] Neckář, B.: Příze. Tvorba, struktura, vlastnosti. SNTL Praha 1990.
[3] Project FF-P/047 – Novaspin – High-production spinning machine (2002 – 2004, MPO/FF).
[4] Blažek, Z.: Cesty spřádání staplových vláken systémem průtah – vřeteno v třetím tisíciletí. Textilie na prahu nového tisíciletí. Fakulta Textilní a Výzkumné centrum Textil. Technická univerzita v Liberci 2002.
[5] Křemenáková, D., Krupincová, G.: Yarn compressive deformation. Tenth International Conference on Composites Engineering ICCE/10. Univerzity of New Orleans, July 2002, USA.
[6] Hearle, J., W., S., Grosberg, P., Backer, S.: Structural Mechanics of Fibers, Yarns and Fabrics. John Wiley & Sons, New York 1969.
[7] Žurek, W.: Struktura przedzy. Warszawa 1971.
[8] Neckář, B.: Morfologie a strukturní mechanika obecných vlákenných útvarů. Fakulta Textilní Technická Univerzita v Liberci 1998.
[9] Pan N.: Prediction of Statistical Strengths of Twisted Fiber Structures. J. Mater. Sci. 28, 6107 (1993)

[10] Pan N.: Development of a Constitutive Theory for Short – fiber Yarns. PART IV. The Mechanics of Blended Fibrous Structures. Text. Res. J., (1995).
[11] Křemenáková, D., Mistra, R., Militký, J., Šesták, J., at all: Selected Topics of Textile and Material Science. Published by Publishing House of WBU, Pilsen 2011, Czech Republic, 400pp. ISBN 978-80-261-0062-1.
[12] Křemenáková, D., Militký, J., Ibrahim, S.: Cotton yarn and fabric production: current and future trends, Chap. 12, in the book „Cotton technology for 21 st century“ (P. Wakelyn Ed.), ICAC Book, 43 str. 2010.
[13] Roček, V.: Modelování vnitřní mechaniky příze. Diplomová práce. Fakulta textilní Technická univerzita v Liberci 1996.
[14] Křemenáková, D., Rubnerová, J.: Comparison of methods for yarn packing density evaluation. 30th Textile Research symposium at Mt. Fuji, Shizuoka, Japan 2001. Proceding p. 201-210.
[15] Kolektiv autorů: Interní normy. Výzkumné centrum Textil 2004. Fakulta Textilní Technická univerzita v Liberci.
[16] Křemenáková, D., Viková, M.: Hodnocení struktury a vlastností plošných textilií s ohledem na vliv technologie výroby příze. Průběžná studie VC Textil 2002. Dílčí projekt Systém projektování textilních struktur. ISRN TUL-VCT/B-KT/TZ-02/3/CZ-CZ+SYST.PROJ.
[17] Křemenáková, D., Mertová, I., Kolčavová Sirková, B.: Computer aided textile design ’LibTex’. Indian Journal of Fiber & Textile Research. Vol.33, December 2008. ISSN:0971-0426. 6 pages.
[18] Křemenáková, |D., Militký, J., Ursíny, P. a kol.: Vlastnosti kompaktních přízí. Studie CLUTEX klastr technických textilií 2008.
[19] Křemenáková, D., Militký, J., Ursíny, P. a kol,: Vlastnosti kompaktních přízí. Výzkumná studie Clutex klastr technických textilií 2008.
[20] Pan N.: A Detailed Examination of the Translation Efficiency of Fiber Strength into Composites Strength, Journal of Reinforced Plastics and Composits. Vol. 14, (1995).
[21] Pan N.: Theoretical Determination of the Optimal Fiber Volume Fraction and Fiber Matrix Property Compatibility Polymer Composites, Vol.14, (1993).
[22] Papšíková, P.: Mechanické vlastnosti svazků vláken. Diplomová práce Fakulta textilní Technická univerzita v Liberci 2008.
[23] Militký, J.: The chemistry, manufacture and tensile bahaviour of polyester fibers. Chapt.4 in Handbook of tensile properties of textile. Edited by Bunsell A., Woodhead Publ. Cambridge 2009.
[24] Gegauff C.: Bull Soc Ind Mulhouse 77,153 (1907)
[25] White J.L., Cheng C.C., Spruiell J. E.: J. Appl. Polym. Symp. 27, 275, (1975).
[26] Graff, K. F.: Wave Motion in Elastic Solids, Claredon Press, Oxford, (1975).
[27] McKenna, H., A., Hearle, J.,W.,S., O‘Hear. N.: Handbook of fibre rope technology. Woodhead Publishing in Textiles 2004
[28] http://www.Uster.com: Statistika Uster 2011.

Kapitola 9

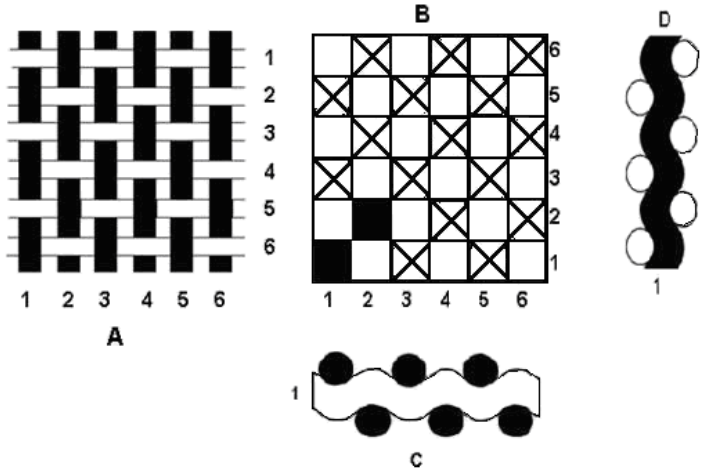
Tkané struktury

Rajesh Mishra[1], Bijoy Behera[2], Jiří Militký[1] a Petr Karel[3]
[1] *Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2, Technická univerzita v Liberci 461 17*
[2] *Dept of Textile Technology, IIT Delhi, India*
[3] *VÚTS Liberec, a.s., Svárovská 619, Liberec IX*

1 Úvod

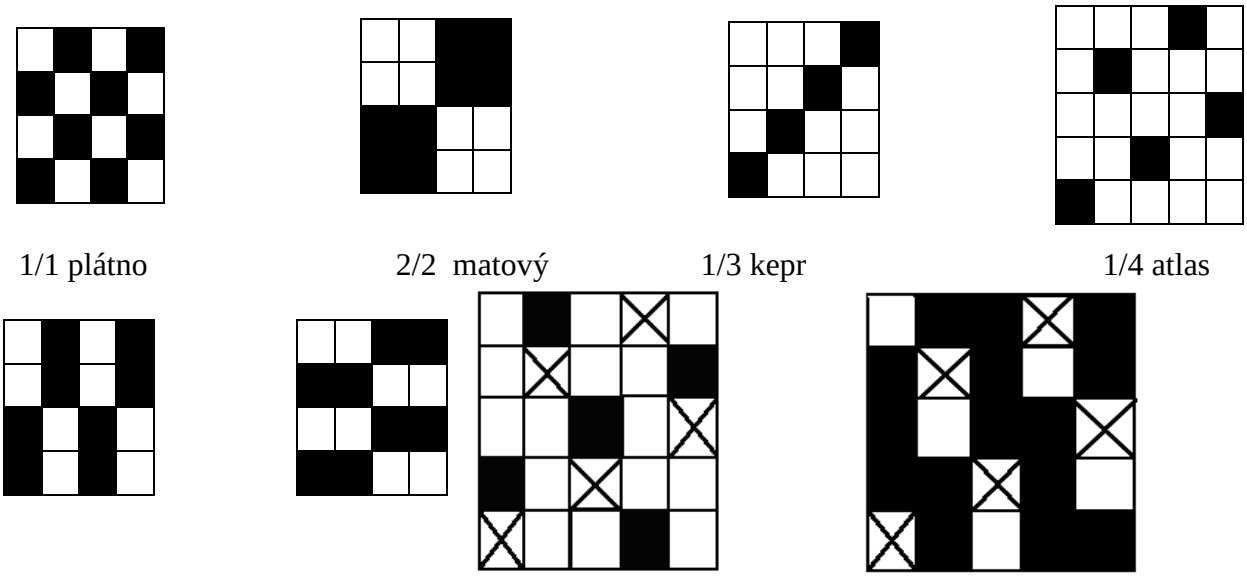
Tkaniny tvoří systém vzájemné propojených útkových a osnovních nití, které svírají v rovině tkaniny pravý úhel [1]. Osnovní nitě jsou orientovány ve směru podélné osy stroje tedy po délce tkaniny a útkové nitě jsou ve směru příčném tedy po šířce. Vzájemné elementární propojení těchto nití se označuje jako vazba [2]. Vazba, spolu s dostavami po útku a osnově a jemnostmi nití, zajišťuje vznik povrchové struktury tkaniny a výrazně ovlivňuje její geometrické a fyzikálně mechanické projevy.

Nejjednodušší vazbou je vazba plátnová, kde dochází k pravidelnému střídání poloh útkových a osnovních nití s nejvyšší frekvencí. Tkaniny s plátnovou vazbou jsou odolné proti posunu nití a jsou relativně tuhé. Struktura plátnové vazby z pohledu svrchu a v příčných řezech je na obr. 1. K vyjádření vzoru je použita v síť složená z buněk (obr. 1 B), kde sloupce schematicky zobrazují osnovní nitě a řádky útkové nitě. Každá buňka, tj. vazný bod, představuje křížení těchto dvou soustav nití. Osnovní vazný bod, tj. případ kdy, je osnovní nit nad útkovou, je znázorněn křížkem nebo jako černá buňka. Útkový vazný bod, tj. případ kdy, je útková nit nad osnovní, je znázorněn prázdnou buňkou.



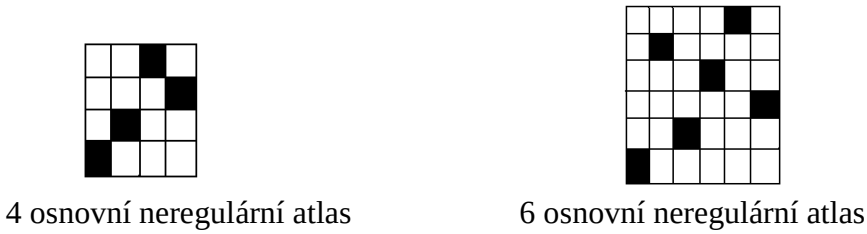
Obr. 1 Plátnová vazba - plošná struktura (A), Vyjádření vazby (B) Příčný řez ve směru osnovy (D) Příčný řez ve směru útku (C)

Regulární tkaniny [3] mají stejnoměrný vzhled. Vlastnosti těchto tkanin lze také jednoduše predikovat. Příklady různých regulárních tkanin jsou na obr. 2.



Obr. 2 Regulární tkaniny

Neregulární tkaniny se běžně používají např. v nábytkářském průmyslu, kde je překrytí nití maskováno barevnými efekty. Pro tyto textilie je predikce mechanických charakteristik obtížnější. Příklady neregulárních tkanin jsou na obr. 3.



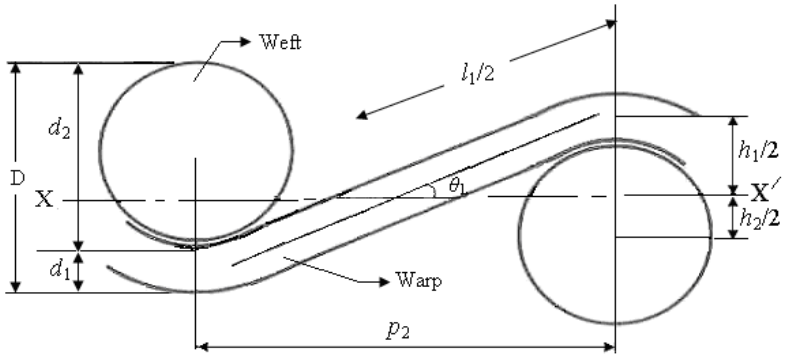
Obr. 3 Neregulární tkaniny

V této kapitole jsou uvedeny vztahy mezi geometrickými charakteristikami tkanin a jejich strukturními parametry.

2 Základní vztahy mezi geometrickými parametry

Geometrické modely tkanin popisuji zejména uspořádání přízí resp. nití ve tkanině. Základní Peircův geometrický model [6] je znázorněn na obr. 4. Definuje uspořádání nití v elementární jednotce (buňce) pro případ přímých neroztažných, ale ohebných nití. Nitě mají kruhový průřez a skládají se z přímých a ohnutých segmentů. Výhody tohoto idealizovaného modelu jsou:

(1) Snadné určení vztahů mezi geometrickými parametry
(2) Možnost určení odolnosti tkaniny proti malým mechanickým deformacím v tahu ohybu a smyku z odolnosti nití proti mechanickým deformacím.
(3) Možnost predikce odolnosti tkaniny proti pronikání vzduchu, vody a světla.
(4) Výpočet maximální hustoty uspořádání nití ve tkanině.



Obr. 4 Peircův geometrický model tkaniny v plátnové vazbě

Na základě tohoto dvourozměrného modelu elementární buňky je možné určit řadu geometrických parametrů tkanin jako je prostor mezi nitěmi, uhel sklonu nití, tloušťka textilie atd. Základní parametry tohoto modelu jsou:

d – průměr nití
p – vzdálenost mezi nitěmi
h – maximální posun osy nitě ve směru normály k rovině tkaniny (výška zvlnění)
θ – úhel který svírá osa nitě s rovinou tkaniny (vazebný úhel v radiánech)
l – délka osy nitě mezi osami dvou sousedních příčných nití (modulární délka)
c - zvlnění (podílové)

Tloušťka tkaniny je v prvním přiblížení *rovna* $D = d_1 + d_2$
Index 1 res. 2 u jednotlivých parametrů specifikuje osnovní (1) resp. útkovou (2) nit.
Z projekce osy příze ve směru osnovy do směru paralelního a normálového vzhledem k rovině tkaniny vycházejí výrazy:

$$c_1 = \frac{l_1}{p_2} - 1 \tag{1}$$

$$p_2 = (l_1 - D\theta_1)\cos\theta_1 + D\sin\theta_1 \tag{2}$$

$$h_1 = (l_1 - D\,\theta_1)\sin\theta_1 + D(1 - \cos\theta_1) \tag{3}$$

Podobné výrazy lze získat pro směr útku pouhou záměnou indexů, tedy:

$$c_2 = \frac{l_2}{p_1} - 1 \tag{4}$$

$$p_1 = (l_2 - D\theta_2)\cos\theta_2 + D\sin\theta_2 \tag{5}$$

$$h_2 = (l_2 - D\,\theta_2)\sin\theta_2 + D(1 - \cos\theta_2) \tag{6}$$

Také platí, že $d_1 + d_2 = h_1 + h_2 = D$ (7)

Je tedy k dispozici sedm rovnic pro celkem jedenáct proměnných. Je tedy třeba zvolit resp. znát čtyři parametry a zbytek lze dopočítat z modelu. Řešení je však v řadě případů dosti komplikované. Existuje celá řada způsobů, jak volit různá zjednodušení resp. zavádět nové vazby, usnadňující řešení tohoto problému.

Vztah mezi p, h, θ a D

Z rov. 2 a 3 lze určit, že:

$$(l_1 - D\theta_1) = \frac{p_2 - D\sin\theta_1}{\cos\theta_1} = \frac{h_1 - D(1-\cos\theta_1)}{\sin\theta_1} \tag{8}$$

resp. $D(\sec\theta_1 - 1) - p_2 \tan\theta_1 + h_1 = 0$ (9)

při náhradě $x_1 = \frac{\tan\theta_1}{2}$

dostaneme, $x_1^2\left(D - \frac{h_1}{2}\right) - p_2 x_1 + \frac{h_1}{2} = 0$ (10)

Pro reálnou tkaninu $x_1 = \frac{\tan\theta_1}{2} = p_2 - \frac{\sqrt{p_2^2 - 2h_1(D - \frac{h_1}{2})}}{2D - h_1} = \frac{p_2 - \sqrt{p_2^2 - h_2^2 - D^2}}{D + h_2}$ (11)

Při použití hodnoty x_1 je pak možné vypočítat nejen θ, l a c ale také další parametry. Podobně lze z rov. 5 a 6 eliminací l a náhradou x_1 získat jeden komplikovanější výraz:

$$\frac{c_1}{2} + x_1\frac{D}{p_2} - x_1^2\left(1 + \frac{c_1}{2}\right) = \frac{D}{p_2}\left(1 - x_1^2\right)\tan^{-1}x_1 \tag{12}$$

Řešení této rovnice vzhledem k neznámé x_1 je však komplikované.

Výše uvedených sedm rovnic se dá řešit speciálními postupy, které jsou částečně uvedeny v této kapitole. Jedna další možnost je použití formálního vztahu:

$$h_1 = f(p_2, c_1) \tag{13}$$

Funkce f se dá nalézt vynesením závislosti p na h pro různé hodnoty c.

Funkční vztahy mezi p, h, c

Pomocí trigonometrického rozvoje rov. 2 a 3 lze dospět k řadám:

$$p_2 = l_1 - \frac{l_1\theta_1^2}{2} + \frac{D\theta_1^3}{3} + \frac{l_1\theta_1^4}{24} + - - - - \tag{14}$$

$$h_1 = l_1\theta_1 - \frac{D\theta_1^2}{2} - \frac{l_1\theta_1^3}{6} + \frac{D\theta_1^4}{8} + - - - - \tag{15}$$

Pokud je θ malé, lze vyšší mocniny θ zanedbat a vyjdou jednoduché vztahy:

$$h_1 = l_1\theta_1,\ p_2 = l_1,\ c_2 = \frac{\theta_1^2}{2},\ \mathrm{h}_1 = p_2\sqrt{2c_1} \tag{16}$$

Po úpravách pak lze dojít k čtyřem rovnicím:

$$\theta_1 = (2c_1)^{\frac{1}{2}} \tag{17}$$

$$\theta_2 = (2c_2)^{\frac{1}{2}} \tag{18}$$

$$h_1 = \frac{4}{3}p_2\sqrt{c_1} \tag{19}$$

$$h_2 = \frac{4}{3}p_1\sqrt{c_2} \tag{20}$$

Tyto rovnice lze také získat úpravami původních sedmi rovnic. Na druhé straně jednoduše definují vazby mezi parametry *h, p, c* a θ.

3 Zablokované struktury

Tkanina, kde osnovní a útkové nitě nemají ve struktuře žádnou možnost volného pohybu a jsou tedy v přímém kontaktu, má zablokovanou strukturu. V zablokované struktuře mají osnovní a útkové nitě minimální možné vzdálenosti. Tyto struktury se hodí pro případy, kdy se požaduje minimální porózita tj. pro textilie odolné vůči větru a vodě resp. proti pronikání předmětů (nože, střely atd.).

Při blokování struktury ve směru osnovy jsou přímé úseky přízí na obr 1 prakticky nulové, takže v rov. (2) a (3) je $l_1 - D\theta_1 = 0$ a tedy

$$\frac{l_1}{D} = \theta_1$$

Rov. 2 a 3 se zjednoduší na tvar

$$h_1 = D(1 - \cos\theta_1)$$
$$p_2 = D\sin\theta_1$$

Podobně při blokování struktury ve směru útku vyjde $l_2 - D\theta_2 = 0$, rov. 7 a 8 se zjednoduší stejným způsobem (ve výše uvedených vztazích se zamění index 1 za 2 a naopak).

Pro tkaniny zablokované v obou směrech pak vyjde:

$$D = h_1 + h_2 = D(1 - \cos\theta_1) + D(1 - \cos\theta_2) \tag{21}$$

$$\text{resp. } \cos\theta_1 + \cos\theta_2 = 1 \tag{22}$$

$$\sqrt{1-\left(\frac{p_1}{D}\right)^2}+\sqrt{1-\left(\frac{p_2}{D}\right)^2}=1 \qquad (23)$$

Tato rovnice ukazuje vztahy mezi vzdálenostmi osnovních a útkových nití pro nejhustší možnou uspořádanou strukturu.

Přímé příčné nitě

Pokud jsou útkové nitě natažené tak, že tvoří přímé úseky, je $h_2 = 0$ a $h_1 = D$. Rov. 3 pak vede ke vztahu $D = (l_1 - D\theta_1)sin\theta_1) + D(1 - \cos\theta_1)$

$$\cos\theta_1=\left(\frac{l_1}{D}-\theta_1\right)\sin\theta_1$$

$$\text{or}\quad \theta_1+\cot\theta_1=\frac{l_1}{D} \qquad (24)$$

Tato rovnice pak definuje maximální hodnotu θ_1 pro daný podíl l_1/D . Pro případ přímých osnovních nití se ve výše uvedených vztazích pouze zamění indexy. Omezením pro realizaci přímých útkových nití je zablokování osnovních nití. V tomto případě je

$$l_1 - D\theta_1 = 0$$

$$\textit{resp.}\quad \theta_1=\frac{l_1}{D}$$

Rov. 3 pak přechází na tvar

$$h_2 = D - h_1 = D - D(1-\cos\theta_1) = D\cos\frac{l_1}{D}$$

(25)

Pokud jsou útkové nitě napřímeny a osnova je právě zablokována platí, že

$$\frac{l_1}{D}=\theta_1=\frac{\pi}{2} \qquad (26)$$

Tyto speciální vztahy platí pro speciální struktury.

4. Nekruhové příčné řezy nití

Původní geometrický model předpokládá kruhové nestlačitelné příčné řezy nití. Reálné průřezy nití ve tkanině jsou však díky silovým působením osnovy a útku nekruhové a stlačitelné. Tlaky mezi osnovou a útkem způsobují zploštění nití i při vysokých úrovních

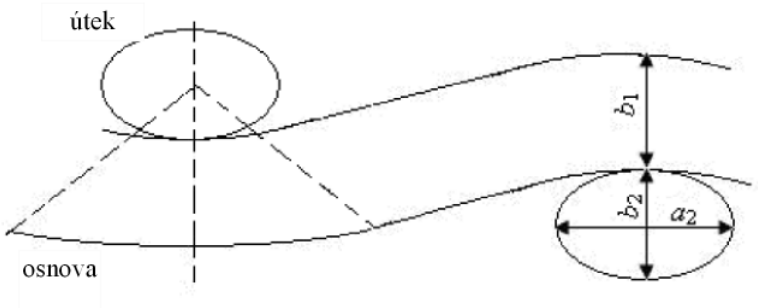
zákrutu. Korekce modelu pro případ eliptického a oválného příčného řezu jsou nejčastější a proto jsou diskutovány v dalším.

Eliptické příčné řezy

Modifikace Peirceho modelu pro eliptické příčné řezy nití je znázorněna na obr 5. Faktor zploštění je definován jako poměr

$$e = \sqrt{\frac{b}{a}}$$

kde b = délka vedlejší osy a a = délka hlavní osy elipsy.



Obr. 5 Eliptické příčné řezy

Plocha elipsy je $(\pi/4)ab$. Pokud je d průměr ekvivalentního kruhového průřezu se stejnou plochou platí, že $d = \sqrt{ab}$ a dále

$$h_1 + h_2 = d_1 + d_2 = b_1 + b_2$$
$$b_1 + b_1 = h_1 + h_2 = \frac{4}{3}\left[p_1\sqrt{c_2} + p_2\sqrt{c_1}\right] \qquad (27)$$

Průměr nitě souvisí s jejím specifickým objemem v a její jemností:

$d_{\text{mils}} = 34.14\dfrac{\sqrt{v}}{\sqrt{N}}$, N je číslo Anglické.

$d_{\text{cm}} = \dfrac{\sqrt{\text{Tex}}}{280.2\sqrt{\phi\rho_{\text{f}}}} = \dfrac{\sqrt{\text{Tex}}}{280}$, *za předpokladu* $\phi = 0.65$, $\rho_f = 1.52$ *pro bavlnu*

Tato korekce se dá použít pro vyjádření vztahu mezi průměrem nitě a výškou zvlnění. Jednoduchým dosazením do rov. 17, kdy vyjde:

$$h_1 + h_2 = d_1 + d_2 = D = 34.14\left(\sqrt{\frac{v_1}{N_1}} + \sqrt{\frac{v_2}{N_2}}\right) \qquad (28)$$

$$h_1 + h_2 = d_1 + d_2 = \frac{1}{280.2}\left(\sqrt{\frac{T_1}{\phi_1 \rho_{f1}}} + \sqrt{\frac{T_2}{\phi_2 \rho_{f2}}}\right) \tag{29}$$

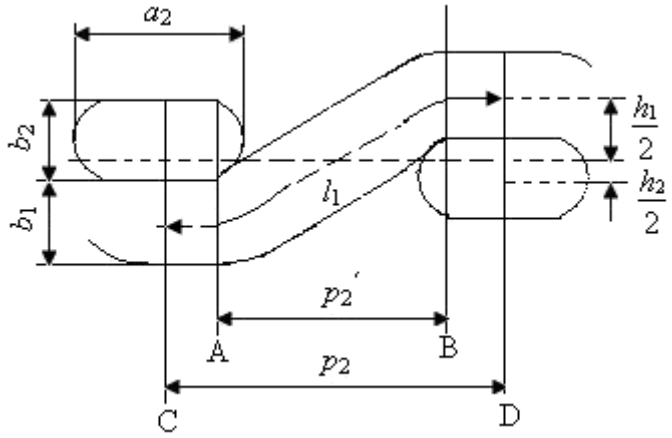
$$= \frac{1}{280}\left(\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}\right) \tag{30}$$

za předpokladu $\phi = 0.65,\ \rho_f = 1.52$ *pro bavlnu*

Tyto vztahy jsou vhodné pro určení zvlnění.

Oválné příčné řezy

V modelu oválného příčného řezu nití [7, 8] znázorněného na obr. 6, jsou *a* a *b* maximální a minimální průměry příčného řezu.



Obr. 6 Oválný příčný průřez

Parametry tkaniny označené čárkou odpovídají zóně AB, která je analogická případu kruhové geometrie a parametry bez označení čárkou odpovídají oválnému příčnému řezu, který se projevuje v úseku CD. Základní vztahy se pak modifikují:

$$p_2' = p_2 - (a_2 - b_2) \tag{31}$$

$$l_1' = l_1 - (a_2 - b_2) \tag{32}$$

$$c_1' = \frac{l_1' - p_2'}{p_2'} = \frac{c_1 p_2}{p_2 - (a_2 - b_2)} \tag{33}$$

Podobně je

$$c_2' = \frac{c_2 p_1}{p_1 - (a_1 - b_1)} \tag{34}$$

$$h_1 = \frac{4}{3} p_2' \sqrt{c_1'} \tag{35}$$

$$h_2 = \frac{4}{3} p_1' \sqrt{c_2'} \tag{36}$$

$h_1+h_2 = B = b_1 + b_2$

Pokud jsou obě soustavy nití zablokované rezultuje závislost

$$\sqrt{B^2 - \left(p_1'\right)^2} + \sqrt{B^2 - \left(p_2'\right)^2} = B \tag{37}$$

5. Predikce vlastností tkanin

Pomocí geometrických parametrů tkanin je možné určit tloušťku, měrný objem a plošnou hmotnost tkaniny a její plošné zakrytí.

Tloušťka tkaniny

Pro nitě kruhového průřezu a plátnovou vazbu je možné určit tloušťku jako

h_1+d_1 *nebo* h_2+d_2, podle toho který je větší (38)

Pokud je projekce obou typů nití stejná je $h_1+d_1 = h_2+d_2$

Pro tento případ je *minimální tloušťka* $=1/2(h_1+d_1+ h_2+d_2) = D$; $h_1 = D - d_1$

Takové tkaniny mají hladký povrch a stejnoměrnou odolnost v oděru. U tkanin s hrubšími a jemnějšími nitěmi v jednotlivých směrech a po protažení až do narovnání jemnější nitě má hrubší příze maximální zvlnění a tkanina má maximální tloušťku

Maximální tloušťka = $D + d_{\text{coarse}}$, a také $h_{\text{coarse}} = \text{D}$

Pokud je příčný řez nití zploštělý vyjde tloušťka jako součet h_1+b_1 nebo h_2+b_2, podle toho která je větší.

Zakrytí tkaniny

Zakrytí tkaniny *K* je definováno jako podíl plochy tkaniny zakryté nitěmi ku celkové ploše tkaniny. Pro případ kruhového příčného řezu platí:

$$\frac{d}{p} = \frac{E\sqrt{T}}{280.2\sqrt{\phi \rho_f}} = \frac{K}{28.02\sqrt{\phi \rho_f}}$$

$K = E\sqrt{T} \times 10^{-1}$ je zakrytí tkaniny

T je jemnost příze (tex), *E* počet nití na cm = 1/*p*, *i*ndex 1 a 2 odpovídá zakrytí po osnově (K_1) a útku (K_2).

Pro $\frac{d}{p} = 1$, je zakrytí maximální,

$$K_{\max} = 28.02\sqrt{\phi \rho_f}$$

Dílčí zakrytí tkaniny je dáno relací:

$$\frac{d_1}{p_1} + \frac{d_2}{p_2} - \frac{d_1 d_2}{p_1 p_2} = \frac{1}{28.02}\left[K_1 + K_2 - \frac{K_1 K_2}{28.02}\right]$$

Vynásobením tohoto vztahu číslem 28.02 a zaokrouhlením 28.02 ≈ 28 rezultuje zakrytí tkaniny ve tvaru:

$$\text{Zakrytí tkaniny} = K_1 + K_2 - \frac{K_1 K_1}{28} \tag{39}$$

Pro oválný příčný řez pak je

$$\frac{a}{p} = \frac{d}{e\,p\sqrt{1 + \frac{4}{\pi}\left(\frac{1}{e} - 1\right)} \times 28.02\sqrt{\phi\rho_f}} \quad \text{zde } e = b/a$$

$$= \frac{K}{e\sqrt{1 + \frac{4}{\pi}\left(\frac{1}{e} - 1\right)} \times 28.02\sqrt{\phi\rho_f}} \tag{40}$$

a pro eliptický příčný řez vyjde

$$\frac{a}{p} = \frac{d}{e\,p} = \frac{E\sqrt{T}}{280.2\ e\ \sqrt{\phi\rho_f}} = \frac{K}{28.02\,e\sqrt{\phi\rho_f}} \tag{41}$$

Zde $e = \sqrt{\frac{b}{a}}$ a $d = \sqrt{ab}$

Hmotnost tkaniny (plošná hustota)

Plošná hmotnost tkaniny (gsm) se počítá ze vztahů

$$\text{gsm} = [T_1 E_1 (1+c_1) + T_2 E_2 (1+c_2)] \times 10^{-1} \tag{42}$$

$$\text{gsm} = \sqrt{T_1}\,[(1+c_1)\,K_1 + (1+c_2)\,K_2\beta] \tag{43}$$

E_1, E_2 jsou počty nití na cm a T_1, T_2 jsou jemnosti nití [Tex], c jsou zvlnění a $d_2/d_1 = \beta$.

Řada parametrů textilií souvisí funkčně se zakrytím a gsm. To je ukázáno pro případ zablokované tkaniny na obr. 8

Měrný objem tkaniny

Měrný objem tkaniny v_F se počítá přímo z definičních vztahů:

$$v_F = \frac{\text{tloušťka tkaniny [cm]}}{\text{plošná hmotnost tkaniny [g/cm}^2\text{]}} \qquad (44)$$

Hmotnost tkaniny [g/cm^2] = 10^{-4} [gsm]

$$\text{Zaplnění tkaniny}, \phi = \frac{v_f}{v_F} \qquad (45)$$

kde v_f, v_F jsou měrné objemy vláken a tkaniny.

Znalost měrných objemů umožňuje tedy výpočet zaplnění, které ovlivňuje řadu transportních vlastností tkanin.

Maximální zakrytí

Maximální zakrytí v zablokovaných tkaninách je možné jen v případě, kdy je útek přímý a osnova a osnova je maximálně ohnutá

$$\frac{d_1}{p_1} = 1 \text{ dává } K_1 = K_{max}$$

a vzdálenost mezi sousedními útkovými nitěmi je

$p_2 = D \sin\theta_1 = D$ (pro $\theta = 90^0$)

$p_2 = d_1 + d_2$

$$\frac{d_2}{p_2} = \frac{d_2}{d_1 + d_2} = \frac{2}{3} \quad \text{pro } d_2 = 2d_1$$

Pak vyjde $K_2 = 2/3\ K_{max}$,

Pokud je $d_1 = d_2$, platí že $d_1 = d_2/p_2 = 0.5$ a $K_2 = 0.5\ K_{max}$

Pro maximální zakrytí je pak možné:

(1) Použití jemné nitě ve směru kde je požadováno maximální zakrytí a hrubší příze ve směru kolmém.
(2) Stejné poměry jako ad (1) ale místo hrubší příze se volí dvě jemné příze ve stejném prošlupu.

Varianta (2) vede ke tkaninám s větší tloušťkou.

Stupeň zploštění pro oválné a eliptické příčné řezy se dá odhadnout z tloušťky tkaniny.

Klasickým případem je popelín, kde pro osnovní nitě platí

$p_1 = d_1$ a pro $d_1 = d_2 = D/2$

Pro zablokování v obou směrech je

$p_1 = D \sin \theta_2$

$d = D/2 = D \sin \theta_2$

$\theta_2 = 30^o = 0.5236$

$\theta_1 = 82^0 18' 1.4364 (\text{užitím } \cos\theta_1 + \cos\theta_2 = 1)$

$p_2 = D\sin\theta_1 = 0.991D \approx 2p_1$

$l_1 = D\theta_1 = 1.14364$

$l_2 = D\theta_2 = 0.5236$

$c_1' = 0.45$, $c_2' = 0.0472$

Tyto vztahy platí pro kvalitní popelíny s maximálním zakrytím a počet osnovních nití na cm je dvojnásobný proti počtu útkových nití na cm.

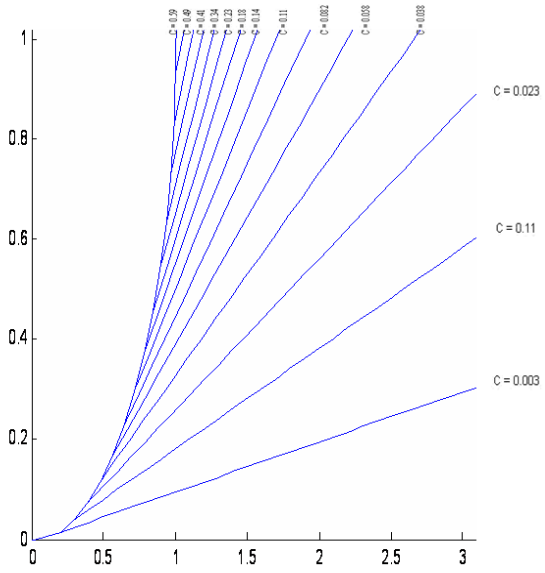
6. Použití geometrického modelu

Základní rovnice získané z geometrického modelu jsou komplikovaně zpracovatelné. Řada výsledků je pouze ve formě grafů a tabulek [9, 10]. Další možností je použití technik „soft modelování“ [11]. Je možné také použít zjednodušených metod a získat vztahy mezi geometrickými charakteristikami tkanin (dostavy, zakrytí, setkání, zvlnění atd.). Peirceho geometrický model se dá pro směr osnovy vyjádřit ve tvaru

$$\frac{p_2}{D} = (\mathbf{K_1} - \theta_1)\cos\theta_1 + \sin\theta_1 \qquad (46)$$

$$\frac{h_1}{D} = (\mathbf{K_1} - \theta_1)\sin\theta_1 + (1 - \cos\theta_1) \qquad (47)$$

kde $\mathbf{K_1} = l_1/D$. Dva podobné vztahy lze určit pro směr útku záměnou indexů 1 a 2. Řešení pro p_2/D a h_1/D lze získat pro různé hodnoty θ_1 (vazebný úhel) v rozmezí 0.1– $\pi/2$ v radiánech. Geometricky jsou tyto závislosti zobrazeny na obr. 7.



Obr. 7 Vztah mezi vzdáleností mezi nitěmi a výškou zvlnění

Obr. 7 je podobný grafu presentovanému Peircem [6]. Je užitečný při hledání vztahů mezi konstrukcí a vlastnostmi tkanin. Hodí se zejména pro:

(1) Zablokované struktury
(2) Standardní tkaniny
(3) Speciální případy, kdy je útková nit přímá

Zablokované struktury

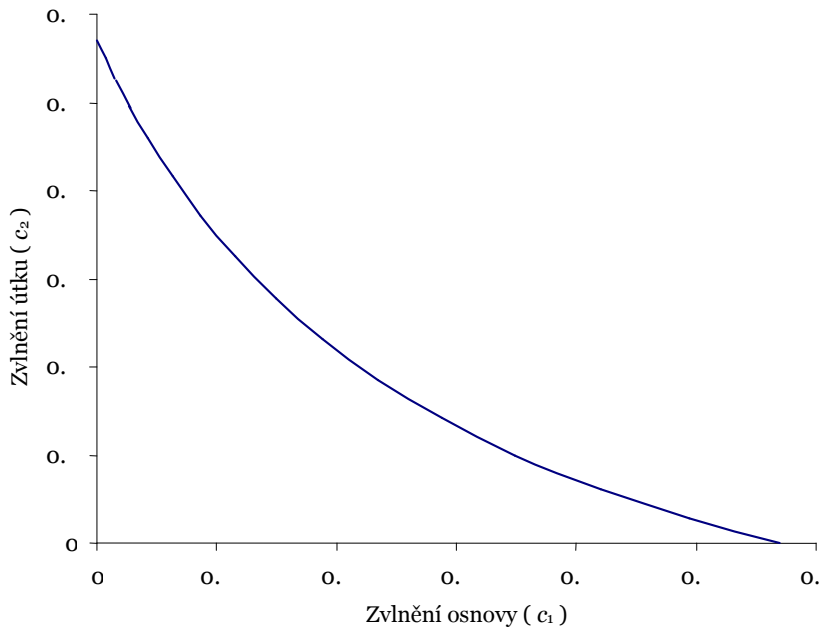
Z obr. 7 je patrná nelineární závislost mezi parametry p a h na levém konci. Tato závislost je pro případ zablokování ve směru osnovy. Je patrné, že křivka pro zablokovanou strukturu ukazuje na změny p_2/D pro rostoucí h_1/D, tj. zvlnění osnovy. Teoretické rozmezí pro p_2/D a h_1/D se mění od 0 do 1. Je zajímavé, že tato křivka je část kružnice s rovnicí:

$$\left(\frac{p_2}{D}\right)^2+\left(\frac{h_1}{D}-1\right)^2=1 \qquad (48)$$

Tato kružnice má střed v místě (0, 1) a poloměr roven 1. Pro zablokování ve směru osnovy lze získat p_2/D a h_1/D z téhož obr. resp. stejných rovnic.

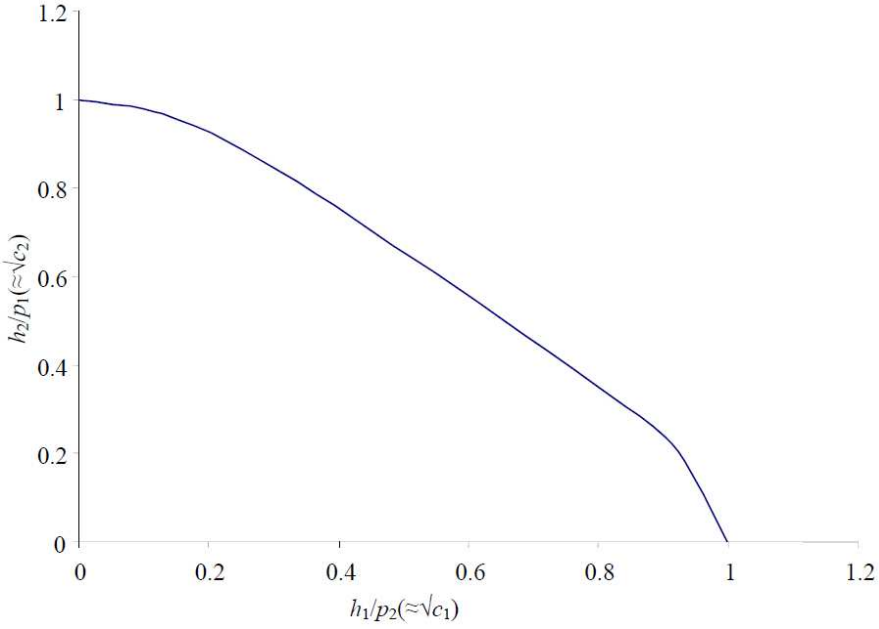
Vztah mezi parametry tkanin v celém rozsahu struktur při zablokování v obou směrech se dá určit také na základě výše uvedených rovnic.

Další užitečný vztah mezi zvlněním v obou směrech je znázorněn na obr. 8. Ukazuje na inverzní nelineární závislost mezi c_1 a c_2. Úsek na ose y odpovídá maximální hodnotě zvlnění při nulové zvlnění v příčném směru. To je případ tkaniny kde jsou útkové nitě přímé a ohyb nastává díky překřížení nití.



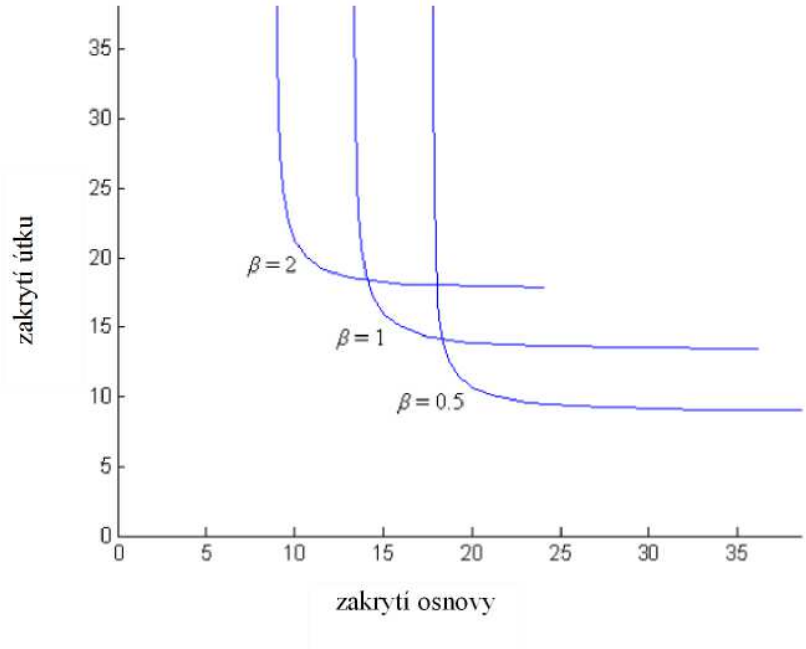
Obr. 8 Vztah mezi zvlněním osnovy a útku pro zablokované tkaniny

Na obr. 9 je znázorněn vztah mezi h_1/p_2 a h_2/p_1. Je patrný lineární trend v centrální části. Jde vlastně o vztah mezi odmocninou zvlnění v obou směrech tkaniny. Je možné také zobrazit vztahy mezi faktorem zakrytí v obou směrech a plošnou hmotností (gsm).



Obr. 9 Vztah mezi zakrytím osnovy a útku pro různá β v zablokovaných strukturách

Na obr 10 je vztah mezi faktorem zakryti osnovy a útku pro různé poměry průměrů útkových a osnovních nití (β). Vztah mezi faktory zakrytí v obou směrech je nelineární jen v úzkém rozmezí β. Pro β = 0.5 je hrubší útková nit aby se zvýšilo zakrytí v tomto směru. Podobně je pro β =2 hrubší osnovní [11-19].



Obr. 10 Vztah mezi zykrytím osnovy a útku

Vztah mezi plošnou hmotností gsm a faktory zakrytí (K_1+K_2) je lineárně rostoucí [14].

Nezablokované struktury

Je zřejmé, že vztah mezi p_2/D a h_1/D je lineární pro různé hodnoty zvlnění, což lze s výhodou použít i pro nezablokované tkaniny. Parametr h_2/D se dá určit z rov. (1–h_1/D) a následně pak p_1/D pro požadované zvlnění útku. Tedy všechny parametry tkanin lzě získat ze zvolené hodnoty p_2/D útků na cm, jemností nití a zvlnění útku.

Čtvercová tkanina

Skutečná čtvercová tkanina má stejné průměry nití, dostavy a zvlnění, tedy:

$$p_1 = p_2,\ c_1 = c_2,\ d_1 = d_2,\ h_1 = h_2 = D/2,\ \theta_1 = \theta_2$$

Ze základních rovnic geometrického modelu pak vyjde:

$$\tan\theta/2 = \frac{2}{3}\left[\frac{p}{D} - \sqrt{\left(\frac{p}{D}\right)^2 - 0.75}\right] \tag{49}$$

To platí pro všechny hodnoty (p/D) $2 \geq 0.75$ nebo $p/D \geq 0.866$, $p/d \geq 1.732$; $d/p \leq 0.5773$
Také $D = 2d = h_1 + h_2 = 2\times(4/3)p\sqrt{c}$

$$\sqrt{c} = \frac{3}{4}\frac{d}{p} = \frac{0.75}{p} \times \frac{\sqrt{Tex}}{280.2\sqrt{\phi\rho_f}}$$

$$c = \left(\frac{0.02677K}{\sqrt{\phi \rho_f}} \right)^2 \qquad (50)$$

Zvlnění se určí ze vztahu $c[\%] = \left(\frac{K}{3.57} \right)^2$

Pro zablokovanou čtvercovou tkaninu je $\cos\theta_1 + \cos\theta_2 = 1$ což znamená, že

$$\cos\theta = 1/2 \text{ and } \theta = 60^0$$

$$p = 2d\sin\theta, 1 = D\theta = 2d\frac{\theta}{3}$$

$$\therefore \frac{1}{d} = 2\frac{\theta}{3}$$

$$\frac{p}{d} = \sqrt{3} = 1.732$$

$$=> \frac{p}{d} = 0.5773$$

$$\text{zvlnění} = \frac{1/d}{p/d} - 1 = 0.2092 = 20.9\%$$

Není tedy možné docílit úplného zakrytí.

7. Závěr

Je patrné, že geometrický model tkaniny umožňuje jak určení základních geometrických parametrů ale také celé řady vlastností. Důležitou skupinu tvoří zablokované struktury, které umožňují konstrukci mezních struktur s ohledem na zakrytí. Některé výpočty se dají zjednodušit pomocí vhodného polynomického rozvoje goniometrických funkcí.

8. Literatura

[1] Newton A (1993), Fabric Manufacture: A Hand book, Intermediate Technology Publications, London.

[2] Robinson A T C and Marks R (1973), Woven Cloth Construction, The Textile Institute.

[3] Grosicki Z (1988), Watson's Textile Design and Colour, Newnes Butterworths.

[4] Weiner L (1971), Textile Fabric Design Tables, Technomic, Stamford, USA.

[5] Seyam, A M (2002), Textile Progress, The Textile Institute, Vol. 31, No. 3.

[6] Peirce F T (1937), J. Text. Inst., 28, T45-112.

[7] Kemp A (1958), J. Text. Inst., 49, T 44.

[8] Love L (1954) Graphical Relationships in Cloth Geometry for Plain, Twill, and Sateen Weaves, Textile Research Journal, Vol. 24, No. 12, 1073-1083.

[9] Weiner L I(1971), Textile Fabric Design Tables, Technomic, Stamford, CT, USA.

[10] Nirwan S and Sachdev S, (2001), B. Tech. Thesis, I.I.T. Delhi

[11] Newton A (1995), The comparison of woven fabrics by reference to their tightness, J.Text. Inst., 86,232-240.

[12] Newton A (1991), Tightness comparison of woven fabrics, Indian Text. Journal, 101, 38-40.
[13] Seyam A M (2003), The Structural Design of Woven Fabrics: Theory and Practice, Textile Progress, Vol.31, No. 3.
[14] Singhal and Choudhury (2008), B. Tech. Thesis, I.I.T. Delhi.
[15] Hearle J W S, Grosberg P, and Backer S, (1969) Structural Mechanics of Fibers, Yarns and Fabrics, Wiley Interscience.
[16] Dickson J B, (1954), Practical Loom Experience on Weavability Limits, Textile Research Journal, Vol. 24, No. 12, 1083-1093.
[17] Russell H W (1965), Help for Designers Construction Factor-An Aid to Fabric Evaluation and Design. Text. Industr., 129, No. 6, 51-53.

ČÁST - III

SPECIÁLNÍ VLASTNOSTI TEXTILNÍCH STRUKTUR





Kapitola 10

Metrologie optických vlastností textilií s vysokou viditelností

Michal Vik, Martina Viková
Laboratoř Měření Barevnosti a Vzhledu, Katedra Materiálového Inženýrství, Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, michal.vik@tul.cz

1. Úvod

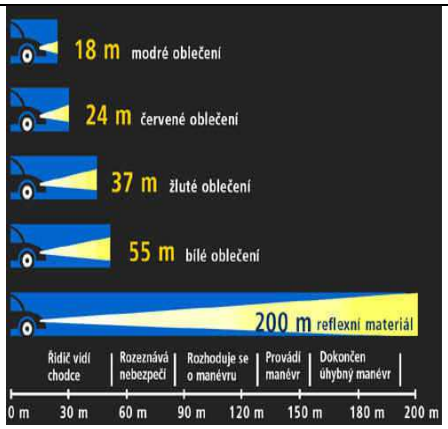
Jak již napovídá samotný název hlavním úkolem varovných textilií je upozornit okolí na přítomnost nositele takové textilie. Typickými aplikacemi těchto textilií jsou ochranné bezpečnostní vesty, kombinézy apod.

Každý den dochází na sinicích k vážným dopravním nehodám. Jejich oběťmi bývají často chodci. Příčinou mnoha tragických nehod je nedostatečná viditelnost. Auta i cyklisté mají povinnost za snížené viditelnosti svítit, chodci takovou povinnost zatím nemají, přitom jsou v silničním provozu ti nejzranitelnější. Jen málokterý noční chodec dbá na to, aby byl vidět, proto se není čemu divit, že ze 134 smrtelných nehod v roce 2013 se stalo osmdesát v noci. Policisté s úředníky ministerstva dopravy proto připravují zákon, který nařídí nočním chodcům, jež se pohybují na krajnici, aby nosili reflexní prvky. Chodec v černém kabátě je prakticky neviditelný [1], přitom stačí použít jednoduchý snímatelný reflexní pásek. „Vidět a b
ýt viděn“ je základní pravidlo bezpečnosti na silnicích.

1.1 Zvýšení viditelnosti

Obecně lze zvýšit viditelnost pracovníků nebo chodců pomocí barev s vyšším celkovým odrazem jak dokumentuje obrázek 1. Pokud je oblečení vybaveno doplňky z fluorescenčních materiálů, které zvyšují světelný kontrast vůči pozadí, prodlužují tak vzdálenost, na jakou může řidič chodce nebo cyklistu zaznamenat. Fluorescenční materiály – zvyšují viditelnost za denního světla a za soumraku, ve tmě však svou funkci ztrácejí, neboť princip jejich funkčnosti spočívá v re-emisi dopadajícího záření, takže v určité části spektra se jeví tak, jako by jejich odrazivost byla vyšší než 100%. Z tohoto důvodu jsou dnes oděvy s vysokou viditelností doplňovány retro reflexními materiály, nejčastěji ve formě různých pásků, které zvyšují viditelnost nositele až na 200 metrů.

Uvážíme-li, že při rychlosti 75km/h potřebuje řidič nejméně 31 metrů (1,5 sekundy) na to, aby si uvědomil nebezpečí a odpovídajícím způsobem zareagoval. Je zřejmé, že pouze s reflexními materiály chodci a cyklisté dají řidiči dostatek času na řešení nastalé dopravní situace. Zjednodušeně lze říci, že oblečení s retro reflexními prvky je v noci vidět na 3x větší vzdálenost než bílé oblečení a více než na 10x větší vzdálenost než oblečení modré [2].



Obr. 1 Ukázka obvyklých vzdáleností, při kterých je řidič schopen rozpoznat chodce [2]



Obr. 2 Ukázka zvýšení rozlišování osob pomocí retroreflexních pásků na pracovním oblečení, převzato z [3]

Obdobné příklady jako v dopravě bychom mohli najít jak u bezpečnosti práce, tak i řadě jiných oblastí lidské činnosti. Je tedy velmi důležité sledovat optické vlastnosti těchto textilií, neboť tyto zajišťují funkčnost textilií s vysokou viditelností.

Testování výrobků s vysokou viditelností sleduje řada mezinárodních norem, z nichž v textilní oblasti je nejdůležitější norma EN ISO 20471:2013 [4]. Tato mezinárodní norma obsahuje požadavky týkající se posouzení rizika a analýzy rizika oděvních součástí s vysokou viditelností.

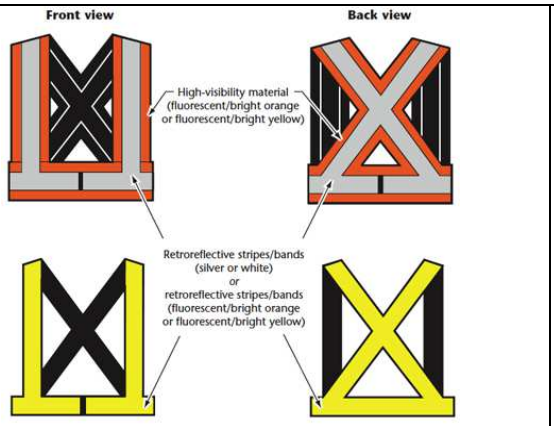
Definuje pojem nápadnost, který je chápán jako vlastnost, která k předmětu snadno upoutává vizuální pozornost. Nápadnost je určena kontrastním jasem předmětu, barevným kontrastem, vzorem a vzhledem a pohybovými charakteristikami vzhledem k okolnímu pozadí, proti kterému je viděn.

Obsahuje kvalitativní požadavky jak na barvu a retro reflexi, tak na minimální plochy a umístění materiálů na ochranném oděvu.

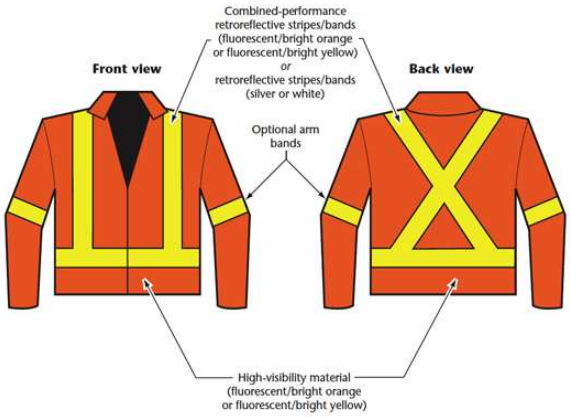
Podle zastoupení prvků zvyšujících viditelnost definuje norma tři třídy, z nichž každá poskytuje jinou úroveň nápadnosti, třída 3 je třída, která poskytuje nejvyšší stupeň nápadnosti proti pozadím nejvíce se vyskytujícím v městských a venkovských situacích při denním světle a v noci.

EN 471 Třída 1 - nejnižší úroveň ochrany. Celková fluorescenční plocha musí být nejméně 0.14 m² a retro reflexní prvky musí mít plochu minimálně 0.10 m². Oděvy splňující tyto požadavky mohou být použity pouze v případě, kdy existuje malý stupeň rizika.

EN 471 Třída 2 – představuje oproti třídě 1 lepší ochranu, a to především ve dne, soumraku a mlze. Celková fluorescenční plocha musí být nejméně 0.50 m² a retro reflexní plocha 0.13 m². Třída 2 se typicky používá v přístavech, na železnicích, staveništích, parkovacích místech a na dalších místech, kde se třída 3 nevyžaduje.

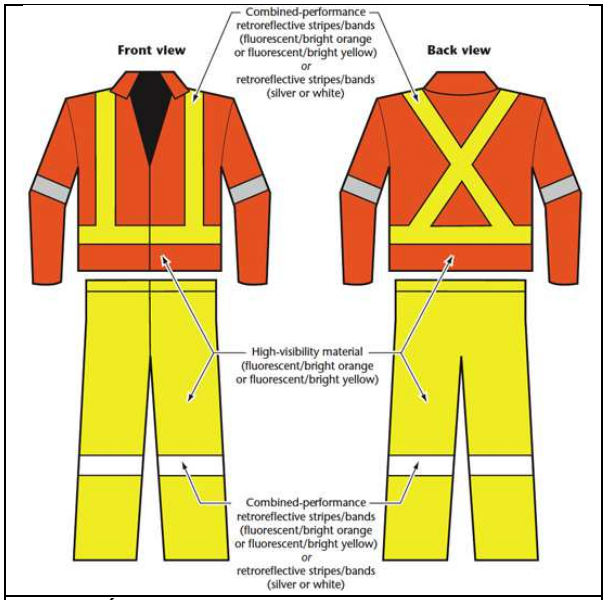


Obr. 3 Ukázka řešení ochranného oděvu Třídy 1



Obr. 4 Ukázka řešení ochranného oděvu Třídy 2

EN 471 Třída 3 – je nejvyšší úrovní ochrany, celková fluorescenční plocha musí být nejméně 0.80 m² a retro reflexní prvky musí zaujímat minimálně 0.20 m². Používá se obvykle na pracovištích s vysokými nároky na viditelnost osob, v blízkosti rychle se pohybujících vozidel na silnicích, apod.



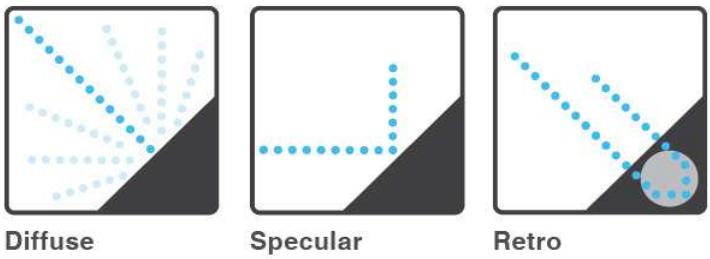
Obr. 5 Ukázka řešení ochranného oděvu Třídy 3, kdy jsou kombinovány různobarevné podklady

Jak již bylo uvedeno nápadnost je určena kontrastním jasem předmětu, barevným kontrastem, vzorem a vzhledem a pohybovými charakteristikami vzhledem k okolnímu pozadí, proti kterému je viděn. Jasový a barevný kontrast je typicky zajišťován pomocí dvou jevů, a sice retro reflexe a fluorescence.

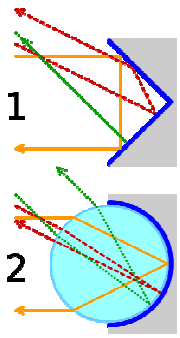
1.2 Retroreflexe

Retro reflexe je zvláštní optický jev týkající se odrazu světelných paprsků. Při retro reflexi se většina z dopadajících paprsků vrací zpět k původnímu zdroji, na rozdíl od ideálního difúzního odrazu, kdy se odražené paprsky šíří všemi směry v pomyslné polokouli a zrcadlového odrazu (specular), kdy u hladkých povrchů se většina paprsků odrazí

pod zrcadlovým úhlem, tedy platí zákon o zachování úhlu odrazu vůči úhlu dopadu. Retro reflexe lze dosáhnout pomocí koutového odražeče, či obdobných optických prvků jako jsou reflexních sféry, apod. [5].
Koutový odražeč je založen na poměrně jednoduchém geometrickém principu. Je tvořen třemi zrcadlovými na sebe kolmo usazenými plochami, které takto dohromady vytváří roh krychle. Paprsek dopadající do takto uspořádaných ploch je odražen vždy v původním směru.

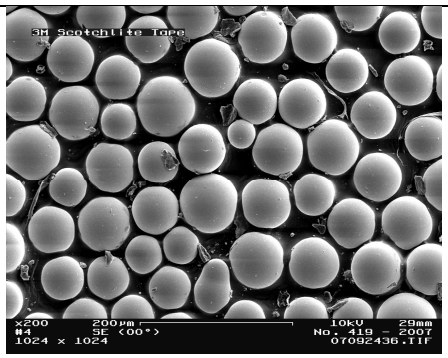


Obr. 6 Zjednodušené schema tří základních odrazů

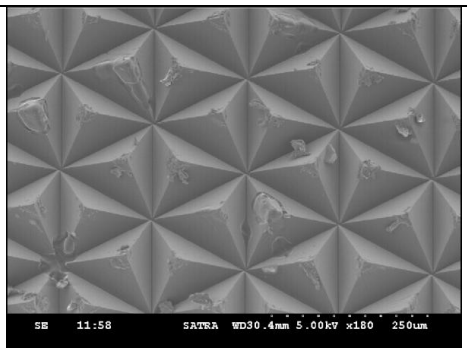


Obr. 7 Základní typy retroreflexních prvků [6]
1) koutový odražeč,
2) reflexní sféra

Koutové odražeče lze uspořádat do plochy, čehož je užito při vzniku retro reflexních fólií. Mohou mít formu troj a více úhelníkových ploch jako je tomu u retro reflexní pásky firmy GORETEX®, která kombinuje retro reflexi s fluorescenčním podkladem.



Obr. 8 Mikroskopický snímek retro reflexní pásky 3M Scotchlite tvořené reflexními sférami. Foto [8], SEM 200x



Obr. 9 Mikroskopický snímek retro reflexní pásky tvořené koutovými odražeči. Foto [9], SEM 200x

1.3 Typy reflexních fólií

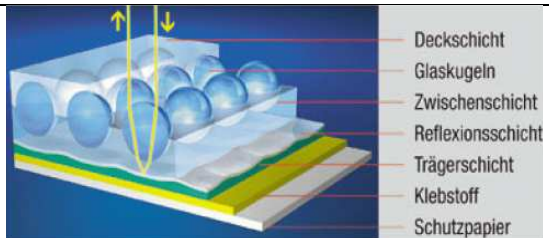
Podle vnitřní konstrukce můžeme dělit retro reflexní fólie do tří skupin [10]: A, B a C:

Typ A – Fólie se zapuštěnými mikrokuličkami (balotinou)

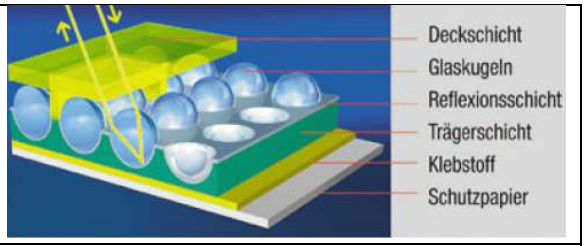
Tato technologie byla první generací folií založených na retro reflexních mikrokuličkách, nicméně v současné době ustupuje do pozadí. Důvodem je vysoký pokles svítivosti v případech, kdy dochází k pozorování pod širším úhlem. Používá se zejména pro nefrekventované venkovské cesty a místa s nízkým stupněm osvětlení v noci (např. silnice v obytných zónách) a tam, kde jsou dopravní značky umístěny spíše níže (do výšky 2,5 m).

Typ B – Fólie se zapouzdřenými mikrokuličkami (balotinou)

Toto řešení je ideální například pro venkovské silnice nebo na v noci málo osvětlená předměstí. Tyto fóliové materiály s vysokou intenzitou odrazivosti (tzv. „high intensity grade“) dosahují až trojnásobné svítivosti a v širším úhlu, než fólie označované jako „engineering grade“. Dosahují odpovídajících hodnot reflexe již při úhlu 40°, to umožňuje použití této technologie i u ochranných oděvů, kde lze předpokládat z principu užití širší zobrazovací úhly.



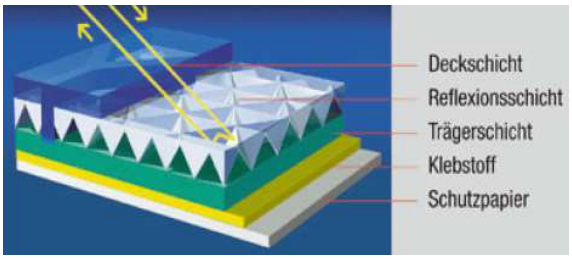
Obr. 10 Konstrukce fólie typu A



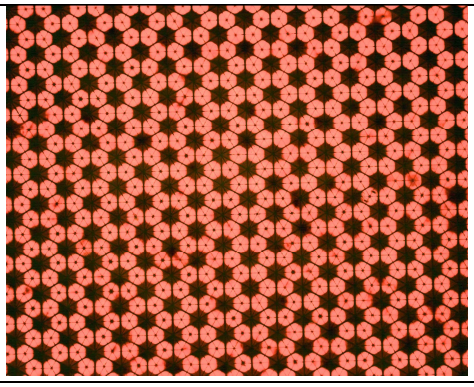
Obr. 11 Konstrukce fólie typu B

Typ C – Fólie s koutovými odražeči

Technologie koutových odražečů, někdy označovaná jako technologie mikro hranolů, byla vyvinuta speciálně pro použití u dopravního značení na dálnicích, rychlostních komunikacích a okresních silnicích, kde je třeba z důvodu vyšších rychlostí zprostředkovat dopravní informaci řidičům dříve. Mikro hranolové fólie dosahují výborných výsledků i na delší vzdálenosti a vyznačují se vysokým kontrastem i v zářícím a rušném prostředí (v rušivém vlivu světelných poutačů, billboardů atd.). Tento typ je k dispozici v kategorii RA2 a RA3 u mnoha dodavatelů. Technologie mikro hranolů je ve svítivosti třikrát účinnější ve srovnání s fóliemi typu B a to i v kosých úhlech. Mikro hranoly jsou obvykle vyráběny metodou gaufrování (embossing), kdy požadovaný vzor je vytlačen to vrstvy termoplastického polymeru, jak můžeme vidět na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu na obrázku 9. Aby nedocházelo k poškození vzoru takto vzniklých koutových odražečů, je rastr překryt ochrannou vrstvou z transparentního filmu s dostatečnou odolností vůči působení denního světla, viz. obrázek 12. V případě textilních aplikací je nutné zajistit dostatečnou flexibilitu polymeru tvořícího rastr koutových odražečů. Obecně lze říci, že textilní pásky konstruované podle typu C mají vyšší ohybovou tuhost než pásky A a B. Jako podkladová textilie se obvykle používají tkaniny či pleteniny ze směsných přízí PE/PA, popř. PE/Aramid.



Obr. 12 Konstrukce fólie typu C



Obr. 13 Mikroskopický snímek retro reflexní pásky GORETEX tvořené koutovými odražeči. Foto LCAM DMS TF TU Liberec, EPI BF 50x

Vzhledem k tomu, že retro reflexní pásky jsou dnes běžnou součástí pracovních oděvů je nutné uvažovat i jejich údržbu. Přirozenou vlastností reflexních pásků a folií je stárnutí, které závisí na typu materiálu, na podmínkách jeho používání, na prostředí a na postupech údržby.
Na retro reflexní vlastnosti všech odrazivých materiálů má vliv znečištění. Každý druh špíny, včetně kapalných chemikálií, tuků a podobných látek, sníží jas znečištěného místa. Agresivní chemikálie (např. kyseliny a zásady) mohou obvykle stříbrný retro reflexní středový proužek poškodit. Často je doporučováno, aby bylo prováděno ošetření ochranných oděvů například u hasičů po každém zásahu.
Forma 3M udává, že jejich stříbrné reflexní materiály 3M Scotchlite mohou být prány v domácí pračce i průmyslovým způsobem při běžně používaných teplotách, přičemž nepraskají a nejsou poškozovány teplem v normálním rozsahu teplot. Nicméně je nutno maximální počet ošetřovacích cyklů s využitím jednotlivých metod péče o hotový oděv určit formou zkoušky. Řada výrobců sice uvádí, že jejich výrobky snesou více jak 50 pracích testů, nicméně výsledky kontrolních testů ukazují, že řada na trhu dostupných výrobků nejen, že toto kritérium nesplňuje, ale co je na pováženou, dokonce některé z nich nesplňují požadavky příslušných norem ani před začátkem použití [11].

1.4 Fluorescence

Již bylo uvedeno, že textilie se zvýšenou viditelností se skládají minimálně ze dvou prvků zajišťujících nápadnost jejího nositele. Typicky jsou používána fluorescenční barviva zajišťující nápadnost textilie. Fluorescenční barviva můžeme rozdělit do tří kategorií. Do první patří anorganické fluorochromy, do druhé opticky zjasňující prostředky, které jsou používány pro zvýšení vnímané bělosti materiálů. Třetí kategorií jsou pak fluorescenční barviva pracující ve vizuální oblasti spektra. Jako fluorofory se používají fluoresceiny, rhodaminy, kumariny, pyreny, a pod. Typická oblast použití fluorescenčních barviv, vedle aplikací na textiliích s vysokou viditelností, se soustřeďuje do oblasti analytické, kde díky intenzivní fluorescenci a reaktivním skupinám schopným reagovat s nukleofilními skupinami biologického substrátu je možno sledovat strukturu substrátu například pomocí konfokální světelné mikroskopie. Reaktivní luminofor se naváže na specifické části substrátu (proteiny, apod.) a tím je „označí“ v příslušném mikroskopickém snímku. V současnosti lze díky použití spektrálně citlivých detektorů u konfokálních mikroskopů rozlišit selektivně obarvené části preparátů.
Pravděpodobně první zmínka o luminiscenci pochází od španělského lékaře a botanika Nicolase Monardese z roku 1565 o modré opalescenci vody, ve které bylo vyvařeno dřevo stromu objeveného v Mexiku (zřejmě druh *Eynsemhardtia polystachia*). Pojem fluorescence zavedl až George Stokes (1819-1903). Zjistil, že po ozáření UV světlem dochází u některých látek k emisi viditelného světla. Dalšími pokusy potvrdil, že po absorpci světla o nižší vlnové délce dochází k emisi světla o vyšší vlnové délce. Tento rozdíl podle něj nazýváme Stokesův posun. První teorie o vlastnostech fluorescence a fosforescence vznikly až ve 20. a 30. letech 20. století. Jsou to teorie luminiscenčních center (A. Jablonski), kvantový výtěžek a základní postuláty (S.I. Vavilov), vyhasínání luminiscence (E. Gaviola), polarizace fluorescence (Weigert, F. Perrin), FRET (F. a J. Perrin, Förster) [12].

Fluorescenci řadíme k tzv. Fotoluminiscenci, kam patří ještě fosforescence. Vedle fotoluminiscence rozlišujeme také elektroluminiscenci, chemiluminiscenci, bioluminiscenci, atd. *„Luminiscence je definována jako spontánní záření tělesa, představující přebytek nad teplotním zářením, které je charakterizováno doznínáním, jehož trvání značně převyšuje periodu světelných kmitů“* [13].
Zjednodušeně můžeme rozdíly mezi fluorescencí a fosforescencí popsat následujícím způsobem:

Fluorescence

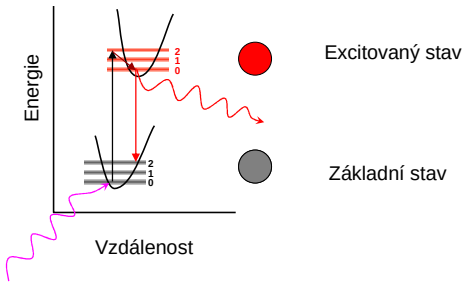
- Emise z excitovaných singletových stavů
- Prakticky: fluorescenci pozorujeme během buzení a po jeho vypnutí rychle mizí
- Doba dohasínaní τ (Lifetime) je průměrný čas, který uplyne od excitace po emisi – je řádově 1 – 10 nanosekund

Fosforescence

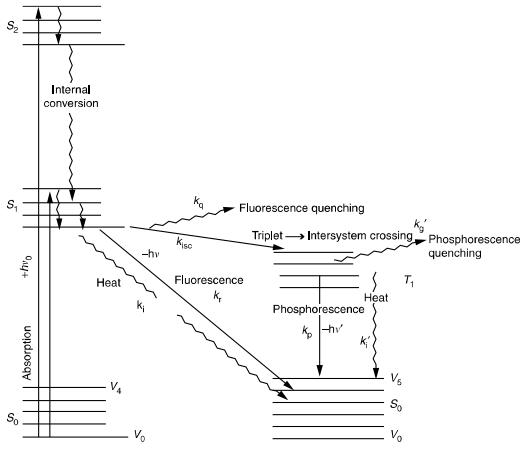
- Emise z excitovaných (zakázaných) tripletových stavů
- Prakticky: fosforescence má mnohem delší dobu dohasínání než fluorescence
- Doba dohasínáni řádově milisekundy až sekundy

1.5 Frank-Condonův princip při absorpci

Absorpce fotonu elektronem (excitace molekuly) je velmi rychlý proces v řádu femtosekund (10^{-15}s). Protože atomové jádro je mnohem těžší než elektron, během absorpce fotonu se nepohybuje. Po absorpci fotonu - excitaci se celá molekula nachází v nestabilním stavu („je horká“) a vibruje, aby se zbavila energie (a „ochladila se“). Po absorpci světla dochází k excitaci fluoroforu na některou z vyšších elektronových a obvykle i vibračních hladin, následně však dochází k relaxaci molekuly na nejnižší vibrační hladinu elektronového stavu S1 (vnitřní konverze). Tento proces je velmi rychlý (10^{-15} s), takže k němu dochází před samotnou fluorescencí. Z této hladiny potom molekula přechází zpět do základního stavu za uvolnění energie buď nezářivými procesy, nebo zářivě fluorescencí, jak dokumentuje obr. 14.



Obr. 14 Zjednodušené schema křivek potenciálních energií elektronových stavů pro základní a první excitovaný stav



Obr. 15 Jablonského diagram pro popis excitovaných stavů [15]

Základním schématem používaným k popisu fluorescence je tzv. Jablonského diagram (obrázek 15), který zobrazuje možné přechody molekuly mezi jednotlivými energetickými hladinami při interakci se světlem [12].
V některých molekulách může dojít k inter systémové konverzi ze singletní hladiny (S1) na energeticky nižší tripletní hladinu (T1). Tento proces je o několik řádů pomalejší než fluorescence, protože při něm dochází k překlopení spinu a přechod z tripletní hladiny (T1) na základní singletní (S0) je spinově zakázaný. Vyzáření světla z tripletní hladiny se nazývá fosforescence a je v porovnaní s fluorescencí posunuta k červené oblasti spektra.
Intenzita luminiscence je vyjádřena jako počet fotonů procházejících v daném směru jednotkovou plochou za jednotku času. Je závislá na koncentraci excitované látky a charakterizovaná vztahem:

$$I_f = I_{abs}.\Phi_f \tag{1}$$

Kde I_{abs} je intenzita absorbovaného světla a Φ_f kvantový výtěžek fluorescence, který lze vyjádřit jako

$$\Phi_f = \frac{N_F}{N} \tag{2}$$

Kdy N_F je počet zářivých kvant látkou absorbovaných a N počet kvant látkou vyzářených. Důležitá je souvislost s dobou života fluorescence – průměrným časem, který elektron stráví ve stavu excitovaném před návratem na základní energetickou hladinu. Tento čas lze definovat jako

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \tag{3}$$

Kdy Γ značí počet zářivých přechodů za jednotku času a k_{nr} počet přechodů nezářivých. Pokud kvantový výtěžek vyjádříme pomocí konstant Γ a k_{nr} , dostaneme

$$\Phi_f = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \tag{4}$$

Doba života excitovaného stavu τ je statistická veličina a emise fotonu je náhodná událost, tudíž všechny fluorofory neemitují foton v době rovné době života. Závislost počtu emitovaných fotonů na času od excitace je zaznamenána experimentálně jako křivka dohasínání intenzity a jejím prokládáním matematickými modely dohasínání lze poté získat hodnotu doby života, případně poměry jednotlivých složek dohasínání. Při jednoduchém exponenciálním průběhu zhasínání se 63% molekul vrátí do základního energetického stavu za čas $t = \tau$ a 37% v čase $t > \tau$, stav, kdy $t = \tau$ je velice řídký. Za nepřítomnosti nezářivých procesů se doba života fluorescence nazývá vnitřní nebo také přirozená doba života fluorescence a lze ji vyjádřit jako

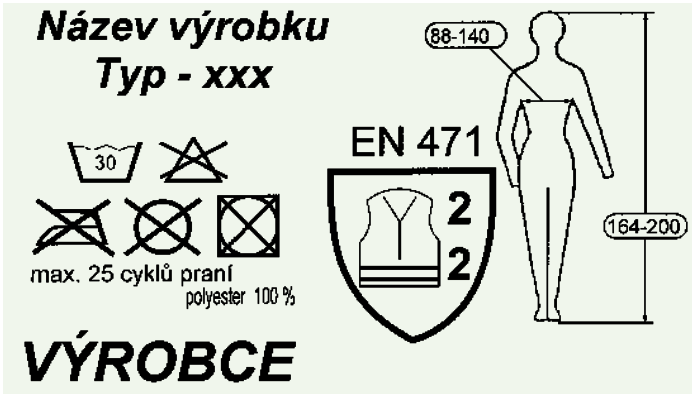
$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} \tag{5}$$

Lze ji také vypočítat z absorpčního spektra, extinkčního koeficientu a emisního spektra, případně jako poměr změřené doby života a kvantového výtěžku [16].

$$\tau_n = \frac{\tau}{\Phi_f} \tag{6}$$

1.6 Značení oděvů s vysokou viditelností

O vlastnostech oděvů s vysokou viditelností se nemůže uživatel při nákupu sám přesvědčit. Výrobce musí nechat výrobek přezkoušet podle mezinárodní normy EN ISO 20471 [4] a v závislosti na výsledcích oděv zařadit do příslušné třídy, zpracovat návod na používání, příslušně oděv označit a teprve poté jej může uvádět na trh. Právě podle označení a návodu se může budoucí uživatel orientovat při nákupu. Příklady označení na výrobku jsou uvedeny na obrázcích 16 a 17.



Obr. 16 Ukázka označení výrobku s vysokou viditelností



Obr. 17 Ukázka označení výrobku s vysokou viditelností

2. Měření retroreflexe

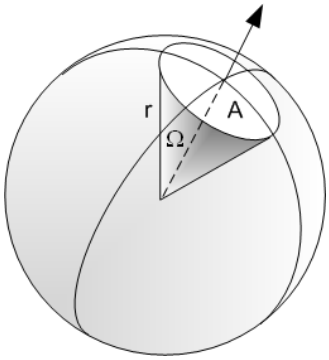
Měření retro reflexních materiálů upravuje řada normativních předpisů, za základní je možno považovat standard CIE 54.2 Retroreflection: Definition and measurement. Na který se odkazuje i norma EN ISO 20471 používaná pro hodnocení textilií s vysokou viditelností.

Dříve než přistoupíme k vysvětlení principů měření retro reflexní odrazivosti je nutné definovat několik pojmů z oblasti světelné techniky [17].

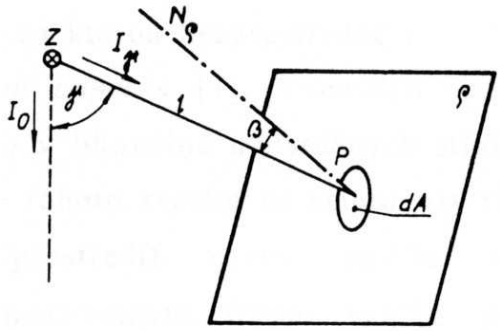
- Světelný tok [Φ] = lm (lumen) - Světelný tok udává, kolik světla celkem vyzáří zdroj do všech směrů. Jde o světelný výkon, který je posuzován z hlediska lidského oka.
- Svítivost [I] = cd (kandela) - Veličina, která udává, kolik světelného toku Φ vyzáří světelný zdroj nebo svítidlo do prostorového úhlu Ω v určitém směru (Prostorový úhel Ω = 1 steradián (sr). Jeho velikost je určena velikostí plochy vyťaté kuželovou plochou na povrchu koule o jednotkovém poloměru, jejíž střed je totožný s vrcholem uvažované kuželové plochy, viz. obrázek 18).
- Osvětlenost [E] = lx (lux) - jedná se o podíl plošné hustoty světelného toku $d\Phi$ dopadajícího na plochu dA. Jestliže bodový zdroj Z osvětluje ze vzdálenosti l malou plochu dA kolem bodu P v rovině ρ pod uhlem β, který svírá paprsek l s normálou roviny $N\rho$ – obrázek 19, pak lze vypočíst intenzitu osvětlení $E_{P\rho}$ v

bodě P podle rovnice (7), přičemž I_0 je tzv. svítivost ve vztažném směru, obvykle vyjadřující svítivost ve směru kolmém k hlavní vyzařovací ploše světelného zdroje:

$$E_{P\rho} = \frac{I_\gamma \cdot \cos\beta}{l^2} \tag{7}$$



Obr. 18 Prostorový úhel Ω



Obr. 19 Schéma měření svítivosti u plošného zdroje pomocí definovaných clon

- Jas L [cd m^{-2}] (kandela na čtverečný metr) je podíl svítivosti (dI) plošky zdroje v daném směru a průmětu této plošky do roviny kolmé na daný směr (dA cos β). Vyjadřuje intenzitu světelného záření elementární plochy do určitého směru nebo místa:

$$L = \frac{d^2\Phi}{d^2G} = \frac{d^2\Phi}{dA \cdot \cos\beta \cdot d\Omega}, \tag{8}$$

kde značí:
$d^2\Phi$ světelný tok přenášený elementárním svazkem [lm],
d^2G geometrickou velikost elementárního svazku světelných paprsků [m^2 sr],
dA plocha příčného řezu svazkem paprsků [m^2],
β úhel mezi normálou plochy řezu a směrem svazku [°],
$d\Omega$ prostorový úhel, kterým se šíří světelný tok [sr].

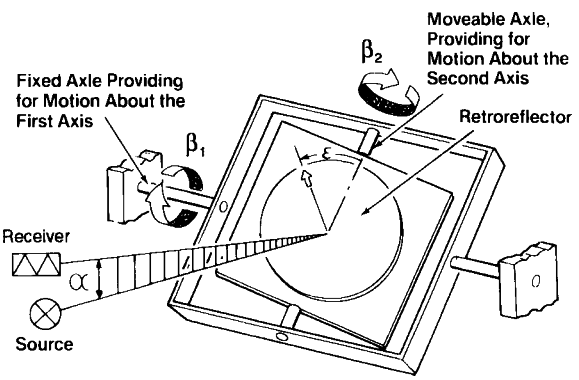
Uvažujeme-li problém viditelnosti jako otázku zrakové obtížnosti, pak pro posouzení zrakové obtížnosti prováděné práce je důležitý útvar tzv. kritický detail, který si oko umísťuje do centra zorného pole. Kritickým detailem je např. u žáka písmeno v sešitě, u hodináře kolečko v hodinkách, pro řidiče překážka na silnici nebo chodec, atd. Pro přímé rozlišení kritického detailu je rozhodující jeho bezprostřední okolí. Kritický detail s bezprostředním okolím tvoří pozorovaný předmět. Okolí navazující na bezprostřední okolí se nazývá pozadí, zbývající část zorného pole, která se na rozlišení kritického detailu podílí nepřímo se nazývá vzdálené

pozadí. Rozlišení předmětů je založeno na schopnosti zrakového orgánu rozeznat rozdíly jasů rozlišovaných detailů, které musí být dostatečné. Kontrast jasů K je definován na základě znalostí jasu rozlišovaného detailu L_a a jasu pozadí L_b dle vztahu:

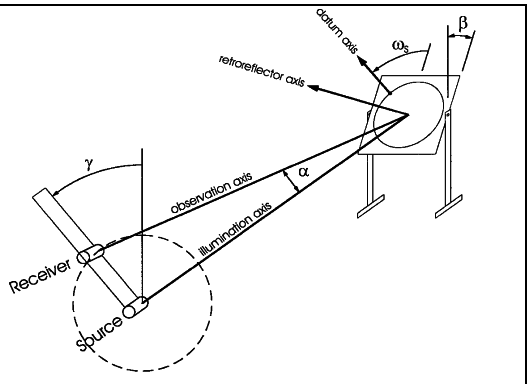
$$K = \frac{|L_a - L_b|}{L_b} \tag{9}$$

V případě textilií s vysokou viditelností se rovnice (9) redukuje na tvar, kdy kontrast jasů je roven jasu rozlišovaného detailu, neboť se vychází z předpokladu, že hodnota jasu pozadí je blízká nule.

Měření zpětného světelného odrazu je prováděno podle řady národních norem, které vycházejí z mezinárodního standardu CIE [18]. Jak ukazuje schéma uspořádání měření bere v úvahu definici jasu L s tím, že je možno sledovat i prostorovou distribuci s ohledem na předpoklad, že hodnocený objekt (dopravní značka, nositel oděvu s vysokou viditelností) může být pozorován pod různým úhlem α vzhledem k světelnému zdroji. Samotný objekt nemusí být orientován jen kolmo k dopadajícím paprskům, ale může být natočen ve směru horizontálním β_2 (ten bývá obvykle nulový) a ve směru vertikálním β_1. Kromě toho je posuzována ještě citlivost vzorku na orientaci pomocí úhlu natočení měřeného materiálu ε, kdy při rozdílu vyšším než 15% mezi úhly ε_1 = 0° a ε_2 = 90° je materiál hodnocen jako směrově závislý.



Obr. 20 Schéma měření zpětného odrazu momocí goniofotometru dle [18]



Obr. 21 Měření zpětného odrazu pomocí intrinsického systému

Při měření je rovněž nutno uvažovat vliv poměrného spektrálního složení použitého osvětlení na výslednou hodnotu jasu L, proto jsou výsledky obvykle vztaženy na osvětlení A, podle [22]. Norma EN 20471 předepisuje minimální hodnoty jasu L pro jednotné materiály a pro kombinované materiály, které uvádí tab. 1.

Tabulka 1 Hodnoty minimálních jasů pro jednotné a kombinované materiály dle [4]

Úhel pozorování	Jednotné materiály – úhel natočení β_1 (β_2 = 0)				Kombinované materiály – úhel natočení β_1 (β_2 = 0)			
α	5°	20°	30°	40°	5°	20°	30°	40°
12‘	330	290	180	65	65	50	20	5
20‘	250	200	170	60	25	20	5	1,75
1°	25	15	12	10	5	4	3	1
1°30‘	10	7	5	4	1,5	1	1	0,5

Vedle použití tříosého goniofotometru podle CIE, je možné používat konstrukčně jednodušší dvouosé intrinsické systémy, kdy se uplatňuje rotace detektoru okolo světelného zdroje, obrázek 21. Pak je nutné příslušné úhly přepočítat podle následujících rovnic:

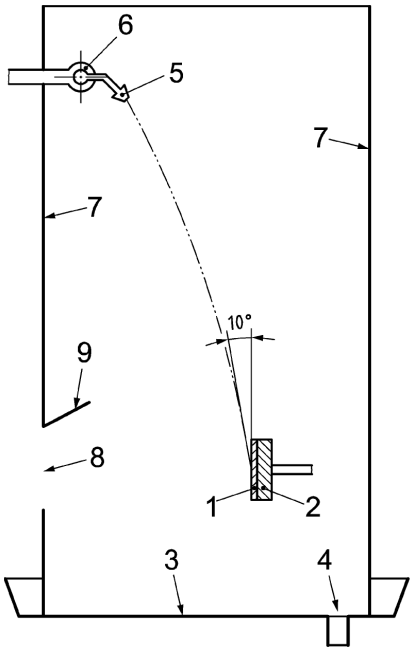
$$\beta = \cos^{-1}(\cos\beta_1.\cos\beta_2) \tag{10}$$

$$\omega_s = \varepsilon + \tan^{-1}\left(\frac{\sin\beta_2}{\tan\beta_1}\right) + 90^\circ(1-\mathrm{sgn}(\beta_1)) \tag{11}$$

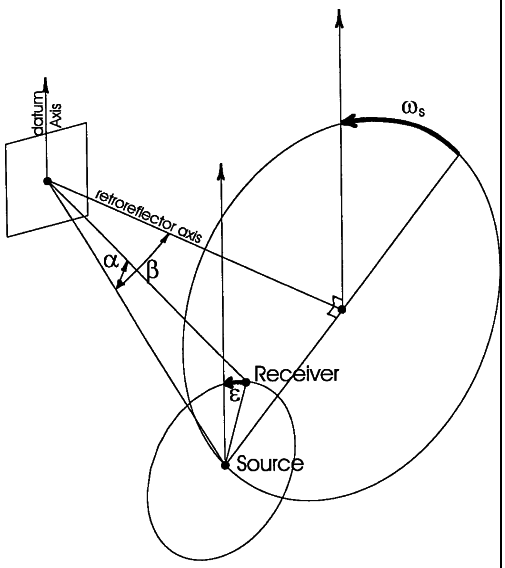
$$\gamma = \tan^{-1}\left(\frac{\tan\beta_2}{\sin\beta_1}\right) + 90^\circ(1-\mathrm{sgn}(\beta_1)) \tag{12}$$

Zde sgn je znaménková funkce, tj. matematická funkce, která libovolnému číslu *z*, přiřadí číslo o velikosti jedna, mínus jedna nebo nula (pro *z* = 0).

Materiály s vysokou viditelností jsou typicky používány při venkovních činnostech, z tohoto důvodu je důležité zjišťovat jejich optické vlastnosti i za vlhka, resp. za simulovaného deště. K tomuto účelu jsou používány různé testovací komory, jednou z nich je komora podle [4], viz. obr. 22. Vzorek 1, který je umístěn na držáku 2 je zkrápěn vodou z trysky 5.



Obr. 22 Uspořádání testovací komory pro testování retroreflexe za vlhka.1-vzorek, 2-držák vzorku, 3-sběrná vana, 4-odtok, 5-tryska, 6-otočný spoj, 7-kryt, 8-otvor pro vstup a výstup měřícího paprsku, 9-ochranný žlábek



Obr. 23 Měření zpětného odrazu pomocí aplikačního systému

Protože je těchto komorách vzorek fixován, je systém měření modifikován do tzv. Aplikačního uspořádání, které můžeme vidět na obrázku 23. Příslušné úhly pro tento systém je nutné přepočítat ze systému CIE podle rovnic (10) a (11) [19].

Alternativně lze měřit zpětný odraz pomocí specializovaných reflektometrů jako například Zehnter ZRS 6060 [20], viz. obr. 24. Jak ukazuje obr. 25, tento přenosný přístroj je vybaven sadou nástavců umožňujících měnit úhel natočení β_1. Kromě toho jsou součástí příslušenství i

nosné tyče, které umožňují použití tohoto přístroje při kontrole dopravního značení, které je často mimo dosah rukou obsluhy.



Obr. 24 Měření zpětného odrazu pomocí retroreflektometru Zehnter ZRS 6060



Obr. 25 Úhlové nástavce a další příslušenství přístroje Zehnter ZRS 6060

3. Měření kolorimetrických parametrů

V případě materiálů s vysokou viditelností je dosud používána základní kolorimetrická soustava CIE XYZ z roku 1931. Tento systém principiálně vychází z tzv. Young-Helholtzova modelu vnímání barev a Grassmanových zákonů [21]. Hodnoty trichromatických složek jsou definovány jako:

$$X = k\int_{\lambda} E_\lambda R_\lambda \bar{x}_\lambda d\lambda \tag{13}$$

$$Y = k\int_{\lambda} E_\lambda R_\lambda \bar{y}_\lambda d\lambda \tag{14}$$

$$Z = k\int_{\lambda} E_\lambda R_\lambda \bar{z}_\lambda d\lambda \tag{15}$$

kde E_λ je energie světelného zdroje, podle vlnové délky,

R_λ je odrazivost barevného povrchu, podle vlnové délky,

$\bar{x}_\lambda$, $\bar{y}_\lambda$, $\bar{z}_\lambda$ jsou hodnoty trichromatických členitelů [22],

k je normalizační faktor, který je dán rovnicí :

$$k = 100 \Big/ \int_{\lambda} E_\lambda \bar{y}_\lambda d\lambda \tag{16}$$

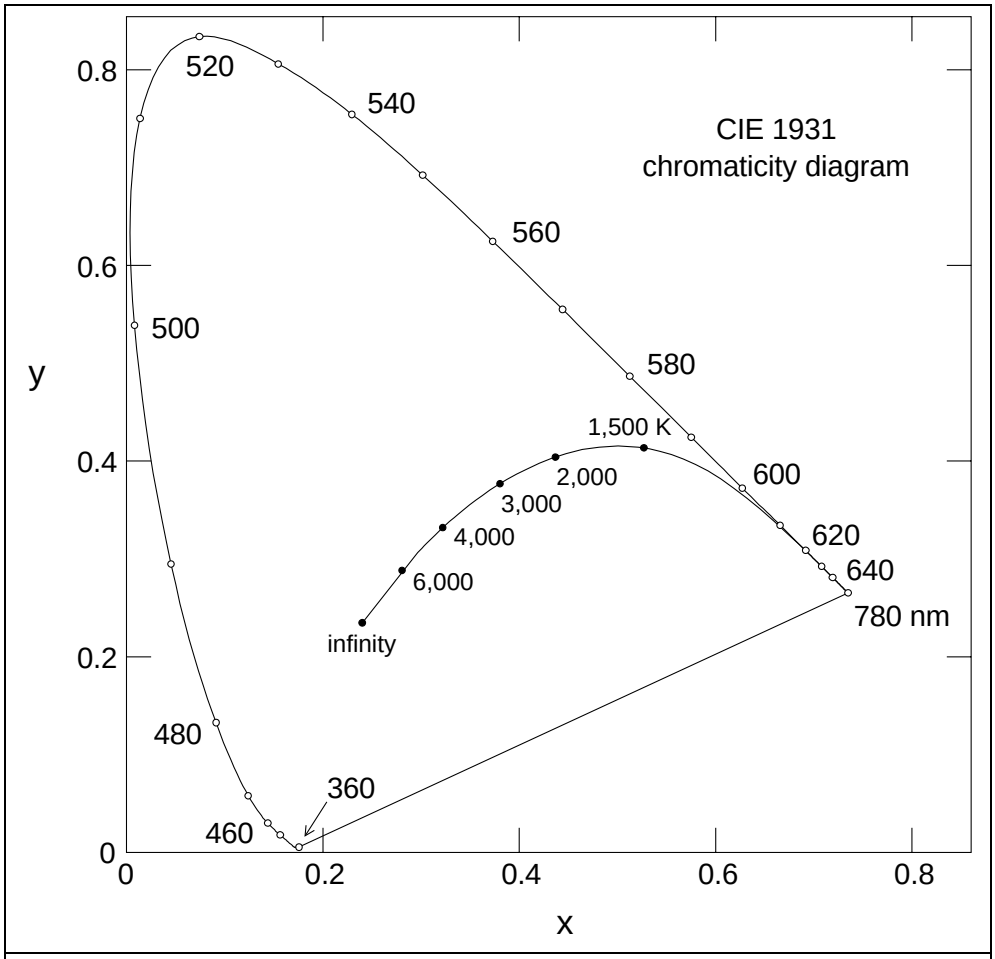
Integrály v rovnicích (15), (16) a (17) jsou obvykle nahrazeny součty. Hodnoty součinů $E_\lambda \bar{x}_\lambda$, $E_\lambda \bar{y}_\lambda$, $E_\lambda \bar{z}_\lambda$ pro jednotlivé používané standardní světelné zdroje jsou tabelovány při současném respektování normalizační podmínky z rovnice (18). Trichromatické složky *XYZ* jsou definovány jako souřadná soustava, kde osy *X* a *Z* mají nulový jas. Vynesou-li se všechny reálné barvy do této soustavy vznikne těleso barev CIE *XYZ*. Promítneme-li jednotkový trojúhelník *XYZ* do roviny *XY*, získáme diagram označovaný jako kolorimetrický trojúhelník (CIE *xy* diagram), viz. obr. 26, pro který platí následující vztahy :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \tag{17}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \tag{18}$$

$$x + y + z = 1 \tag{19}$$

Barvu v kolorimetrickém trojúhelníku CIE lze charakterizovat nejen pomocí souřadnic *x* a *y*, ale také pomocí Helmholtzových čísel p_e a λ_D (p_e je excitační čistota, λ_D je dominantní vlnová délka).



Obr. 26 Kolorimetrický trojúhelník

Norma EN 20471 [4] předpokládá měření činitele jasu *â* a trichromatických souřadnic *x* a *y*. Činitel jasu *â* a trichromatické souřadnice *x* a *y* musí být měřeny s použitím osvětlení D65 a standardního pozorovatele CIE (2°). Geometrie měření je určena jako 45°:0°, což znamená osvětlení při (45 ± 5)° a měření při (0 ± 10)°.

Úhly jsou měřeny ve vztahu k normále povrchu. Trichromatické souřadnice *x* a *y* se musí nacházet ve vymezených oblastech kolorimetrického trojúhelníku CIE a činitele jasu *â* musí být vyší než minimální jeho minimální hodnoty pro příslušné odstíny.

Hraničních oblasti kolorimetrického trojúhelníku jsou definovány souřadnicemi rohů

čtyřúhelníku a stejně jako minimální hodnoty činitele jasu $\hat{a}$ jsou uvedeny v tab. 2. Z této tabulky vyplývají velké rozdíly mezi minimálními hodnotami činitele jasu $\hat{a}$. Důvodem je skutečnost, že tento činitel představuje hodnotu jasové složky Y ze soustavy CIE XYZ vydělenou 100, abychom obdrželi tvar normalizovaného činitele:

$$\beta = \frac{Y}{100} \tag{20}$$

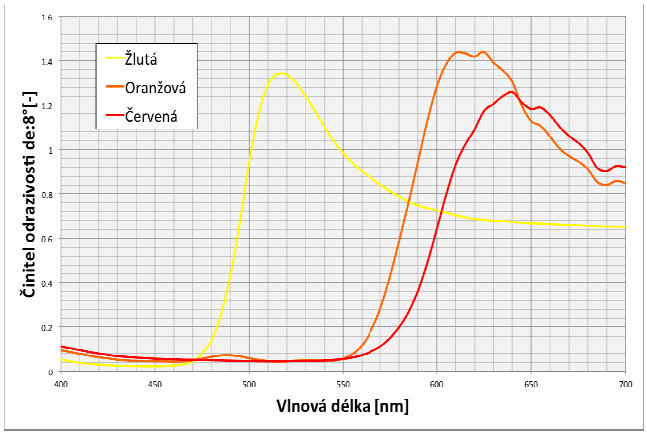
Tabulka 2 Kolorimetrické parametry charakterizující toleranční meze základních odstínů používaných u oděvů s vysokou viditelností

Odstín	Kolorimetrické souřadnice rohů tolerančních čtyřúhelníků		β_{min}
	x	y	
Žlutá	0,3870	0,6100	0,70
	0,3560	0,4940	
	0,3980	0,4520	
	0,4600	0,5400	
Oranžová	0,6100	0,3900	0,40
	0,5350	0,3750	
	0,5700	0,3400	
	0,6550	0,3450	
Červená	0,6550	0,3450	0,25
	0,5700	0,3400	
	0,5950	0,3150	
	0,6900	0,3100	

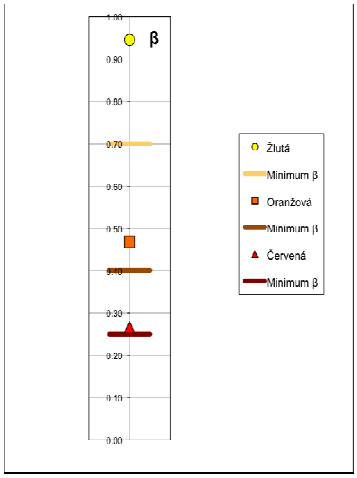
Hodnota činitele jasu $\hat{a}$ představuje normalizovanou spektrální odrazivost R_λ pomocí trichromatického členitele $\bar{y}_\lambda$, což ve své podstatě znamená, že odrazivost je v tomto případě korigována funkcí poměrné spektrální citlivosti lidského oka V_λ a jedná se o fotometrickou hodnotu. Maximum citlivosti lidského oka pro fotopické adaptační osvětlení leží na vlnové délce 555nm, tedy v zelenožluté oblasti spektra. V případě nižších adaptačních jasů dochází k posunu tohoto maxima během mezopických osvětleností k nižším vlnovým délkám, až v případě skotopických adaptačních jasů je maximální hodnota citlivosti lidského oka na vlnové délce 507 nm. Vzhledem k rozdílnému charakteru spektrálního činitele odrazu tak pro rozdílné odstíny logicky dostáváme různé hodnoty činitele jasu $\hat{a}$, i přesto, že například $R_{\lambda max}$ pro oranžový odstín dosahuje vyšších hodnot oproti odstínu žlutému, jak dokumentuje graf na obrázku 27 (uvedený případ je pro odstíny na spodní hranici činitele jasu $\hat{a}$, vzorky byly naměřeny na přístrojích s konfiguracemi de:8 a 45°a:0°).

Již bylo uvedeno, že kolorimetrické parametry jsou počítány a také by měly být měřeny pro osvětlení D65 na rozdíl od retroreflexních parametrů, které jsou obvykle vztahovány k osvětlení A.

Důvod je jednoduchý, osvětlení D65 je modelem denního světla bez přímého slunečního svitu. Je nutné si uvědomit, že nemáme k dispozici světelné zdroje splňující vlastnosti osvětlení D, proto při měření mluvíme o simulátorech denního světla.
V případě retroreflexních materiálů je osvětlení A používáno proto, že svým spektrálním složením tomuto osvětlení přibližně odpovídají hologenidové žárovky používané v předních světlech automobilů (H4 apod.).
Naopak Xenonové výbojky používané u některých vozů jako nadstandardní výbava svým spektrálním složením více odpovídají již zmiňovanému osvětlení D65.
V budoucnu lze očekávat modifikaci předpisů proměření s ohledem na rozvoj v oblasti svítidel na bázi LED.

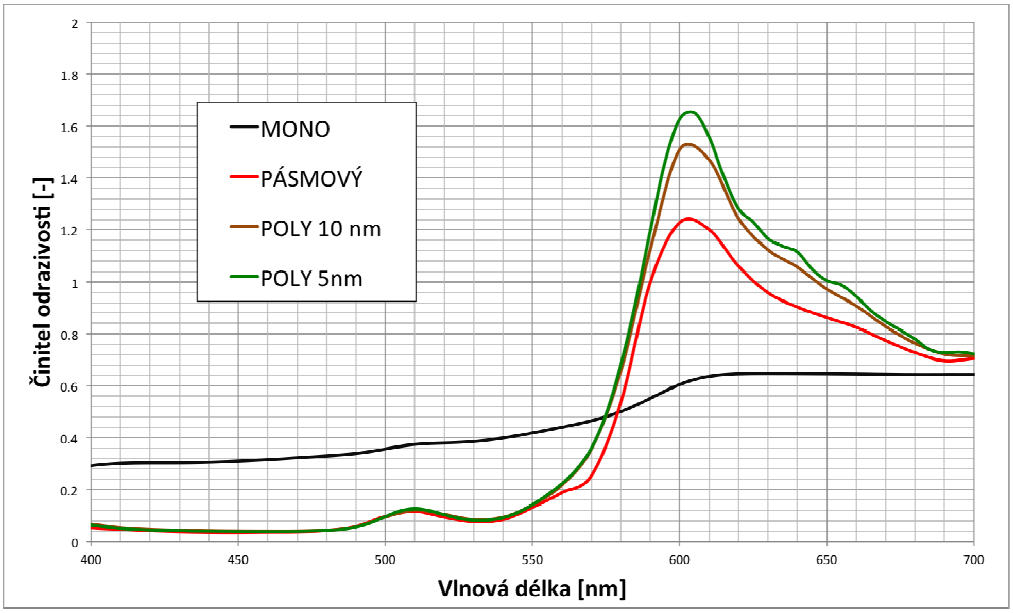


Obr. 27 Křivky spektrální odrazivosti pro tři typické fluorescenční odstíny (de:8°)



Obr. 28 Hodnoty činitele jasu pro tři typické fluorescenční odstíny (45°a:0°)

Vedle vlivu použitého osvětlení na naměřené hodnoty je nutno brát v úvahu ještě další faktory jako jsou CIE standardní pozorovatel, geometrie měření a spektrální složení světla použitého pro měření.
Na tomto místě velmi často dochází k nedorozumění, neboť řada osob nerozlišuje rozdíl mezi osvětlením použitým pro výpočet kolorimetrických souřadnic ve smyslu rovnic (13), (14), (15), potažmo (16) a skutečným světelným zdrojem použitým při samotném měření.
Graf na obr. 29 dokumentuje skutečnost, že v případě fluorescenčních materiálů je nutné používat uspořádání spektrofotometru, kdy je vzorek zařazen v optické cestě před monochromátorem – v takovém případě mluvíme o polychromatickém osvitu. Toto uspořádání je dnes typicky používáno u stolních remisních spektrofotometrů. Naopak uspořádání, kdy je vzorek zařazen za monochromátorem, je pro měření fluorescenčních vzorků nevhodné a dává neadekvátní průběh spektrální odrazivosti. Toto uspořádání je typicky používáno u špičkových spektrofotometrů používaných v analytické chemii



Obr. 29 Křivky spektrální odrazivosti pro shodný fluorescenční oranžový vzorek měřený pomocí různých typů reálných světelných zdrojů – postupné skenování monochromatickým světlem, postupné skenování pásmovými zdroji (LED) a polychrmatický osvit Xe výbojkou. V případě polychromatického osvitu Xe výbojkou byla použita dvě rozlišení snímacího diodového pole (de:8°)

.

V analytické chemii jsou také používány spektrofluorimetry, které dokáží díky kolmému uspořádání osvětlujícího a emitovaného paprsku změřit emisní spektrum fluorescenčního barviva. Měření probíhá tak, že paprsek z excitačního mono-chromátoru dopadá na vzorek a kolmo na tento paprsek je měřena emise záření fluorescenčního vzorku (obvykle v kyvetě) pomocí emisního monochromátoru. V případě materiálů s vysokou viditelností se však tyto přístroje nepoužívají, neboť pozorovatel vidí kombinaci odraženého a emitovaného světla.

Za speciální kategorii je možno považovat některé přenosné spektrofotometry, neboť je u nich čím dál častěji používáno osvětlení pomocí LED. Protože většina technických řešení nepoužívá tzv. bílé, ale naopak barevné LED, dochází v takovém případě k pásmovému (semimonochromatickému) osvitu vzorku v závislosti na počtu LED použitých pro pokrytí celé vizuální oblasti spektra (obvykle různobarevných 5-8 LED uspořádaných do kruhu tak, aby byl splněn požadavek na geometrické uspořádání 45°a:0°).

I když výše uvedená konstrukční řešení jsou ve velmi dobré shodě v případě klasických barviv, je nutné mít na zřeteli, že v případě fluorescenčních materiálů musíme používat přístroje disponující kvalitním simulátorem D65, obvykle Xenonovou výbojkou. Navíc je nutno zajistit, aby světlo z této výbojky obsahovalo i adekvátní podíl UV záření odpovídající osvětlení D65. Použití hranových filtrů s horní propustí často označovaných jako cut-off filtry pro odstínění UV záření (typicky GC395, apod.) má za následek snížení $R_{\lambda max}$. V této souvislosti je zajímavé, že norma EN 20471 předepisuje použití přístrojů s geometrickým uspořádáním 45/0, které je v rámci CIE terminologie označováno jako 45°:0° [24]. Většina přístrojů tohoto typu není vybavena možností UV kalibrace. Vyjímku tvoří přístroj firmy X-Rite ERX50, který je speciálně určen pro měření podle normy EN 20471. Na tomto místě je důležité upozornit, že v případě fluorescenčních materiálů se jeví jako problematická, tzv.

Helmholtzova reciprocita, která říká, že nezáleží na směru světelných paprsků [25]. V praxi to znamená, že nelze bez rizika rozdílných výsledků zaměňovat geometrické uspořádání 45°:0° a 0°:45°. Protože většina textilních firem disponuje měřícími přístroji s možností alternativně přepínat mezi geometrií di:8° a de:8° je zde nutno uvézt, že tyto přístroje obvykle změří v uspořádání de:8° o něco nižší hodnotu $R_{\lambda max}$. V případě využití přístrojů s tímto geometrickým upořádání pro jednoduchá srovnávací měření je možno získané hodnoty činitele jasu β vynásobit hodnotou 1.3 pro žluté, 1.23 pro oranžové a 1.2 pro červené odstíny. Přičemž je nutno brát v úvahu, že je pro výpočet kolorimetrických souřadnic nutno použít data CIE standardního pozorovatele (2°) a ne CIE doplňkového pozorovatele (10°), který je v textilním průmyslu obvykle používán. V případě oděvů s vysokou viditelností je použití 2° zorného úhlu adekvátní, neboť se jedná o rozlišování osob na co největší vzdálenost, kdy jsou zorné úhly malé.

V neposlední řadě je důležité dodržovat požadavek na umístění vzorku na černou podložku během měření. Stupeň odrazivosti musí být menší než 0,04. Tento požadavek může být kritický u materiálů s nízkým stupněm zakrytí, typicky prodyšné pleteniny.

4. Závěr

Materiály s vysokou viditelností a oděvy z nich vyrobené mají svůj nesporný význam v oblasti bezpečnosti, ať se jedná o osoby pohybující se na silnicích, stavbách, nebo průmyslových podnicích. Zvyšující se požadavky na kvalitu těchto výrobků jdou ruku v ruce s tím, jak roste využívání materiálů s vysokou viditelností nejen v oblasti ochranných vest, ale především v oblasti pracovních oděvů. Optické vlastnosti materiálů s vysokou viditelností jsou určují jejich použitelnost v různých aplikačních oblastech. Samostatnou kapitolou je otázka uživatelských stálostí, kde pochopitelně důležitou roli hraje otázka světlostálostí a tzv. údržbových stálostí (v čištění a praní).

5. Literatura:

[1] http://zpravy.idnes.cz/reflexni-doplnky-pro-chodce-budou-povinne-fir/domaci.aspx?c=A140326_205944_domaci_zt

[2] http://www.cyklistikakrnov.com/Bezpecnost/bezpecne-na-silnicich.htm

[3] http://evergreensafetynews.blogspot.cz/2010/07/general-duty-clause-hiviz.html

[4] ČSN EN ISO 20471 (832820) Oděvy s vysokou viditelností - Zkušební metody a požadavky, 2013

[5] Krpata, F.: Aplikovaná optika, Vydavatelství ČVUT, Praha 2005

[6] https://www.polymersolutions.com/blog/retroreflective-bikes-for-safer-riding/

[7] Austin, R.L, Schultz, R.J.: Guide to retroreflection safety principles and retroreflective measurements, RoadVista, San Diego, California 2009

[8] http://www.thefullwiki.org/High-visibility_clothing

[9] http://www.satra.co.uk/spotlight/article_view.php?id=343

[10] http://www.sc-brno.cz/marasign-ts/:attachments/1/vyroba- dopravnichznacek.pdf

[11] ČOI: Tisková zpráva z 24. 10. 2013 – Výstražné oděvy: falešný pocit bezpečí

[12] Berezin, M.Y., Achilefu, S.: Fluorescence Lifetime Measurements and Biological Imaging, Chem Rev. 2010 May 12; 110(5): 2641–2684.

[13] Dvořák, L,; Kupka, Z.: Fyzikální podstata a využití luminiscence. Státní pedagogické nakladatelství, Praha1980

[14] http://www.jandur.cz/fyz/luminiscence/lu_t1.htm
[15] Jablonski, A.: Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren, Zeitschrift fur Physik, 94 (1935), 38–64.
[16] Lakowicz, J R. Prinicples of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition, Springer Science, 2006
[17] Habel, J. a ostatní: Světelná technika a osvětlování, FCC Public, Praha 1995
[18] CIE Publication No. 54.2, Retroreflection-Definition and Measurement, 2001
[19] ASTM E 808 – 01, Standard Practice for Describing Retroreflection, 2001
[20] http://www.zehntner.com/products/categories/retroreflection/zrs-6060-retroreflectometer
[21] Vik, M.: Základy měření barevnosti, I. díl, Skriptum TU Liberec, 1995
[22] ČSN 01 17 18, Měření barev, Praha, 1992
[23] Judd, D.B., Wyszecki, G.: Color in Business, Science, and Industry, Third edition, John Wiley and Sons, New York 1975
[24] CIE 15.3 Colorimetry, third edition, 2004
[25] Clarke, F.J.J., Parry, D.J.: Helmholtz Reciprocity: its validity and application to reflektometry, Lighting Research and Technology, 3 (17), 1985, pp. 1-11

Kapitola 11

Omak textilií

Jiří Militký a Vladimír Bajzík
Katedra materiálového inženýrství, Textilní fakulta, Studentská 2,
Technická univerzita v Liberci 461 17

1. Úvod

Je známo, že omak patří mezi základní vlastnosti, které rozhodují o tom, jakým způsobem bude textilie vnímána spotřebitelem. Sám pojem "omak" je obtížné jednoznačným způsobem definovat. Jedná se v podstatě o pocit, který vzniká při kontaktu textilie s povrchem těla (obyčejně ruky). Tato vlastnost patří mezi vlastnosti psychofyzikální, které jsou kombinací různých mechanicko-fyzikálních vlastností a mentálního stavu spotřebitele. Nevhodný omak tak může ovlivňovat psychiku člověka. Při dlouhodobém působení to může vést ve svých důsledcích, např. ke snížení koncentrace na pracovní úkony a k pocitům sníženého komfortu. Požadavek vhodného omaku je důležitý u všech typů oděvních textilií včetně textilií barierových (ochranné oděvy, pracovní oděvy atd.).
S omakem souvisí celá řada měřitelných projevů textilií, jako je hladkost (drsnost), tuhost, objemnost (plošná hmotnost a tloušťka) a pocit tepla resp. chladu. Tyto projevy souvisí s pocity vyvolanými kontaktem člověka s textilií [1]. Při konstrukci predikčních rovnic pro objektivní hodnocení omaku se vždy vychází z analýzy subjektivního hodnocení omaku. Základní rozdíl mezi subjektivním a objektivním hodnocením omaku spočívá v podmínkách, za kterých hodnocení probíhá. Při objektivním hodnocení omaku se proměřují fyzikálně-mechanické vlastnosti, které mají vztah k omaku, za laboratorních podmínek. Při subjektivním hodnocení omaku se vytváří hodnotitelům takové podmínky, aby hodnocení mohli realizovat „v klidu a pohodě“, protože zde hraje velkou roli psychický stav hodnotitele. Přestože lze pro tato hodnocení vytvořit konstantní podmínky stále zde zůstává rozdíl ve zkušenostech a rozlišovacích schopnostech hodnotitelů. V této studii je uveden přehled metod pro subjektivní hodnocení omaku a jeho predikci z měřených charakteristik textilií.

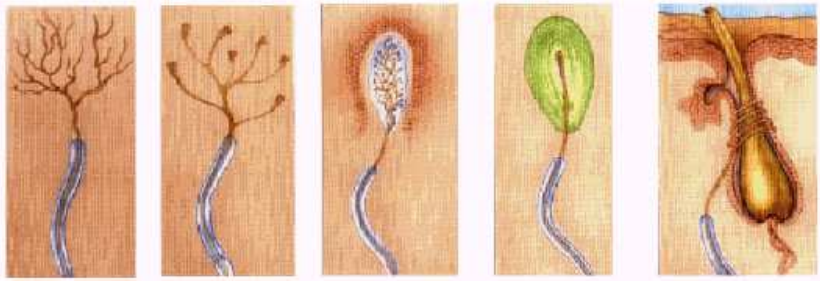
2. Omak textilií

Subjektivní omak je výsledek pocitů při dotyku a souvisí s lidskými hmatovými pocity. Je známo, že somatické pocity jsou šířeny nervovým systémem z různých typů receptorů:

1. mechanoreceptory – stimulované mechanicky,
2. termo receptory – stimulované teplotou,
3. nocio receptory – stimulované bolestí.

Výsledek stimulace dotykových receptorů z tkání těsně pod pokožkou (obr. 1) je pak transformován v mozku na výsledný vjem omaku. Jednotlivé receptory mají různé funkce [2,

3]. Meissnerova tělíska a disky umístěné ve svrchní vrstvě kůže jsou určeny pro detekci textury. Tyto receptory reagují na prostorové podměty. Tuhost je identifikována Pacinianiho tělísky reagujícími na dočasné podměty. Omak je detekován pomocí volných nervových zakončení reagujících na amplitudy podmětů. Existují rychle reagující receptory (čas reakce řádově stovky milisekund) a dva fázové receptory (skoková aktivace a pak adaptace). Pomalu reagující receptory jsou Merkelovy disky a Rufiniho zakončení. Rychle reagující receptory jsou Meissnerova a Pacianova tělíska. Rozmezí frekvencí těchto receptorů je od 1 Hz (Merkelovy disky) do 500 Hz (Pacianova tělíska). Kombinace těchto komplexních vjemů vede člověka k rozlišení textilií dle omaku.



Obr. 1 Dotykové receptory – v pořadí: volná nervová zakončení, Merkelovy disky, Meissnerova tělíska, Pacianova tělíska, vlasové folikulové receptory

Omak, jak ho subjektivně hodnotí uživatelé, souvisí zejména s povrchovými, mechanickými a tepelnými vlastnostmi textilií. Je známo, že subjektivní hodnocení omaku je bez zajištění podmínek vedoucích k určitému stupni reprodukovatelnosti (objektivity) zatíženo velkými nepřesnostmi.
První pokusy hodnocení omaku tkanin byly provedeny již v roce 1926 [4]. Byl také řešen související problém jak získat dostatečné relevantní informace o subjektivním hodnocení vlastností textilií. Byly navrženy dvě základní metodiky subjektivního hodnocení [5]:

- Absolutní metoda - vychází z principu zařazování individuálních textilií do zvolené subjektivní stupnice - ordinální škály (např. 0 - velmi špatný, 1 - dostačující, ..., 5 - velmi dobrý, 6 - znamenitý).
- Komparativní metoda - je založena na setřídění textilií dle subjektivního kriteria hodnocení (např. setřídění od textilie s nejpříjemnějším omakem po textilie s omakem nejhorším).

S pojmem omak jsou spojeny takové přívlastky jako "měkký", "teplý", "objemný", "hladký", "tuhý", "ostrý" apod., které jsou schopny vyvolat podobné asociace subjektů [6]. Kim [7] shromáždil 144 takových výrazů, které blíže specifikují pojem omak. Tyto výrazy vyjadřují komplexní smyslové vjemy a tvoří "primární složky omaku". K lepšímu vyjádření senzorického chápání primárních složek omaku navrhl Brand [7] použít tzv. "polární páry" (např. drsný - hladký). Pomocí faktorové analýzy pak byla nalezena postačující sada primárních složek omaku. Howorth a Oliver [1] použili faktorové analýzy ke zjištění základních složek omaku pro šatovky a oblekové tkaniny. Byly nalezeny čtyři faktory charakterizující:

a) hladkost,
b) tuhost,
c) objemnost (související s hmotností a tloušťkou),
d) tepelný kontakt (související s pocitem tepla, hmotností a tloušťkou).

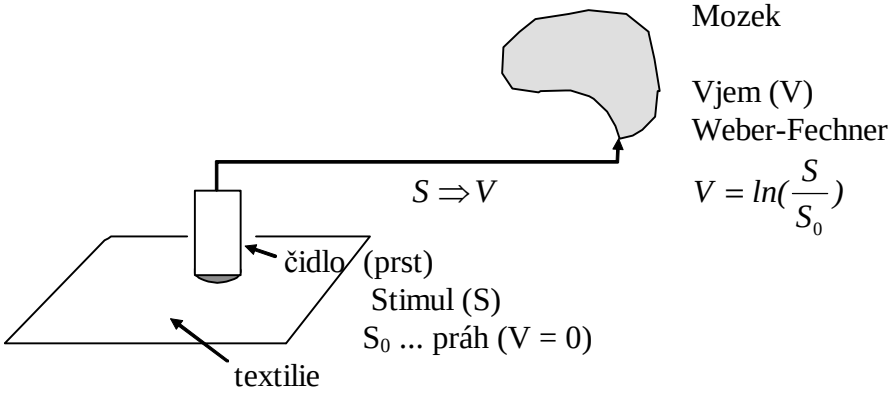
Lundgren [8] použil těchto zjištění a zavedl modelový předpoklad, že ruka člověka obsahuje čtyři senzorická centra:

1) centrum povrchové hladkosti (C_1) → S_1
2) centrum tuhosti (C_2) → S_2
3) centrum objemových charakteristik (C_3) → S_3
4) centrum tepelných projevů (C_4) → S_4

Celkový omak THV (**T**otal **Ha**nd **V**alue) je pak kombinací primárních složek (odpovídající stimulům vyvolávajícím vjemy.

$$THV = funkce(S_i R_i) \qquad (1)$$

Kde R_i jsou míry odezvy (váhy dílčích vjemů). Proces subjektivního stanovení omaku je znázorněn na obr. 2.



Obr. 2 Subjektivní omak

Kawabata [6] ve svém hodnocení omaku využil výsledků expertů textilního průmyslu v Japonsku zabývajících se výrobou pánských oblekovek. Ověřil platnost dvou předpokladů:

1. stanovení omaku je založeno na hmatovém pocitu vyvolaném mechanickými a povrchovými vlastnostmi textilií,
2. úsudek o omaku je ovlivněn předpokládaným užitím textilie.

Bylo zjištěno, že hodnotitel nejdříve porovnává primární složky omaku a teprve na jejich základě stanoví konečný verdikt o omaku textilie.

3. Základy subjektivního hodnocení omaku

Pro zajištění reprodukovatelnosti subjektivního hodnocení omaku, je třeba řešit tři základní problémy tj. výběr hodnotitelů, výběr bodové škály a zavedení sémantiky.

3.1 Výběr hodnotitelů

Způsob výběru hodnotitelů silně ovlivňuje získané údaje a tím i výsledky hodnocení omaku. Je zřejmé že, subjektivní hodnocení je založeno na kvalitě senzorických orgánů každého hodnotitele. Vlastní hodnocení však souvisí také s psychickým stavem hodnotitele. Tento stav souvisí s vnějšími podněty a okolním prostředím.

Podstatné je, aby se hodnotitelé při stejných podmínkách a podnětech při opakovaném testování nerozcházeli. Vlastní hodnocení je také ovlivňováno hodnotiteli odborníky a neodborníky (spotřebiteli). Odborníci pohlížejí obyčejně na textilie z jiného pohledu než spotřebitelé. Výsledky se proto mohou do značné míry lišit. Z toho plyne, že otázka výběru hodnotitelů je velice obtížná a souvisí s tím čí hledisko je preferováno. Zanedbatelný není ani vliv prostředí, ve kterém se hodnocení provádí. Je obtížné při velkém počtu hodnotitelů vytvořit srovnatelné podmínky.

Touto problematikou se zabýval Binns [4]. Ve své studii zkoumal dvě kategorie tkanin (drsné a hladké). Sestavil dvě skupiny hodnotitelů (22 výrobců a prodejců šatového zboží a 6 chlapců ve věku 15-18let), kteří seřadili tkaniny podle omaku od nejlepšího k nejhoršímu. Posléze sledoval, jaké rozdílné názory měli hodnotitelé uvnitř každé skupiny i mezi jednotlivými skupinami. Pomocí Spearmanova korelačního koeficientu vyjádřil vztahy mezi nimi. Došel k závěru, že hmat je vrozený a bezprostřední.

Významnými se stávají rozdíly v používané terminologii mezi odborníky a neodborníky. Některé studie používají pouze zkušené a poučené hodnotitele.

Samostatným problémem jsou i rozdíly vznikající při hodnocení, které provádí muži a ženy. Existují některé studie, kde je zpracování prováděno separátně pro muže a pro ženy. Bylo zjištěno, že muži hodnotí blíže ke středu stupnice v porovnání se ženami. Byly prokázány významné regionální rozdíly v hodnocení omaku (odborníci, kteří se zúčastnili hodnocení, pocházeli z Austrálie, Indie, Japonska, Nového Zélandu a USA). Míra korelace dosahovala u většiny hodnocení mezi 0,7 – 0,8. U japonských hodnotitelů však byla v řadě případů i záporná –0,3 až 0,4. V rámci národních skupin byla nalezena vysoká míra souladu – korelace často přeashovala hodnotu 0,8.

Kritická je i volba velikosti skupiny hodnotitelů. V několika pracích je uvedeno, že pro vyjádření mínění spotřebitelů je třeba minimálně 25-30 lidí. Pro hledání souvislostí s objektivními charakteristikami, by měl být počet hodnotitelů značně vyšší (minimálně 200).

3.2 Výběr bodové škály

Při volbě testu je zapotřebí rozhodnout co se testem chce stanovit. Zda je cílem určit shodu mezi vzorky, či nalézt preference (který vzorek má lepší omak) nebo zda je cílem stanovení rozdílů mezi hodnotiteli nebo určení jejich rozlišovací schopnosti při posuzování. Podle cíle při hodnocení omaku lze principiálně použít dva základní typy zkoušek:

- stupnicové zkoušky,
- srovnávací zkoušky.

Stupnicové zkoušky

Tento typ zkoušek je nejrozšířenější, protože umožňuje vedle kvalitativního popisu také kvantitativní posouzení. Stupnice mívají zpravidla lichý počet bodů, přičemž střední stupeň odpovídá průměrné hodnotě. Jsou také vhodnější, zkouší-li se větší množství vzorků (zpravidla přes 10). Při těchto zkouškách hodnotitel nehodnotí vzorky mezi sebou, ale přiřazuje je do určité bodové škály. Bodovou stupnici je možno volit prakticky dle libovolných kritérií a potřeb. Vlastní praktické zkušenosti ukazují, že 5-ti bodová škála řadě hodnotitelů nevyhovuje. Chybí jim jemnější dělení. Většina tkanin je pak hodnocena ve střední části (body 2, 3, 4) a dochází ke ztrátě informace.

Podobná stupnice se používá i pro polární páry (např. 1 - studený, 5 - teplý, atd.). Byla použita také devítibodová stupnice pro vytyčení módní preference dle požadavků zákazníka. Jindy zase jedenáctibodová stupnice jen pro rozdělení textilií podle celkového omaku. Běžný spotřebitel však není schopen využít široké bodové stupnice. Pro poučené hodnotitele je nejlepší volit 7, 9 nebo 11-ti bodovou škálu. Na druhou stranu, mají-li textilie podobné fyzikálně-mechanické vlastnosti, je možné použít např. i tří stupňovou bodovou škálu. (0 – horší omak, 1 – průměrný omak, 2 – lepší omak). Z řady pozorování vyplývá, že při hodnocení omaku a zařazování do bodové škály jsou tendence používat spíše stupně z oblasti středu než konců. Příklady nejpoužívanějších škál jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1 Příklady ordinálních škál pro stupňové škály.

5-ti bodová škála		11-ti bodová škála		
1	nepřijatelný	1	nevyhovující	
		2	špatný	horší
		3		střední
2	mírně přijatelný	4		lepší
		5	průměrný	horší
3	dobrý	6		střední
		7		lepší
4	velmi dobrý	8	dobrý	horší
		9		střední
		10		lepší
5	znamenitý	11	vynikající	

Srovnávací zkoušky

Při tomto typu zkoušky se jeden vzorek zvolí jako standard a zjišťuje se, do jaké míry se předložený vzorek liší od standardu. Při posuzování mohou být použity např. následující stupnice (tab. 2)

Tabulka 2 Stupnice pro porovnání se standardem.

rozlišovací stupnice		preferenční stupnice	
stupeň rozlišení	slovní popis	stupeň preference	slovní popis
1	je totožný	2	je o mnoho lepší
2	liší se nepatrně	1	je poněkud lepší
3	je málo odlišný	0	je stejně kvalitní
4	dosti, výrazně se liší	-1	je poněkud horší
5	velice, podstatně se liší	-2	je o mnoho horší
6	je zcela nepodobný		

U rozlišovacího testu se určuje míra neshody se standardem. Tento test neukazuje, zda je odlišnost kladná (omak je lepší) nebo záporná. U preferenčního testu je ukázán i směr odlišení (omak je lepší či horší). Problémem většiny testů, kde se používá standard, je definice standardu a nalezení vhodného vzorku. Při senzorické analýze hraje roli citlivost hodnotitele pro rozlišování. Nízká míra citlivosti tak může významně ovlivnit celkové výsledky, zvláště u vícestupňových škál. Je-li cílem zjistit, zda je hodnotitel schopen subjektivně posuzovat omak, či stanovit míru shody v rozlišení mezi hodnotiteli lze použít přímo různé rozlišovací testy:

- párová zkouška,
- zkouška duo-trio,
- trojúhelníková zkouška,
- tetrádová zkouška,
- zkouška 2 z 5.

Analýzu hodnotitelů lze rovněž provádět pomocí různých koeficientů podobnosti či pomocí shlukové analýzy. Obecnou podmínkou pro všechny výše uvedené testy je, že z testování musí být vyloučeny zrakové vjemy, pokud není zkoumán vliv vzhledu textilie na omak. Pokud se neprovádí párové porovnání, je možno volit bodovou stupnici prakticky dle libovolných kritérií a potřeb.

3.3 Zavedení sémantiky

V Japonsku se zavedením sémantiky omaku zabývala komise HESC (Hand Evaluation Standardization Committee) vedená Kawabatou. V roce 1972 tato komise vydala zprávu, kde byly sestaveny standardy pro primární složky omaku a vyjádřeny intensity primárních složek pro různé typy textilií. Např. pro zimní ošacení byly vybrány jako primární složky omaku:

- KOSHI - tuhost
- NUMERI - hladkost
- FUKURAMI - měkkost a plnost

Pro získání přesnějších výsledků tak nestačí obyčejně hodnotit omak jako celek v jedné stupnici [6] ale je vhodné zavést primární složky omaku. Těmto primárním složkám odpovídají jednotlivé stimuly vyvolávající vjemy, které souvisejí s povrchovými, tepelnými a geometrickými vlastnostmi zkoumané textilie. Pro vyjádření primárních složek omaku se často používá zejména těchto polárních párů [4]

- drsný – hladký
- tuhý – ohebný
- tvrdý – poddajný
- studený – teplý.

Složky primárního omaku mají význam jen tehdy, vztahují-li se k určitému typu textilie. Vlastnosti uvedené v polárních párech mají antagonistický charakter a patří k důležitým projevům při hodnocení omaku.
V práci [6] byly pro hodnocení omaku vybrány tyto primární složky omaku (tab. 3 a 4).

Tabulka 3 Zimní pánské oblekové tkaniny.

Primární složka omaku		Definice
Japonsky	Česky	
KOSHI	tuhost	Pocit tuhosti při ohýbaní. Tento pocit vyvolávají silně husté textilie z pružené příze.
NUMERI	hladkost	Smíšené pocity hladkosti, pružnosti a měkkosti. Silně tyto pocity vyvolává kašmír.
FUKURAMI	plnost a měkkost	Pocit vyvolaný objemností, bohatostí a dobrou formou. Souvisí s ním pocit tloušťky a pružnosti při stlačení, stejně jako pocit tepla a hřejivosti.

Jednotlivé primární složky nemají stejný význam, a proto jim byla přiřazena důležitost (tab. 5). Obdobně byly později sledovány další typy textilií – např. vlněné pleteniny, košiloviny, bavlněné a polyesterové tkaniny nebo byly sledovány některé jejich složky – např. měkkost netkaných textilií, vrzavost, pružnost a měkkost dámských šatovek.

Tabulka 4 Letní pánské oblekové tkaniny.

Primární složka omaku		definice
Japonsky	Česky	
KOSHI	tuhost	Pocit tuhosti při ohýbaní. Tento pocit vyvolávají silně husté textilie z pružené příze.
SHARI	vrzavost	Pocit daný vrzavým a drsným omakem textilie, který vyvolává tvrdá a pevně kroucená příze.
HARI	nesplývavost	Tuhost působící proti splývání, která způsobuje, že při rozprostření textilie nesplývá.
FUKURAMI	plnost a měkkost	Pocit vyvolaný objemností, bohatostí a dobrou formou. Souvisí s ním pocit tloušťky a pružnosti při stlačení, stejně jako pocit tepla a hřejivosti.

Tabulka 5 Důležitost primárních složek – pánské zimní oblekovky.

vlastnosti	KES	Raheel	Bajzík
centrum povrchové hladkosti	0,3	-	0,3
centrum tuhosti	0,25	0,53	0,26
centrum objemových charakteristik	0,2	0,47	0,23
centrum tepelných projevů	-	-	0,21
ostatní	0,25	-	-

Výsledky vlastního bádání ohledně důležitosti primárních složek a jejich vlivu na celkový omak byly publikovány v [7]. Posuzovatelé při porovnávání jednotlivých složek přisuzovali největší význam drsnosti (tab. 5).

Pro vlastní výběr vlastností existují dva základní principy

1) na základě subjektivního hodnocení omaku a hledání korelací mezi ním a měřitelnými vlastnostmi.
2) pouze na základě objektivně měřitelných vlastností, které mají vztah k omaku. Jsou vybírány ty vlastnosti, které lze logicky spojit s primárními složkami omaku – jako jsou např. ohybové vlastnosti, které lze charakterizovat pomocí tuhosti textilie. Na základě těchto úvah je vybráno maximum mechanických vlastností, které jsou následně použity pro objektivní predikci omaku [6]. Raheelová [9, 10] použila vlastnosti, které jsou uvedeny v normách ASTMD. V práci [16] jsou navrženy vybrané vlastnosti, které lze s pomocí různých přípravků měřit na dynamometrech, a jsou obdobou vlastností měřených na systému KES.

3.4 Realizace zkoušky

Kromě těchto tří základních aspektů spojených přímo s hodnocením omaku je zapotřebí řešit průběh zkoušky, která rovněž může ovlivnit výsledné hodnocení. Při přípravě experimentu je zapotřebí:

a) určit jakým způsobem textilie „osahávat“ na co se soustředit, co opominout a v jakém pořadí se budou primární složky hodnotit.
b) stanovit jak velké vzorky se budou hodnotit. V případě, že se hodnotí omak stačí jako minimální rozměr velikost vzorky 50x50, při hodnocení primárních složek 70x70 cm.
c) s vizuálním kontaktem nebo bez vizuálního kontaktu. Možnost mít k dispozici vzhled (barva, konstrukce) textilie může mít v případě nezkušeného hodnotitele vliv na výsledné hodnocení.

Vedle těchto specifických problému spojených s hodnocením omaku je zapotřebí řešit další aspekty spojené se senzorickou analýzou – místnost, osvětlení, velikost stolu, časovou náročnost, způsob zaznamenávání atd. Určení a dodržování nastavených parametrů těchto složek je nutnou podmínkou pro stanovení opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a tvorbu predikčních rovnic.

4. Statistická analýza výsledků subjektivního hodnocení

Výsledky hodnocení subjektivního omaku je třeba zpracovávat s ohledem na to, že jde o ordinální proměnnou.

4.1 Medián v ordinální škále

Jako odhad parametru polohy z výsledků subjektivního hodnocení omaku textilií je vhodný medián v ordinální škále X_M. Dále se počítá jeho rozptyl a interval spolehlivosti. Vychází se z definice relativní četnosti

$$f_i = n_i / N \tag{2}$$

a kumulativní relativní četnosti

$$F_i = \sum_{j=1}^{i} f_j \tag{3}$$

kde n_i je počet zařazení subjektivního omaku textilie do *i*-té kategorie a *n* je počet hodnotitelů. Medián X_M se počítá podle dvoustupňového postupu:

1. Určí se mediánová kategorie *M*, pro kterou platí

$$F_{Me-1} < 0.5 \qquad \text{a zároveň } F_{Me} \geq 0.5 \tag{4}$$

2.Vypočte se medián X_M ze vztahu

$$X_M = Me + 0.5 - \frac{F_{Me} - 0.5}{f_{Me}} \qquad (5)$$

Aby bylo možno posoudit významnost zařazení do mediánové kategorie, je vhodné sestrojit 95%-ní interval spolehlivosti populačního mediánu *Med*. Při konstrukci se postupuje tímto způsobem:

1. Určí se kumulativní četnosti

$$(F_D^*, F_H^*) = 0{,}5 \pm 0{,}5\frac{u_{1-\alpha/2}}{\sqrt{N}} \qquad (6)$$

2. Stanoví se kategorie *D* a *H*, ve kterých leží F_D^* *a* F_H^*,
3. Určí se opravné koeficienty

$$d = \frac{F_D^* - F_{D-1}}{f_D} \qquad h = \frac{F_H^* - F_{H-1}}{f_H} \qquad (7)$$

4. Vypočte se interval spolehlivosti mediánu

$$D - 0{,}5 + d \le Med \le H - 0{,}5 + h \qquad (8)$$

V případě, že se u některých textilií intervaly spolehlivosti překrývají, nelze je považovat co do úrovně omaku za rozdílné.

Někdy je třeba rozhodnout, zda je rozdíl hodnot zařazených do *k*-té a *l*-té kategorie n_k a n_l (relativně f_k a f_l) nenáhodný, způsobený rozdílem populačních hodnot p_k, p_l. V tomto případě je při experimentu do *k*-té třídy zařazeno n_k (f_k) objektů a do *l*-té třídy n_l (f_l) objektů. Za předpokladu, že data pocházejí z binomického rozdělení, se pro toto určení formuluje hypotéza H_0: $p_k = p_l$, H_A: $p_k \neq p_l$.

V případě že, $n_k + n_l \leq 30$ se spočte testovací charakteristika *X*:

$$X = 2\left(\frac{1}{2}\right)^{n_s} \cdot \sum_{i=\max(n_k, n_l)}^{n_s} \binom{n_s}{i} \qquad \text{kde } n_s = n_k + n_l. \qquad (9)$$

Zvolí se hladina významnosti α. Je-li $X \le \alpha$, hypotéza H_0 se zamítne. Pokud $X > \alpha$ hypotéza H_0 se nezamítá [18].

4.2 Komparace pořadí

Pro posuzování stupně shody při hodnocení na základě ordinálních veličin je vhodný Spearmanův pořadový koeficient korelace r_s.. Koeficient r_s je mírou stupně těsnosti libovolné korelační vazby dvourozměrného rozdělení pravděpodobnosti náhodných veličin *X* a *Y* a není omezen předpokladem normality [12].

Při stanovení Spearmanova pořadového koeficientu korelace se vychází z pořadí hodnot, která jsou rovny příslušným indexům pořádkových statistik pozorovaných dvojic hodnot (x_i, y_i) (i = 1, 2, ...n) náhodných veličin X a Y. Označíme-li pořadí pro x_i jako x_{si} a pořadí pro y_i jako y_{si}, pak pro Spearmanův pořadový korelační koeficient platí [12]

$$r_S = 1 - \frac{6\sum_{i=1}^{n} d_i^2}{n\left(n^2 - 1\right)} \tag{10}$$

Vyskytují-li se mezi daty x_i resp. y_i stejné hodnoty je nutno při výpočtu r_s použít modifikovaný vztah.

Spearmanův pořadový koeficient korelace r_s nabývá hodnot v intervalu $<-1, 1>$. Pokud je $r_s=1$, zaujímají všechna pořadí stejná místa a jde o úplný souhlas mezi pořadími x_{si} a y_{si}. Pokud je $r_s=-1$, jsou pořadí x_{si} obrácená vzhledem k pořadí y_{si} a jde o úplnou zápornou korelaci. Pokud $r_s = 0$, není mezi pořadími korelace.

Významnost koeficientu r_s, tj. ověření hypotézy H_0: $r_s=0$ se hodnotí s využitím vztahu [12]

$$t_s = |r_s|\sqrt{\frac{n-2}{1-r_s^2}} \tag{11}$$

Za předpokladu platnosti hypotézy H_0 má veličina t_s Studentovo rozdělení se stupněm volnosti $n-2$. Vyjde-li t_s větší než příslušný kvantil Studentova rozdělení považuje se hypotéza H_0 za neplatnou.

4.3 Analýza hodnotitelů

I když budou vytvořeny konstantní podmínky pro hodnocení, posuzovatelé se ve svých hodnoceních úplně neshodnou, protože každý člověk má jiné preference, zkušenosti atd., které nelze při hodnocení zcela eliminovat. Analýza hodnotitelů může ukázat trend v hodnocení, který zaujímá „většina“ a odlišnosti v hodnocení „menšiny“. Pro následné konstrukce predikčních vztahů lze vyloučit hodnotitele, jejichž názor se extrémně liší od "průměrného hodnocení" většiny hodnotitelů. Predikční vztahy pak mohou mít lepší vypovídací schopnost o mínění „průměrné“ populace. K porovnání dat pocházející z ordinální škály lze použít řadu koeficientů [18-20].

A - Koeficienty nepodobnosti

Tyto koeficienty vyjadřují shodu mezi dvěma objekty, pokud je výsledek 0. Čím je hodnota vyšší, tím je mezi objekty větší nepodobnost. Podle konstrukce může maximální nepodobnost nabývat hodnoty 1 nebo růst teoreticky neomezeně.

A1 - Kriterium odlehlosti – *e*

Odlehlost mezi dvěma hodnotiteli *i* a *j* se spočítá podle vztahu [19]

$$e_{ij} = \sqrt{\sum_{r=1}^{R} (x_{ir} - x_{jr})^2} \qquad (12)$$

Průměrná vzdálenost *j*-tého hodnotitele od ostatních pak je dána vztahem

$$\bar{e}_j = \frac{\sqrt{\sum_{i \neq j}^{N} (x_{j1} - x_{i1})^2 + (x_{j2} - x_{i2})^2 + ... + (x_{jr} - x_{ir})^2 ..... + (x_{jR} - x_{iR})^2}}{N - 1} \qquad (13)$$

Čím je hodnota $\bar{e}_j$ vyšší, tím více se hodnotitel ve svém hodnocení liší. Variantou je stanovení vzdálenosti od průměrné hodnoty pro jednotlivé hodnotitele.

Shoda nastává v případě, že e_{ij}=0, čím je hodnota vyšší tím více se *i*-tý a *j*-tý hodnotitel ve svém hodnocení liší.
V případě, že by data pocházela z kardinální škály, jednalo by se o eukleidovskou vzdálenost. Výhodou je, že vymezuje daného hodnotitele vůči ostatním. Nevýhodou tohoto hodnocení je, že nezachycuje trend v hodnocení.

A2 - Penroseův koeficient rozdílu tvaru – *z*
Obdobně jako koeficient e_{ij} může nabývat hodnot v rozsahu od 0 do +∞.

$$z_{ij} = \sqrt{\frac{R}{R-1}.(d_{ij}^2 - q_{ij}^2)} \qquad (14)$$

kde

$$q_{ij}^2 = \frac{1}{R^2}\left(\sum_{r=1}^{R} x_{ir} - \sum_{r=1}^{R} x_{jr}\right)^2 \qquad (15a)$$

a

$$d_{ij}^2 = \frac{\sum_{r=1}^{R} (x_{ir} - x_{jr})^2}{R} \qquad (15b).$$

Koeficient z_{ij} nabývá hodnoty 0 nejen v případě identického hodnocení, ale i v případě posunu hodnocení, tj. pokud $x_{ir} = x_{jr}$+*konstanta* pro všechna *r*. Čím vyšší má hodnotu, tím více se liší hodnocení.

A3 - Canberrův koeficient - *a*
Canberrův koeficient nepodobnosti může nabývat hodnot od 0 do 1. Hodnota koeficientu a_{ij}=0 ukazuje na maximální podobnost. Ta může nastat, pokud je hodnocení identické.

$$a_{ij} = \frac{1}{R}\sum_{r=1}^{R}\frac{\left|x_{ir} - x_{jr}\right|}{\left(x_{ir} + x_{jr}\right)} \qquad (16)$$

A4 – Bray-Curtisův koeficient – *b*
Obdobně jako koeficient nepodobosti a_{ij} může nabývat hodnot od 0 do 1. Hodnota koeficientu b_{ij}=0 ukazuje na maximální podobnost.

$$b_{ij} = \frac{\sum_{r=1}^{R}\left|x_{ir} - x_{jr}\right|}{\sum_{r=1}^{R}\left(x_{ir} + x_{jr}\right)} \qquad (17)$$

B - Koeficienty podobnosti
U koeficientů podobnosti platí čím vyšší hodnota tím vyšší podobnost.

B1 – kosinový koeficient - *c*
Může nabývat hodnot v intervalu od –1 do 1. Hodnota 1 indikuje maximální podobnost, nemusí se však jednat o identické hodnocení. Hodnota –1 značí maximální nepodobnost. Svým chováním odpovídá korelačním koeficientům. Má tvar

$$c_{ij} = \frac{\sum_{r=1}^{R} x_{ir}.x_{jr}}{\sqrt{\sum_{r=1}^{R} x_{ir}^2}\sqrt{\sum_{r=1}^{R} x_{jr}^2}} \qquad (18)$$

B2 - Growerův koeficient podobnosti - *Gr*
Growerův koeficient podobnosti lze použít pro všechny škály popř. jejich kombinace. Nabývá hodnot od 0 do 1. Pokud *Gr*=1 hodnocení jsou podobná. Tento koeficient se určuje ze vztahu

$$Gr_{ij} = \frac{\sum_{r=1}^{R} w_{ijr} S_{ijr}}{\sum_{l=1}^{N} w_{ijr}} \quad , \quad \text{kde} \quad S_{ijr} = 1 - \frac{\left|x_{ir} - x_{jr}\right|}{R} \qquad (19)$$

R je rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou, a w_{ijr} jsou váhy kdy w_{ijr}=1 pokud jsou hodnoty znaku známy, pokud ne je w_{ijr}=0.

C – Korelační koeficienty

Obecně vyjadřují míru shody mezi dvěma objekty. Nabývají hodnot od –1 do 1. Maximální hodnota vyjadřuje nejvyšší možnou shodu v hodnocení. Opět nemusí platit, že jsou hodnocení identická.

C1 - Spearmanův pořadový korelační koeficient – r_s

Nabývá hodnot z intervalu <-1,1>. Používá se pro testování závislosti mezi dvěma náhodnými soubory *X* a *Y* na základě rozdílů pořadí párů (x_1, y_1), (x_2, y_2), …(x_N, y_N). Při tomto testu se nevyžaduje předpoklad o normalitě [12].

C2 - korelační koeficient pro binární data-r_b

Používá se pro binární data, kdy jsou odpovědi typu ano –ne, dobrý omak – špatný omak. Jedná se o míru asociace, která vyjadřuje stupeň shody mezi dvěma respondenty (H_i a H_j).

$$r_b = \frac{ad - bc}{\sqrt{(a+b)(c+d)(a+c)(b+d)}} \tag{20}$$

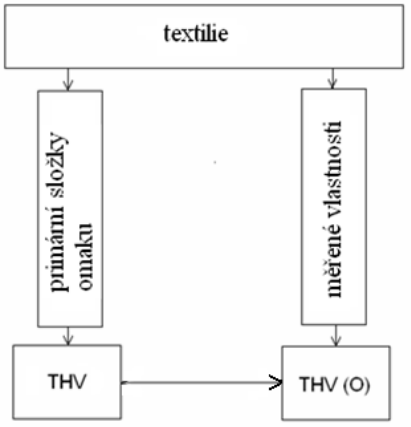
a – představuje počet shodných pozitivních hodnocení obou respondentů, *d* – představuje počet shodných negativních hodnocení, *b* – počet hodnocení kdy hodnotitel H_i hodnotil kladně a hodnotitel H_j záporně, *c* – počet hodnocení kdy hodnotitel H_i hodnotil záporně a hodnotitel H_j kladně [20].

Pro určení míry shody jak mezi jednotlivými hodnotiteli, tak i pro vymezení vztahu daného hodnotitele lze použít i další vztahy [18-20].

5. Objektivní predikce omaku

Omak textilií je komplexní psychofyzikální vlastnost, což znamená, že vedle konstrukce textilií, finálních úprav, vzhledu atd., rozhodnutí o tom, zda je textilie vnímána na omak jako příjemná či nikoliv, je ovlivněno také aktuálním psychickým stavem hodnotitele, jeho zkušeností, citlivostí kontaktního místa (nejčastěji prsty a dlaň dominantní ruky). Velké množství faktorů tak vede k rozdílnému subjektivnímu hodnocení. Hodnocení omaku s využitím panelu respondentů je časově a organizačně velmi náročné. V průběhu uplynulých několika desítek let byla proto navržena řada postupů, jejichž cílem je možnost predikovat omak s využitím objektivně měřitelných vlastností s vyloučením hodnotitelů.

Při hodnocení a tvorbě predikčních rovnic se musí dodržovat zásady senzorické analýzy, protože výsledky z hodnocení pomocí panelu respondentů tvoří základ pro tvorbu predikčních rovnic (obr. 3). Pokud je cílem získat důvěryhodné a významné informace o omaku tkanin, je zapotřebí mít vhodné informace řádově alespoň od 100 hodnotitelů.



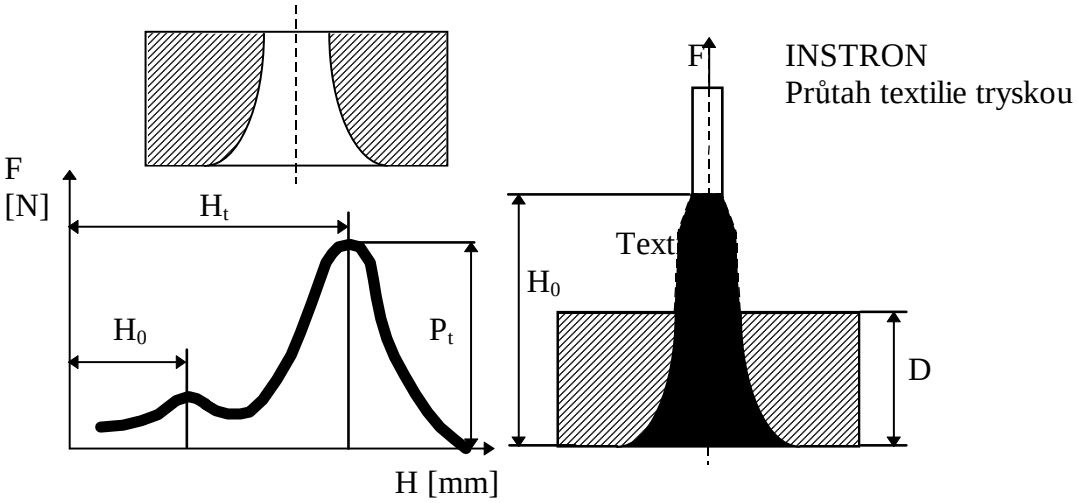
Obr. 3 Vztah mezi *THV* a jeho predikcí *THV(O)*

Jelikož je omak komplexní psychofyzikální vjem související s řadou měřitelných charakteristik textilií lze ho pouze predikovat. Pro tyto účely je možné použít:

1. speciální přístroj – protahování textilie přes trysku definovaného tvaru,
2. skupinu speciálních přístrojů. Do této skupiny lze zařadit systém KES a FAST,
3. standardní přístroje pro hodnocení vlastností textilií souvisejících s centry omaku.

5.1. Speciální měření na jednom přístroji

Vyjádření omaku z výsledků měření na jednom zařízení využívá průchodu vzorku prstencem nebo tryskou (obr. 4) [9]. Během protlačování tryskou s kruhovým otvorem se projeví velké deformace, nízká komplexní napětí, nelineární mechanické projevy, tření a hystereze.

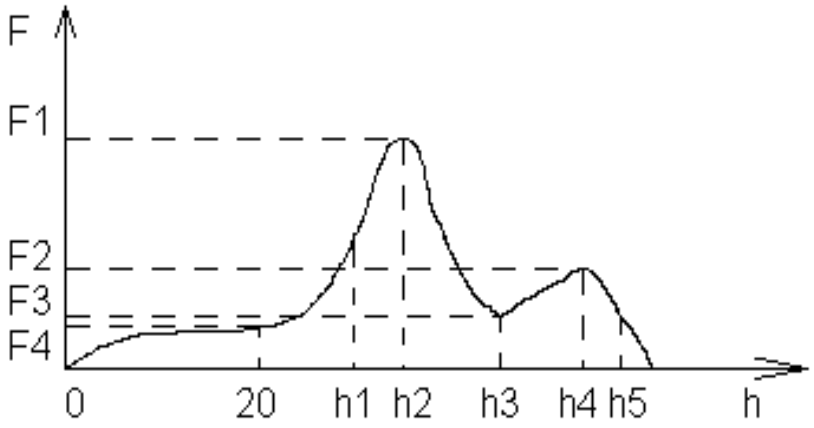


Obr. 4 Protlak tryskou

Síla *F* v jednotlivých fázích souvisí s relativním posunem *h* podle empirického vztahu

$$F = a + b\,h + c\,h^2 \quad \text{pro} \quad 0 \leq h \leq H_T \tag{21}$$

kde *a*, *b*, *c* jsou koeficienty. Lze ukázat, že s omakem souvisí především H_t a P_t [10]. Pro vyhodnocení křivky síla – deformace se využívá pěti charakteristických bodů (obr. 5).



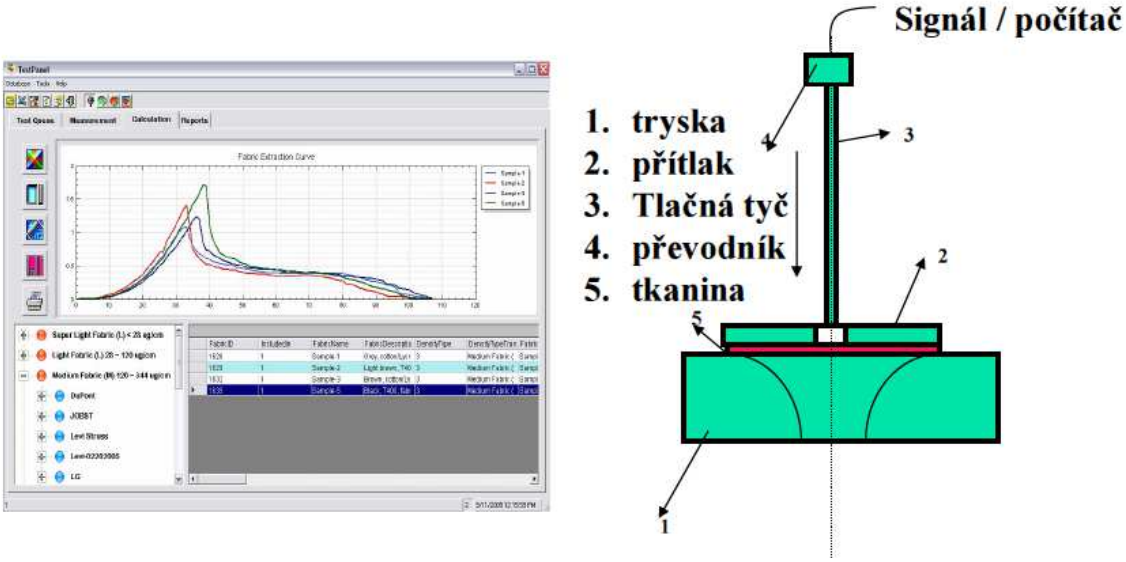
Obr. 5 Typické body na křivce síla – deformace

V tab. 6 je uvedena interpretace těchto bodů.

Tabulka 6 Popis a vyhodnocení křivky síla-deformace

symbol	název parametru tvaru	jednotka	definice
y_1(tuhost)	počáteční sklon	cN/mm	$F_1/20$
y_2(plnost)	hlavní vrchol	cN	F_2
y_3	hlavní vrchol – stoupací poměr	cN/mm	$F_2/(h_2-h_1)$
y_4	umístění lokálního minima	mm	h_3
y_5(splývavost)	umístění vedlejšího vrcholu	mm	h_4
y_6	velikost vedlejšího vrcholu	cN	F_4
y_7(pružnost)	vedlejší vrchol – poměr klesání	cN/mm	$-F_4/(h_5-h_4)$
y_8	velikost lokálního minima	cN	F_3
y_9	Práce	cN.mm	*plocha*

Na uvedeném principu pracuje přístroj PhabrOmeter navržený Panem a kol [11], jehož schéma je znázorněno na obr. 6. Problémem je, že u metod založených na tomto principu není zajištěno komplexní hodnocení všech složek omaku.



Obr. 6 Schéma přístroje PhabrOmeter

5.2 Sada speciálních měřících přístrojů

Prakticky používané jsou pouze systémy KES a FAST.

Systém KES

Systém přístrojů KES (KES – Kawabata evaluation system) umožňuje měření základních mechanických charakteristik textilií. Pro objektivní predikci omaku je použito celkem 16 charakteristik, které jsou zařazeny do šesti skupin:

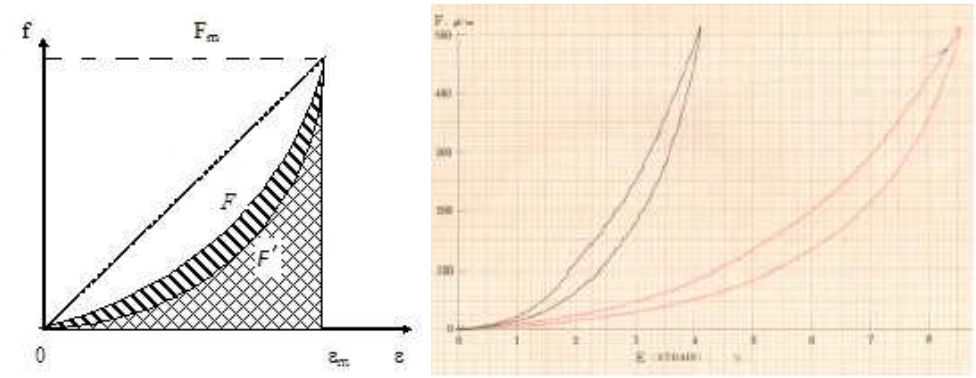
a) deformace v tahu (3)
b) deformace v tlaku (3)
c) deformace ve smyku (3)
d) deformace v ohybu (2)
e) povrchové charakteristiky (3)
f) geometrické charakteristiky (2).

Tyto charakteristiky se měří pomocí speciálních přístrojů (obr. 7)



Obr. 7 Měřicí přístroje systému KES

KES – tahové charakteristiky
Hodnotí se na základě křivky zatížení – protažení a křivky odlehčení – deformace (obr. 8).



Obr. 8 KES – tahové charakteristiky

Z výsledné hysterezní křivky tj. závislosti mezi silou F [N/cm] a protažením ε [-] ve větvi zatížení a odlehčení se snadno určí tyto charakteristiky

1. ideální práce do deformace ε_m označená jako $WOT = F_m\varepsilon_m/2$ (plocha trojúhelníku $0\ \varepsilon_m\ F_m$),
2. maximální hodnota ε_m pro zatížení $F_m=4{,}9\ N/cm$.

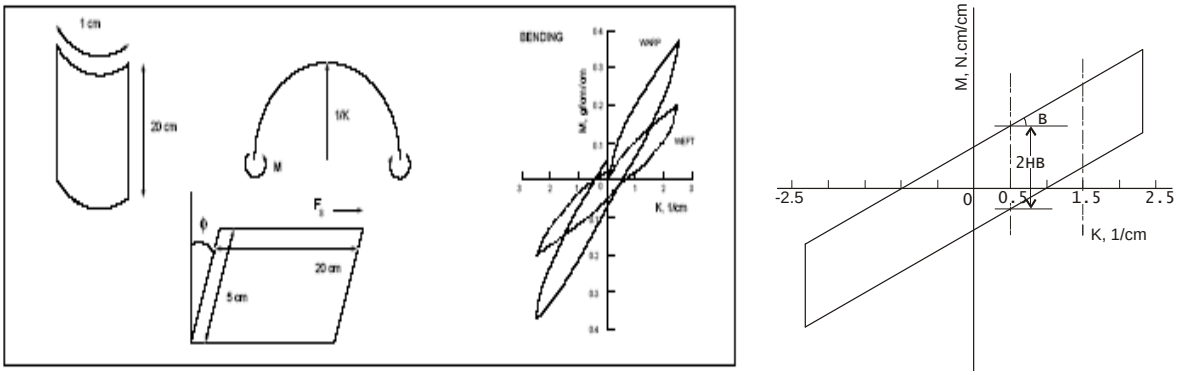
3. deformační práce při zatížení $WT = \int_0^{\varepsilon_m} F d\varepsilon$

4. Deformační práce po odlehčení $WT' = \int_0^{\varepsilon_m} F' d\varepsilon$, kde F' je tahová síla v odlehčovací fázi

Jako charakteristik deformace v tahu se pak počítá (x_1) linearita LT [-], (x_2) deformační energie WT [N.cm/cm^2] a (x_3) pružnost RT [%]:

$$LT = \frac{WT}{0.5 * F_M * \varepsilon_M} = \frac{WT}{WOT}, \qquad RT = \frac{WT}{WT'}$$

KES – ohybové charakteristiky
Hodnotí se na základě křivky ohybový moment - M vs. křivost – K ve fázi zatížení a odlehčení (obr. 9).

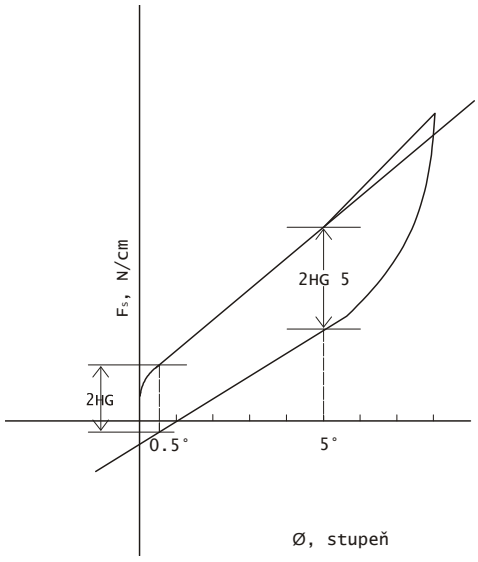


Obr. 9 KES – ohybové charakteristiky

Z výsledné hysterezní křivky se určuje (x_4) tuhost v ohybu na jednotku délky *B* [N.cm/cm^2] a (x_5) moment hystereze na jednotku délky *2HB* [N.cm/cm] při ohybové křivosti 0,5 (obr. 9).

KES – smykové charakteristiky

Hodnotí se na základě křivky zatížení *F* vs. smykový úhel – ϕ ve fázi zatížení a odlehčení (obr. 10).

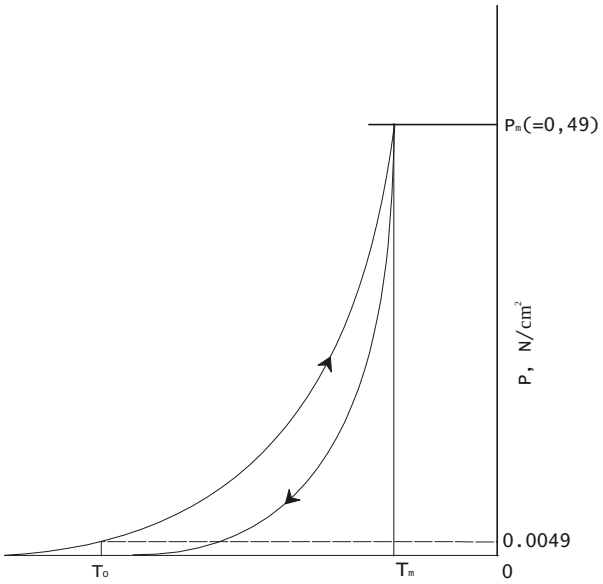


Obr. 10 KES – smykové charakteristiky

Z výsledné hysterezní křivky se určuje (x_6) tuhost ve smyku *G* [N/cm stupeň] (jako sklon přímky mezi úhly ϕ =0,5° *a* ϕ =5°), (x_7) hystereze při úhlu smyku ϕ = 0,5° 2HG [N cm] a (x_8) hystereze při úhlu smyku ϕ = 5° 2HG5 [N cm]

KES –tlakové charakteristiky

Hodnotí se na základě křivky tlak *P* [N/cm^2] vs. tloušťka textilie *T* [cm] ve fázi zatížení a odlehčení (obr. 11).



Obr. 11 KES – tlakové charakteristiky

Z hysterezní křivky se určí tyto charakteristiky:

1. tloušťka vzorku T_0 při tlaku P_0 = 0,0049 N/cm^2 a tloušťka vzorku T_m při maximálním tlaku P_m = 0,49 N/cm^2

2. ideální práce do tloušťky T_m označená jako $WOC = P_m(T_0-T_m)/2$

3. Deformační práce při stlačení $WC = \int_{T_m}^{T_0} PdT$

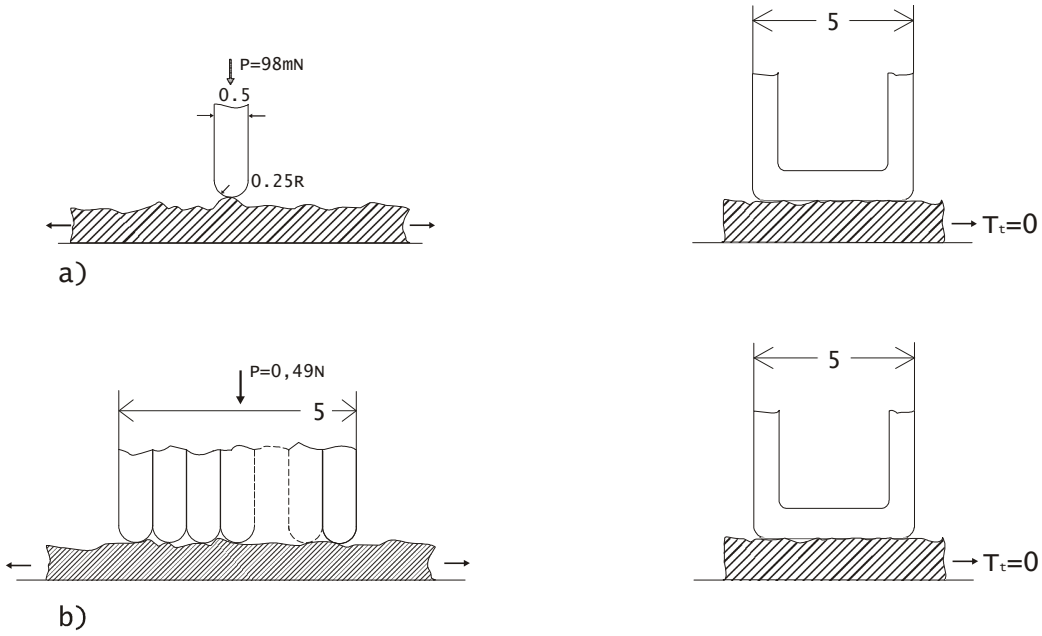
4. Deformační práce po odlehčení $WC' = \int_{T_m}^{T_0} P'dT$, kde P' je tlak v odlehčovací fázi

Jako charakteristik deformace v tahu se pak počítá (x_9) linearita LC [-], (x_{10}) deformační energie WC [N.cm/cm^2] a (x_{11}) pružnost RC [%]:

$$LC = \frac{WC}{WOC}, \qquad RC == \frac{WC}{WC'}$$

KES – povrchové charakteristiky

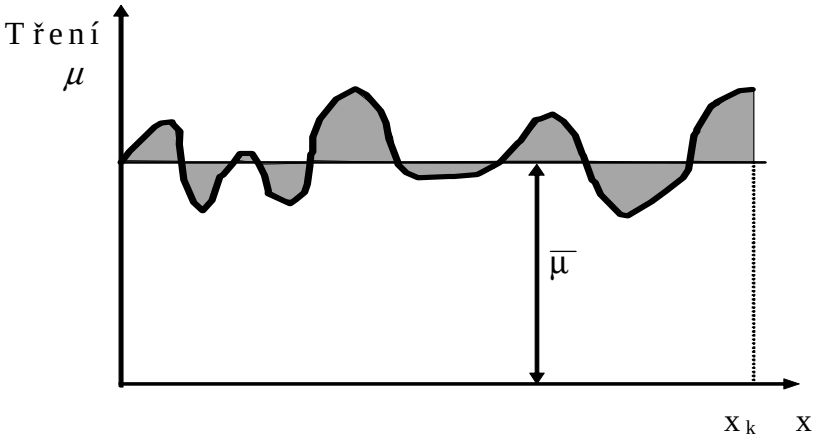
Používá se speciálních kompaktorů s různým přítlakem, které se pohybují po povrch textilie do určité vzdálenosti (X=2 cm) a zpět (obr. 12).



Obr. 12 KES – povrchové charakteristiky
a) kompaktor pro měření drsnosti, b) kompaktor pro měření tření

Pro měření tření se používá kompaktor tloušťky 2,5 cm a přítlak 0,49 N.
Ze závislosti koeficientu tření μ na poloze x (obr. 13) se počítá (x_{12}) průměrný koeficient tření *MIU* [-]

$$MIU = \frac{1}{X}\int_0^x \mu dx$$



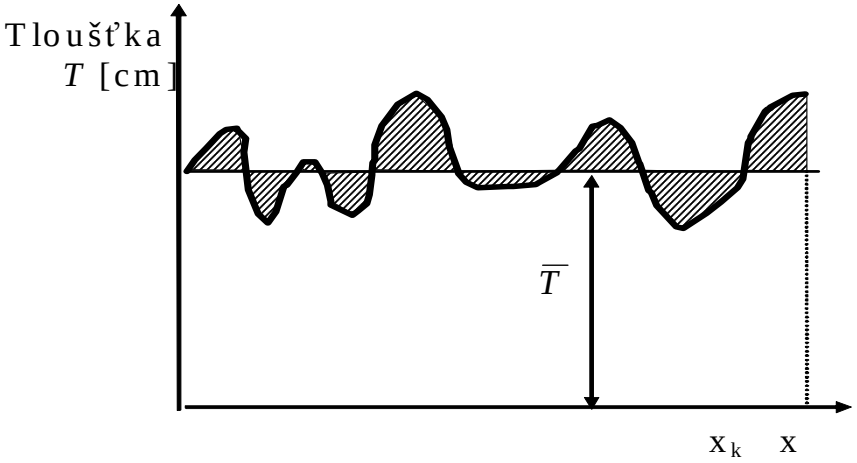
Obr. 13 KES – křivka tření

a (x_{13}) průměrná odchylka koeficientu tření *MMD*[-]

$$MMD = \frac{1}{X}\int_0^x |\mu - \bar{\mu}| dx$$

Pro měření povrchové drsnosti se používá kompaktor tloušťky 0,5 cm a přítlak 98 mN. Ze závislosti tlouštky textilie *T* na poloze *x* (obr. 14) se počítá (x_{14}) geometrická drsnost *SMD* [μm]

$$SMD = \frac{1}{X}\int_0^X |T - \bar{T}|\, dx$$



Obr. 14 KES – křivka drsnosti povrchu

K těmto 14 ti charakteristikám měřených pomoci speciální sady přístrojů se ještě doplňuje plošná hmotnost (x_{15}) vyjádřená v [mg/cm^2] a tloušťka textilie (x_{16}) při zatížení 0,5 cNcm^{-2}. Je tedy k dispozici celkem 16 charakteristik.
Pro predikci omaku z těchto charakteristik se využívá regresních rovnic pro jednotlivé složky (primární) omaku

$$y_j = C_{0j} + \sum_{i=1}^{16} C_{ij} x_i^* \qquad (22)$$

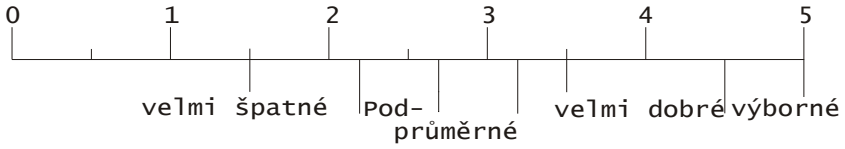
Zde C_{0j} a C_{ij} jsou regresní koeficienty (tabelované pro různé typy textilií), pro i = 1,2,…16 a pro j = 1,2...k, kde k je počet primárních složek omaku podle typu textilií a $\bar{x}_i$ jsou standardizované proměnné

$$x_i^* = \frac{x_i - \bar{x}_i}{s_i} \quad \text{resp.} \qquad x_i^* = \frac{\ln x_i - \bar{x}_{ln,i}}{s_{ln,i}}$$

Zde $\bar{x}_{ln,i}$ je aritmetický průměr logaritmovaných hodnot a $s_{ln,i}$ je směrodatná odchylka v logaritmech. Celkový omak *THV* se počítá ze vztahu

$$THV(O) = C_0' + \sum_{j=1}^{3}\left[C_{j1}'\left(\frac{y_j - M_{j1}}{\sigma_{j1}'}\right) + C_{j2}'\left(\frac{y_j^2 - M_{j2}}{\sigma_{j2}'}\right)\right] \qquad (23)$$

kde C_0', C_{j1}', C_{j2}' jsou regresní koeficienty, M_{j1}, M_{j2}, σ_{j1}, σ_{j2} jsou průměry a směrodatné odchylky y a y^2 . Pro interpretaci významu *THV(O)* se používá orientační měřítko uvedené na obr. 15.



Obr. 15 Interpretace významu *THV(O)*

Na základě praktických aplikací se ukázalo, že tento způsob vyhodnocení je těžkopádný a obsahuje řadu redundancí. Na druhou stranu jsou jednotlivé regresní koeficienty určeny na základě analýzy velkých výběrů textilií. Pro různé typy výrobků byly nalezeny zjednodušující vztahy:

plachtoviny [13]

$$THV(O) = 2{,}51 + 4{,}34logWT - 1{,}15logMMT + 1{,}31logSMD - 2{,}68logW$$

vícenásobný korelační koeficient R^2 = 0,98

pánské oděvy [14]

$$THV(O) = 7{,}87 - 14{,}61LC + 0{,}02RT$$

vícenásobný korelační koeficient R^2 = 0,97

jednoduché osnovní pleteniny [15]

$$THV(O) = -8{,}4 + 20{,}9MIU + 3{,}4logW$$

vícenásobný korelační koeficient R^2 = 0,95

dvojité osnovní pleteniny [15]

$$THV(O) = -5{,}3 + 5{,}2logSMD - 4{,}2logB$$

vícenásobný korelační koeficient R^2 = 0,99

Pro případ oděvních textilií se zvýšenou ochanou proti ohni bylo určeno, že [16]:

- důležitou roli hraje tloušťka textilie *T* (x_{16}). Korelační koeficient subjektivního omaku s tloušťkou (-0.79) vyšel větší než korelační koeficient *THV*.
- lineární regresní model se 4 charakteristikami *LT* (x_1), *B* (x_4), *2HB* (x_5) and *T* (x_{16}) se ukázal jako nejlepší pro predikci subjektivního omaku.

Je tedy patrné, že omak ovlivňuje tloušťka textilií a často ohybové charakteristiky.

Systém FAST

Systém FAST je podstatně jednodušší než KES. Byl vyvinut v Austrálii (CSIRO) pro posuzování kvality konfekce a zušlechťování vlněných výrobků. Je provedeno rozlišení mezi řídce a hustě dostavenými tkaninami. FAST se skládá ze čtyř zařízení [17], které umožňují měření těchto vlastností (tab. 7): FAST 1- měření stlačitelnosti; FAST 2- měření ohybu přehybem; FAST 3- měření roztažnosti; FAST 4- měření rozměrové stability

Tabulka 7 Vlastnosti získané ze systému FAST

přístroj	Charakteristika	značení	Získáno	Jednotka
SiroFAST1	tloušťka při 2gf/cm^2	*T2*	měřením	mm
	tloušťka při 100 gf/cm^2	*T100*	Měřením	mm
objemové char.	Stlačitelnost	*ST*	*T2-T100*	mm
SiroFAST2	ohybová délka	*C*	Měřením	mm
ohybové char.	ohybová tuhost	*B*	$W.C^3.9{,}81.10^{-6}$	μN.m
SiroFAST3	tahová deformace při 5 gf/m	*E5*	Měřením	%
tahové a střihové char.	tahová deformace při 20 gf/m	*E20*	Měřením	%
	tahová deformace při 100 gf/m	*E100*	Měřením	%
	tahová deformace v diag. směru	*EB5*	Měřením	%
	tuhost ve střihu	*G*	123/*EB5*	N/m
SiroFAST4	relaxační srážení	*RS*		%
char. Rozměrové stability	vlhkostní roztažnost	*HE*		%
	tvarovatelnost	F_f	((*E20-E5*).*B*)/14,7	mm^2

FAST 1

Tloušťka je měřena na 10 cm^2 ploše při dvou přítlacích 19,6 mN cm^{-2} a 981 mN cm^{-2}. Tloušťka povrchové vrstvy je rozdíl mezi těmito hodnotami. Tkanina je uvažována jako dvouvrstvá struktura z nestlačitelného jádra a stlačitelného povrchu. Stabilita povrchové vrstvy se odhaduje z tloušťky po paření (30 s). Odpovídající přístroj je na obr. 16



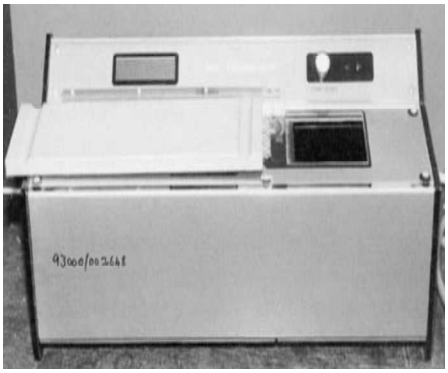
Obr. 16 FAST 1 - měření stlačitelnosti

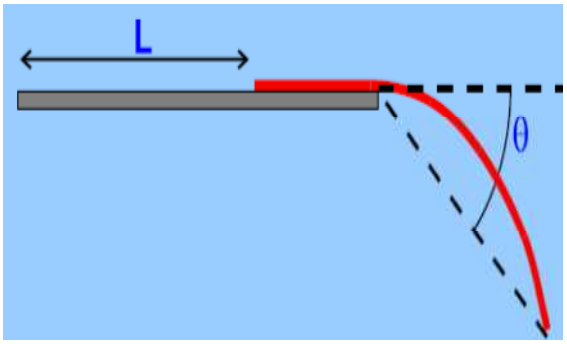
FAST 2

Je měřena délka přehybu vzorku o šíři 5 cm (obr. 17). Z délky přehybu L a plošné hmotnosti M_w se počítá ohybová tuhost BC [μN m]

$$BC = 9.8\ 10^{-6} M_w\ L^3$$

Odpovídající přístroj je na obr. 17.

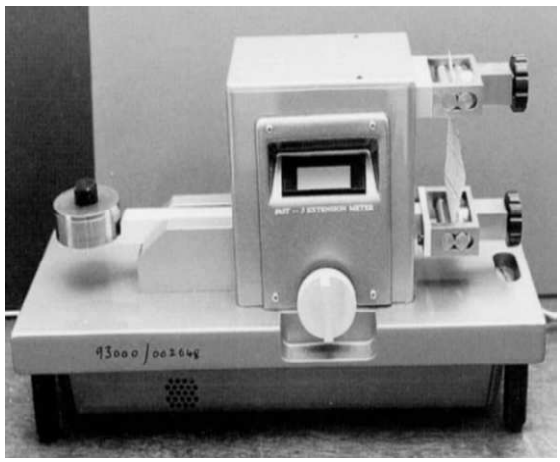




Obr. 17 FAST 2 - měření ohybu

FAST 3

Roztažnost se měří ve směru osnovy, útku a diagonály při zatíženích 49, 196 a 981 mN cm^{-1} . Z hodnoty roztažnosti v diagonálním směru při 49 mN cm^{-1} se určuje smyková tuhost. Odpovídající přístroj je na obr. 18.



Obr. 18 FAST 3 - měření roztažnosti

Tvarovatelnost F_f se počítá jako poměr ohybové tuhosti B [mN mm] a počátečního modulu E [N/mm]

$$F_f = \frac{B}{E} 10^{-3} \left[\text{mm}^2 \right]$$

FAST 4

Rozměrová stabilita je počítána z rozměrových změn ve směru osnovy a útku. Rozměrové změny se určují z

a. délky L_1 po sušení při 105°C
b. délky L_2 po srážení ve vodě a měření za mokra
c. délky L_3 po srážení ve vodě a měření po vysušení při 105°C.

Pro směr osnovy a útku se počítá:

Relaxační srážení *RS*

$$RS = 100\ \frac{L_1 - L_3}{L_1}$$

Hygrální expanze *HE*

$$HE = 100\ \frac{L_2 - L_3}{L_3}$$

Systém FAST je tedy podstatně méně komplexní a poskytuje v řadě případů pouze orientační výsledky související s predikcí subjektivního omaku.

5.3 Kombinace výsledků standardních měření

Místo speciálních přístrojů je možné použít standardních měřicích metod s upraveným rozsahem. Vybírají charakteristiky souvisejících s centry omaku. Raheelová [9, 10] vybrala tyto jednoduché charakteristiky:

- plošná měrná hmotnost → normy ASTM
- tloušťka → normy ASTM
- ohybová tuhost → normy ASTM
- úhel zotavení → normy ASTM
- deformace po diagonále → normy ASTM

Vyhodnocení bylo provedeno na základě mlhavých (fuzzy) proměnných.

V našem systému pro hodnocení omaku [7] byly na základě předchozích experimentů a údajů z literatury specifikovány tyto charakteristiky související s velkou pravděpodobností se subjektivním omakem:

A. koeficient statického tření f_s [-]
B. tepelná jímavost b [W m^{-1} K^{-1}]
C. smyková odolnost G [N]
D. stlačitelnost S [-]
E. modul pružnosti Y [MPa]

F. tuhost T 10^{-7}[Nm^{-2}]
G. plošná hmotnost M [g m^{-2}]
H. tloušťka t [mm]

Pokud to bylo možné, byly pro měření uvedených charakteristik použity standardní přístroje a standardní zkušební pomůcky.

Koeficient statického tření f_s
Měření bylo provedeno na přístroji, jehož princip spočívá v pohybu měřeného vzorku po nakloněné rovině [7].

Tepelná jímavost b
Tepelná jímavost charakterizuje tepelný vjem při krátkodobém kontaktu pokožky osoby s materiálem. Lze ji měřit na přístroji ALAMBETA. U měření tepelných vlastnosti hraje důležitou roli počet kontaktních bodů mezi přístrojem a proměřovanou tkaninou. Proto je důležité provádět měření při konstantním zatížení měřící hlavy, zde 200 Pa.

Smyková odolnost G
Smykové namáhání souvisí se schopností posuvu přízí ve tkanině. Smykové namáhání bylo simulováno pomocí tahového namáhání tkaniny v diagonálním směru. Velikost posuvu byla 5 mm. Z grafu pevnost-protažení byla odečtena maximální hystereze.
.
Stlačitelnost S, tloušťka t a plošná hmotnost M
Stlačitelnost je vyjádřena pomocí poměru tlouštěk tkaniny měřených při 2 různých zatíženích.

$$S = \frac{t_0 - t_1}{t_1}$$

kde t_0 je tloušťka měřená při přítlaku 0,5 kPa a t_1 je tloušťka měřená při přítlaku 5 kPa, kde t_0 je zároveň brána jako tloušťka vzorku, tj. $t=t_0$. Proměřovaná plocha vzorku byla 1000 mm^2. Plošná hmotnost M se získá vážením.

Modul pružnosti Y a tuhost T
Oba tyto parametry byly vypočteny z počáteční směrnice α v grafu napětí-deformace

$$Y = \frac{m_x}{m_y} l_0 tg \frac{\alpha}{h\, b}$$

$$T = \frac{m_x}{12 m_y} l_0 h^2 tg\alpha$$

kde m_x, m_y jsou měřítka na osách x, y v grafu, l_0 - upínací délka, h - tloušťka vzorku, b - šířka vzorku.

Účelem predikce subjektivního omaku je nalézt vhodný postup, jak na základě měřitelných charakteristik textilií predikovat jejich omak.
Podle běžně akceptované představy se subjektivní omak hodnotí pomocí čtyř základních center (tj. centrum povrchové hladkosti, tuhosti, tepelných projevů a objemových charakteristik). Tato idealizovaná centra pracují zřejmě na základě psycho-fyzikálních zákonů, tj. transformují nelineárně fyzikálně vyjádřitelné podněty na vjemy ve škále (0, 1). Jednotlivé vjemy se pak sumují do výsledního verdiktu o omaku. Při hledání vhodného vztahu mezi subjektivním soudem o omaku (vyjádřeného jako výběrový medián) a objektivně stanovenými charakteristikami textilií je vhodné zahrnout do modelové funkce výše uvedenou specifiku vztahu mezi podnětem a vjemem.

- Jako vysvětlovaná proměnná *y* byl použit výběrový medián subjektivního omaku stanovený výše uvedeným způsobem.
- Jako veličina charakterizující povrchové centrum hladkosti byl použit koeficient statického tření f_s [-] (označení x_6).
- Pro charakterizaci centra tuhosti textilií byla použita smyková odolnost G [N] (označení x_1), modul pružnosti Y [MPa] (označení x_8) a tuhost $T\ 10^{-7}$ [N m^{-2}] (označení x_7).
- Centrum objemových projevů bylo charakterizováno plošnou hmotností M [g m^{-2}] (označení x_2), stlačitelností S [-](označení x_5) a tloušťkou t [mm] (označení x_4).
- Pro vyjádření centra tepelných projevů byla použita tepelná jímavost b [W m^{-1} K^{-1}]. (označení x_3).

Pro celkem 47 vlnařských textilií určených pro stejný účel použití (svrchní ošacení) byly získány experimentální hodnoty (y_i, x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}, x_{4i}, x_{5i}, x_{6i}, x_{7i}, x_{8i}) i = 1,2, ... 47. Jednotlivé vysvětlující proměnné zde představují již průměry získané z 10-ti opakovaných měření.
Vzhledem ke specifice modelované závislosti bylo nejdříve provedeno převedení hodnot vysvětlujících proměnných x_{ji}, j = 1, 2, ... 8, i = 1, 2, ... 47 do vjemové škály v intervalu (0, 1). Bylo postupováno ve dvou krocích.
a) byla provedena standardizace všech vysvětlujících proměnných podle vztahu

$$u_{ji} = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{s_j} \qquad (24)$$

kde $\bar{x}_j$ je výběrový průměr a s_j odpovídající směrodatná odchylka pro *j*-tou vysvětlující proměnnou.
b) byla provedena transformace do škály vjemu s využitím Harringtonovy funkce

$$w_{ji} = \exp\left[-\exp\left(-u_{ji}\right)\right] \qquad (25)$$

Na základě komplexní regresní analýzy vyšel jako nejlepší model

$$THV(O) = 2{,}9 - 1{,}27w_1 + 0{,}81w_2 - 0{,}34w_3 + 0{,}95w_5 - 0{,}37w_7 + 0{,}52w_8 \qquad (9.26)$$

Vlastní postup predikce omaku se skládá z těchto kroků:

a) určení průměrných hodnot smykové odolnosti $G=x_1$, plošné hmotnosti $M=x_2$, tepelné jímavosti $b=x_3$, stlačitelnosti $S=x_5$, tuhosti $T=x_7$ a modulu pružnosti $Y=x_8$
b) transformace na standardizované veličiny u_j s využitím hodnot x_j^* a s_j
c) transformace do škály vjemu, tj. určení w_j
d) dosazení do predikčního vztahu.

Přesnost predikce je zde srovnatelná s přesností odhadu mediánu při subjektivním hodnocení.

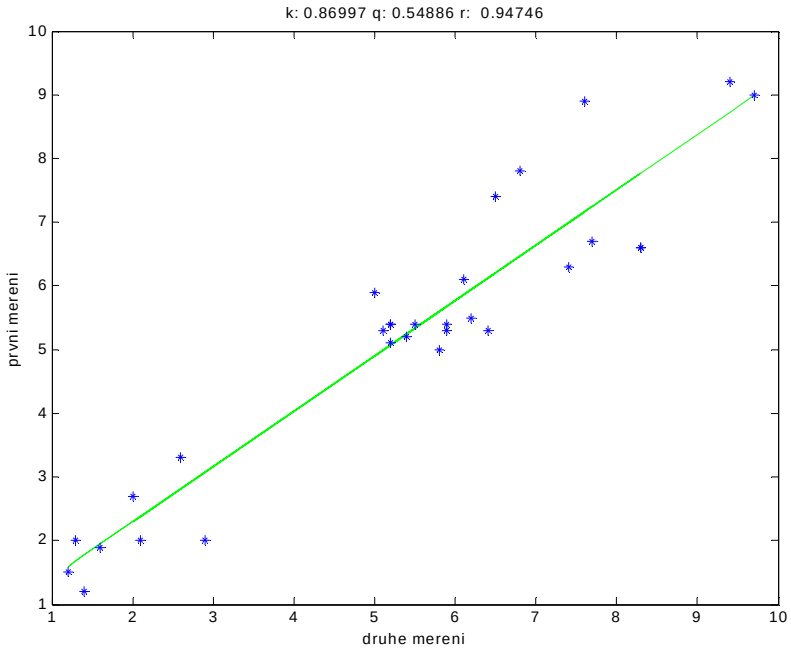
6. Odhady subjektivního omaku textilií se sníženou hořlavostí

Požadavek vhodného omaku je důležitý u všech typů oděvních textilií včetně textilií bariérových (ochranné oděvy, pracovní oděvy atd.). Speciálně u ochranných oděvů je třeba již ve fázi návrhu konstrukce zohlednit také hledisko omaku (stupeň uspokojení je nepřímo úměrný tloušťce resp. plošné hmotnosti) tak, aby bylo možno realizovat také účinnou funkci ochrany. V této kapitole je ukázán postup konstrukce odhadů subjektivního omaku textilií se sníženou hořlavostí z měření na systému KES a na základě vlastního systému měření a hodnocení omaku.
Do hodnocení byla zahrnuta řada textilií z různých typů vláken a směsí vláken tak, aby bylo pokryto co nejširší rozmezí tkanin používaných pro ochranné textilie se sníženou hořlavostí. Pro porovnání byly použity i standardní textilie určené pro oděvní účely. I když se jedná o poměrně malý rozsah z hlediska statistického, jde o typické textilie připravené pro speciální účel použití. Výběr lze tedy považovat za representativní. Nebyl detailně zkoumán vliv materiálového složení, ale z výsledků lze dedukovat, že v rámci použitých materiálů nejde o vliv primární (projeví se nepřímo např. v plošné hmotnosti a ohybové tuhosti, které vyšly pro predikci omaku jako rozhodující).
Hodnocení subjektivního omaku bylo provedeno ve dvou etapách

1. hodnocení 44 vzorků tkanin. Počet hodnotitelů byl 105. Tato hodnocení byla pak použita pro tvorbu predikční rovnice.
2. hodnocení 29 vzorků pomocí skupiny 25 hodnotitelů pro ověření reprodukovatelnosti.

Pro komparaci opakovaných hodnocení 29 vzorků byl standardně použit Spearmanův pořadový korelační koeficient. Hodnotitelé určovali své subjektivní pocity z kontaktu s danou textilií. Pro své hodnocení měli k dispozici 11-ti stupňovou škálu (tab. 1), do které zařazovali vjem omaku (1 - špatný omak, 6 - průměrný, 11 - vynikající).
Pro vyjádření omaku byla použita charakteristika – medián ordinální škály a odpovídající interval spolehlivosti. Ve většině případů měly úpravy negativní vliv na snížení hodnocení omaku, tj. došlo ke zhoršení pocitů při omaku.
Vzhledem k tomu, že mediány subjektivního omaku jsou již kardinální veličiny, bylo pro porovnání obou vyhodnocení použito také lineární regrese.
Na obr. 19 je zakreslena regresní přímka s body odpovídajícími výsledkům obou skupin hodnotitelů. Korelační koeficient 0,947 svědčí o vysoké reprodukovatelnosti měření subjektivního omaku. Odhad směrnice 0,87 je blízký jedné a tedy nedošlo k změně trendu v hodnocení omaku oběma skupinami. Zajímavý je poměrně vysoký úsek 0,549, který svědčí o systematickém posunu mezi hodnoceními zhruba o 0,5 stupně.

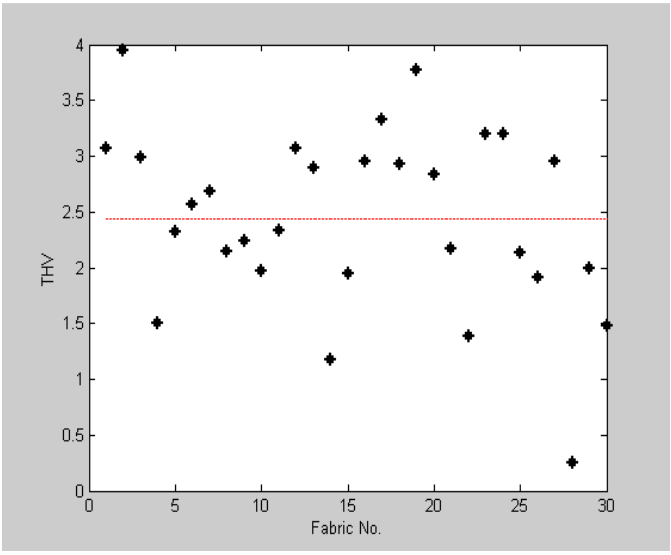
Jak je patrné z obr. 19 jsou výsledky subjektivního hodnocení srovnatelné a lze je tedy použít pro hodnocení i pro tvorbu predikční rovnice. Medián subjektivního omaku je vhodnou veličinou pro charakterizaci výsledků měření. V dalším je použit buď přímo, nebo po standardizaci do intervalu (0, 1) dělením rozsahem škály (tj. číslem 11).



Obr. 19 Porovnání výsledků hodnotitelů, kteří hodnotili 2x

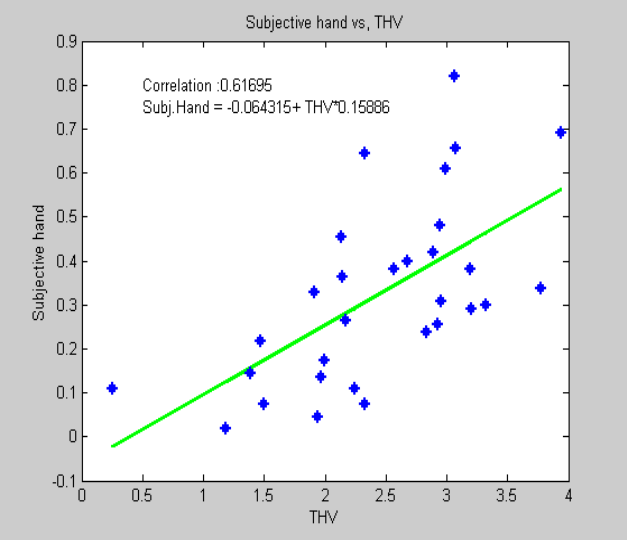
6.1 Predikce omaku pomocí KES

Pro vlastní výpočet *THV(O)* byly použity konstanty KN-101-WINTER pro pánské zimní oblečení, protože z hlediska užití ze zkoumaných materiálů systémem KES je k testovaným tkaninám nejblíže. Konstanty výše uvedených rovnic jsouk dispozici v práci Kawabaty [6]. Pro výpočet *THV(O)* byl sestaven program v jazyce MATLAB obsahující všechny potřebné konstanty KN-101-WINTER. Na obr. 20 jsou graficky znázorněny hodnoty *THV(O)* pro jednotlivé textilie.



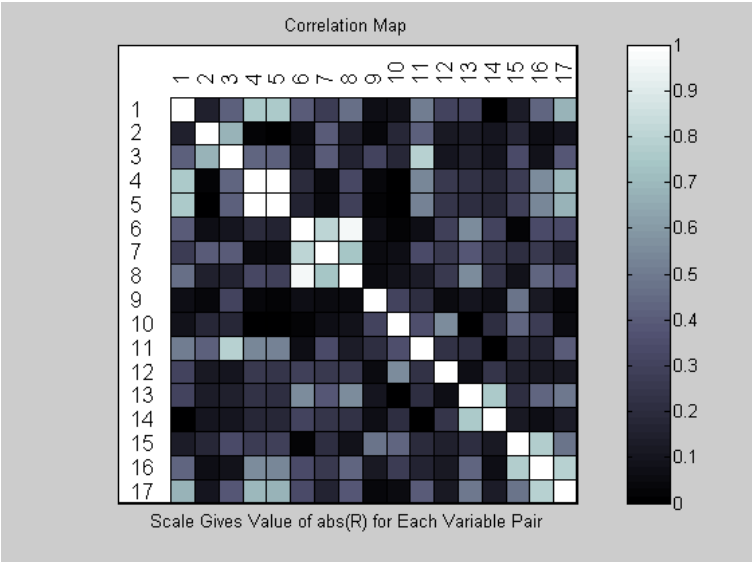
Obr. 20 Hodnoty *THV(O)* určené z konstant mužské zimní ošacení

Je patrné, že omak vychází značně kolísavý s poměrně nízkou střední úrovní. Pro některé textilie je blízký nule. Na obr. 21 jsou vyneseny hodnoty subjektivního omaku a jeho predikce *THV(O)* spolu s regresní přímkou. Je patrná pouze středně vysoká korelace a nesoulad s ideální predikcí jak ve směrnici, tak i v úseku. Výpočet *THV(O)* pro zkoumané textilie se tedy poměrně liší od subjektivního hodnocení. Značnou nevýhodou je zde velký počet charakteristik, které často korelují navzájem ale nikoliv se subjektivním omakem.



Obr. 21 Porovnání relativního subjektivního omaku s *THV(O)*

Korelační mapa pro jednotlivé charakteristiky a subjektivní omak je na obr. 22.

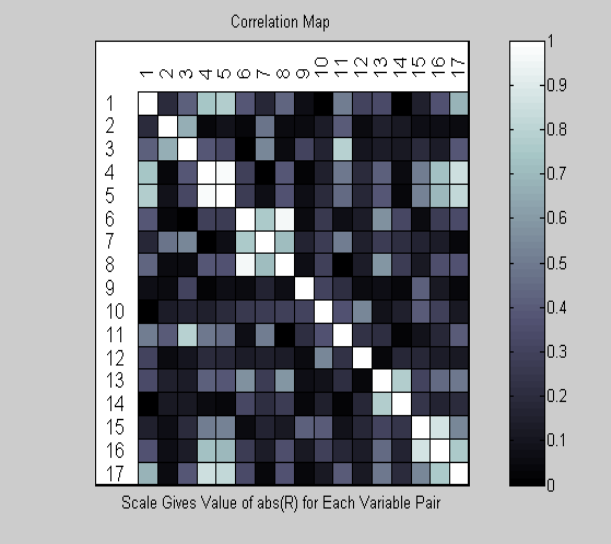


Obr 22 Korelační mapa pro charakteristiky z KES (1- 16) a relativní subjektivní omak (17)

Číslování proměnných je zde shodné s jejich pořadím uvedeným v kap. 5.2. Stupeň šedi zde odpovídá síle korelace. Bílá je pro korelaci rovnou jedné. Z obr. 22 je patrné, že:

- Subjektivní omak koreluje výrazněji pouze s x_1, x_4, x_5 a x_{16}. Střední úroveň korelace je pro x_{13} a x_{15}.
- Existuje řada korelací mezi zvolenými charakteristikami ve skupinách vlastností.
- Korelace s tloušťkou (x_{16}) je podobné s korelací se subjektivním omakem.

Charakteristiky *LT* (x_1), *B* (x_4), *2HB* (x_5) a *T* (x_{16}) korelují výrazně se subjektivním omakem (párový korelační koeficient je nad úrovní 0,6). Korelační mapa pro logaritmické transformace měřených charakteristik je na obr. 23.



Obr. 23 Korelační mapa pro logaritmy proměnných (mimo subjektivního omaku)

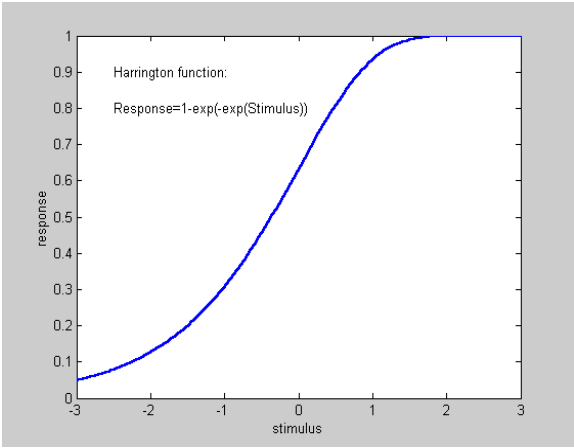
Je patrné, že rozdíly v korelační struktuře jsou malé.

6.2 Modifikovaný postup predikce omaku z KES

Postup konstrukce predikční rovnice se skládá z těchto kroků:

PŘEDZPRACOVÁNÍ DAT

Zde se provádí standardizace dosazením do vztahů 24 a 25. Pro ilustraci je průběh Harringtonovy transformace na obr. 24.



Obr. 24 Harringtonova transformace

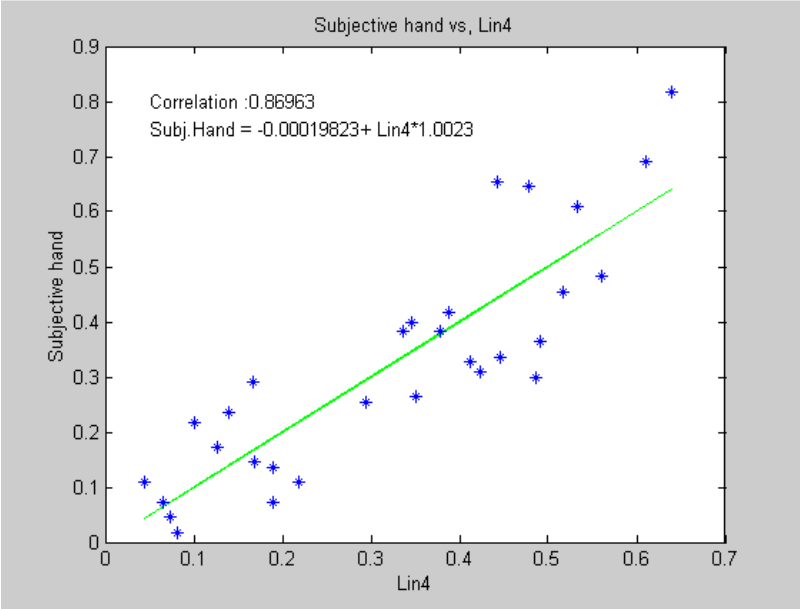
TVORBA PREDIKČNÍHO MODELU

Na základě detailní statistické analýzy bylo zjištěno, že pro vyjádření závislosti subjektivního omaku (x_{17}) na ostatních proměnných (1-16) vyhovuje lineární model. S ohledem na významnost parametrů a predikční schopnost se jako optimální nalezl model (*LIN4*) který, obsahuje proměnné *LT* (x_1), *B* (x_4), *2HB* (x_5) a *T* (x_{16}). Odhady parametrů $b_0,...b_4$ pro tento model jsou v tab. 8.

Tabulka 8 Odhady parametrů pro model *LIN4*.

Parametr	Odhad	Směrodatná odchylka odhadu
b_0	0,827	0,0617
b_1	-0,251	0,122
b_2	-0,439	0,725
b_3	0,302	0,721
b_4	-0,429	0,109

Na obr. 25 jsou porovnány predikce relativního omaku s relativním subjektivním omakem



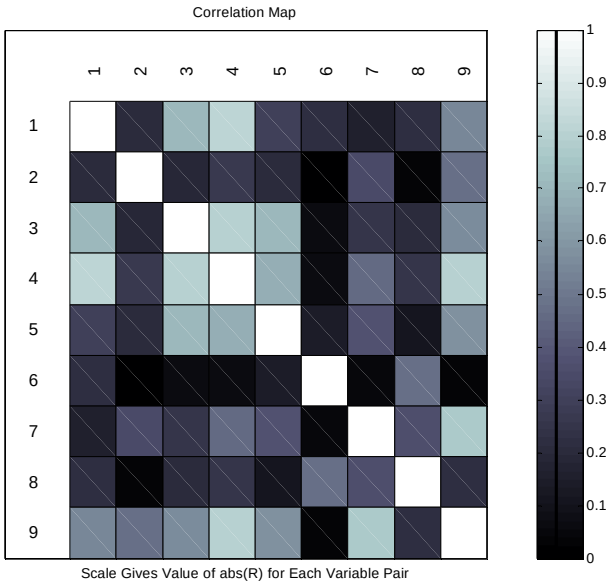
Obr. 25 Porovnání subjektivního omaku s predikcí z modelu *LIN4*

Je patrná podstatně vyšší korelace než pro *THV* a dobrá predikce bez systematického vychýlení. Kawabatův postup zde obecně není příliš vhodný pro predikci omaku, Jeho modifikace vede k výraznému zjednodušení a zvýšení přesnosti predikce.

6.3 Predikce omaku ze standardních měření

Pro měření charakteristik souvisejících se subjektivním omakem byly využity standardní nebo relativně snadno dostupné přístroje a doplňky popsané v kapitole 5.3. Vstupy do modelu byly

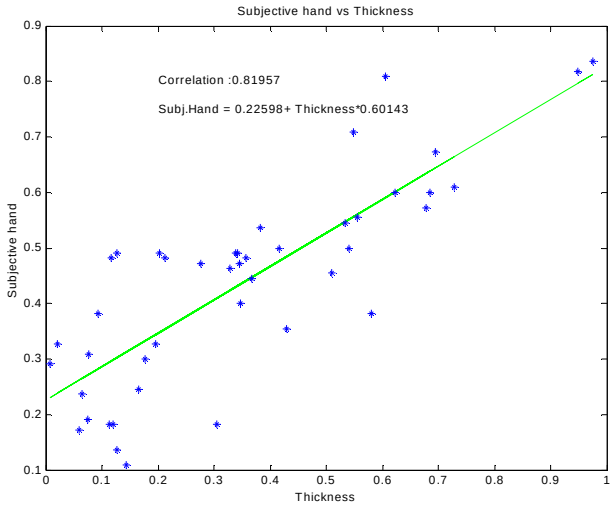
průměrné hodnoty uvedených charakteristik pro jednotlivé textilie. Na obr. 26 je znázorněna korelační mapa



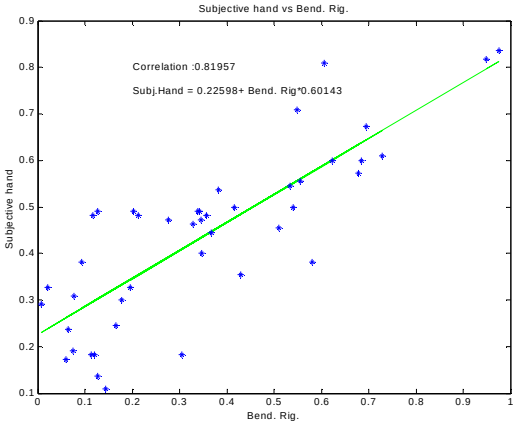
Obr. 26 Korelační mapa pro vlastnosti (9 je subjektivní omak)

Je patrné, že se subjektivním omakem výrazně korelují x_4 (plošná hmotnost) a x_7 (ohybová tuhost). Vztah mezi tloušťkou a subjektivním omakem, je na obr. 27 a mezi ohybovou tuhostí a subjektivním omakem na obr. 28 a mezi subjektivním omakem a plošnou hmotností na obr. 29. Je zřejmá také výrazná korelace ale také nelinearita, která se projevuje především u ohybové tuhosti.

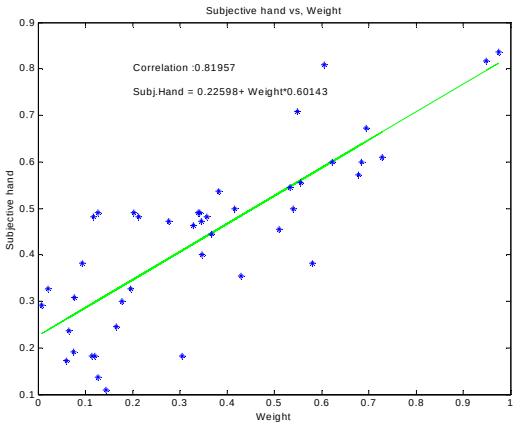
Tloušťka byla zvolena proto, že pro KES data poměrně dobře aproximovala subjektivní omak. Zde je aproximace blízká plošné hmotnosti. Predikce subjektivního omaku je pro ohybovou tuhost značně lepší než predikce pomocí tloušťky.



Obr. 27 Vztah mezi tloušťkou a subjektivním omakem (v Harringtonově transformaci)



Obr. 28 Vztah mezi subjektivním omakem a ohybovou tuhostí (v Harringtonově transformaci)



Obr. 29 Vztah mezi subjektivním omakem a plošnou hmotností (v Harringtonově transformaci)

Vzhledem ke specifice modelované závislosti bylo nejdříve provedeno převedení hodnot vysvětlujících proměnných x_{ji}, j=1,2….8, i=1,2….47 do vjemové škály v intervalu (0, 1). Bylo postupováno ve dvou krocích.

a) byla provedena standardizace všech vysvětlujících proměnných podle vztahu 24. Hodnoty x_j^* a s_j jsou uvedeny v tab. 9.

Tabulka 9 Výběrové průměry a směrodatné odchylky

Vlastnost	označení	x_j^*	s_j
subjektivní omak	y	0,438	0,183
tloušťka	x_1	0,641	0,15
modul pružnosti	x_2	387,04	226,57
stlačitelnost	x_3	0,0959	0,0332
plošná hmotnost	x_4	299,2	52,08
tepelná jímavost	x_5	204,38	31,76
koeficient stat. třeni	x_6	0,332	0,0344
smyková odolnost	x_7	34,18	43,01
tuhost	x_8	1,24	0,1087

byla provedena transformace do škály vjemu s využitím Harringtonovy funkce (25).

Jako regresní modely byly ověřovány tyto funkce

LIN $$y_i = b_0 + \sum_{j=1}^{8} b_j . w_{ji} + \varepsilon_i$$

LINLOG $$y_i = b_0 + \sum_{j=1}^{8} b_j . \ln(w_{ji}) + \varepsilon_i$$

LOGLIN $$\ln(y_i) = b_0 + \sum_{j=1}^{8} b_j . w_{ji} + \varepsilon_i$$

GEOM $$\ln(y_i) = \ln b_0 + \sum_{j=1}^{8} b_j \ln(w_{ji}) + \varepsilon_i$$

Měřítkem kvality regrese byl predikovaný korelační koeficient R_p, střední kvadratická chyba predikce *MEP* a stonásobek vícerozměrného korelačního koeficientu *R* [%] (ten zde není příliš vhodný, ale používá se běžně při stejném počtu regresorů). Pro výpočet *MEP* platí

$$MEP = \frac{1}{n} \sum \frac{e_i^2}{(1 - H_{ii})^2} \quad (27),$$

kde $e_i = y_i - y_{ipred}$ a H_{ii} jsou diagonální prvky projekční matice $X(X^T X)^{-1} X^T$. Predikovaný korelační koeficient je pak definován vztahem

$$R_p = \sqrt{1 - \frac{n.MEP}{\sum y_i^2 - n\bar{y}^2}} \quad (28),$$

kde $\bar{y}$ je výběrový průměr (omaku). Obě tyto charakteristiky využívají speciální predikce z odhadů, při jejichž konstrukci jsou postupně vypouštěny jednotlivé body (predikce y_{ipred} v *i*-tém bodě se počítá bez informací o y_i).
V tab. 10 jsou pro výše uvedené modely uvedeny charakteristiky R_p, *MEP* a 100*R* (vícenásobný korelační koeficient) z odhadů určených metodou nejmenších čtverců (MNČ).

Tabulka 10 Charakteristiky kvality regrese pro různé modely

Model	*Rp*	*MEP*	100*R*[%]
LIN	0,893	0,0668	93,2
GEOM	0,933	0,0306	95,4
LINLOG	0,925	0,0338	95,2
LOGLIN	0,912	0,0551	93,1
LIN2	0,906	0,0582	91,8

Je zřejmé, že z hlediska predikčních schopností vyhovuje nejlépe model *GEOM*. Blízký je i model *LIN*, kdy se neprovádí logaritmická transformace vysvětlujících proměnných a proto byl zvolen jako výchozí.

Na základě testů významnosti jednotlivých proměnných bylo nalezeno, že významné vysvětlující proměnné jsou x_4 (plošná hmotnost) a x_7 (ohybová tuhost). Model s těmito proměnnými je označen jako *LIN2*. Charakteristiky kvality regrese v tab. 11 ukazují, že má lepší predikční vlastnosti než původní model *LIN*.

V tab. 11 jsou pro model *LIN2* uvedeny odhady parametrů a výsledky základních testů.

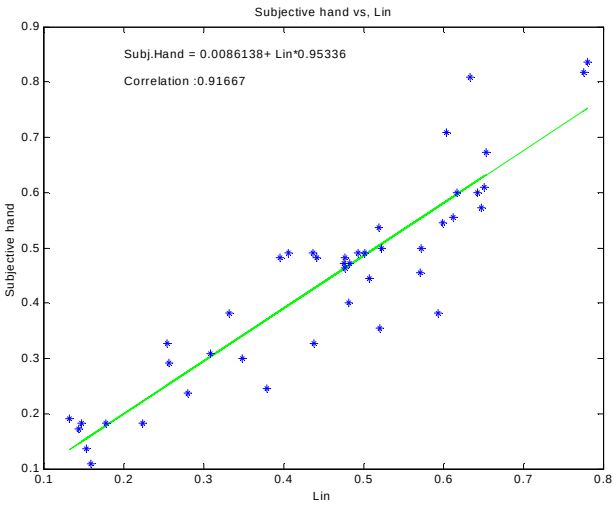
Tabulka 11 Výsledky regrese pro model *LIN2*

parametr	odhad	směrodatná odchylka odhadu	test H_0: $b_j = 0$	
			t-kriterium	p
b_0	0,1032	0,0269	3,84	0,000
b_4	0,3591	0,0582	6,17	0,000
b_7	0,4849	0,0731	6,63	0,000

Výsledná predikční rovnice pro predikci subjektivního omaku (=objektivní hodnocení omaku) *THV(O)* z modelu *LIN2* má po úpravách tvar

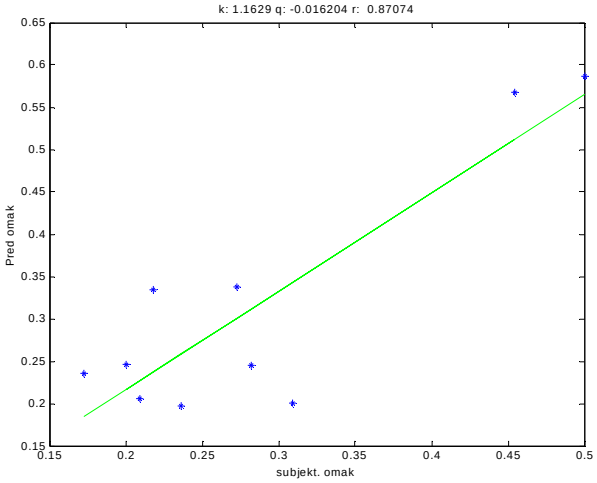
$$THV(O) = 0{,}1032 + 0{,}359\exp(-\exp(\frac{x_4 - 299{,}2}{52{,}078})) + 0{,}485\exp(-\exp(\frac{x_7 - 34{,}186}{43{,}009})) \qquad (29)$$

Na obr. 30 je porovnána predikce pomocí modelu *LIN2* s hodnotami subjektivního omaku.



Obr. 30 Porovnání subjektivního omaku s jeho predikcí z modelu *LIN2*

Pro ověření vhodnosti nalezeného predikčního modelu bylo na textiliích č. 45 až 54 (které nebyly použity pro konstrukci modelu) vyčísleny predikce standardizovaného subjektivního omaku *COM*. Na obr. 31 je znázorněn vztah mezi vypočtenými hodnotami predikce omaku *THV(O)* a subjektivním omakem z analýzy panelu respondentů.



Obr 31 Vztah mezi predikcí *THV(O)* a subjektivním omakem

Je patrná shoda směrnice s teoretickou směrnicí (k = 1) a shoda úseku s teoretickou hodnotou (q = 0). Větší rozptyl dat lze očekávat, protože subjektivní omak se pohyboval pouze v rozmezí 2-5 a textilie se výrazně liší ohybovou tuhostí. Průměrná relativní chyba predikce je 4,4 %. Tato jednoduchá predikce subjektivního omaku ukazuje také na možnosti zlepšení omaku vhodnou konstrukcí textilie. Nevyžaduje ani komplikovaná a časově náročná měření ani složité vyhodnocení. Je také poměrně přesná s ohledem na variabilitu primárních dat. Hodnoty *THV(O)* budou ležet v intervalu 0 – 1, kdy 0-0,4 je špatný omak, 0,4-0,7 je průměrný omak a 0,7-1 je nadprůměrný omak.

6. Závěr

Uvedené informace naznačují, že e existuje celá řada různých způsobů predikce subjektivního omaku. Záleží hodně na tom, jaké jsou konkrétní možnosti měření charakteristik souvisejících s omakem. Z provedených analýz je patrné, že z mechanických charakteristik ovlivňuje výrazně omak zejména ohybová tuhost a z geometrických tloušťka resp. plošná hmotnost. V řadě případů lze tedy nahradit KES resp. FAST pouze tuhoměrem.

7. Literatura

[1] Howorth W. S., Oliver P. H.: *J. Textile Institute* **49**, T540 (1958)

[2] Kruger L.: *Pain and Touch*. Academic Press, San Diego, 1966

[3] Bolanowki S. J. a kol.: *Four channels mediate the mechanical aspects of touch*. *J. Acoustical Society of America*, **84**,1680-94, (1988)

[4] Binns H.: *J. Textile Institute* **17**, 615, (1926)

[5] Howorth W.S.: *J. Textile Institute* **55**, 251 (1964)

[6] Kawabata S.: *The Standardization and Analysis of Fabric Hand*. 2nd ed., The Textile Machinery Society of Japan, Osaka 1982

[7] Militký J., Bajzik V.: *Some open problems of hand evaluation*. Proc Annual TI conference. Thesaloniky, September 1998

[8] Lundgren H. P.: *New concepts in evaluating fabric handle*. Textile Chemist and Colorist **1**, 35 (1969)
[9] Raheel M., Liu J.: *Text. Res. Journal* **61**, 31-38, (1991)
[10] Raheel M., Liu J.: *Text. Res. Journal* **61**, 79-82 (1991)
[11] Pan N. a kol.: *A new approach to the objective evaluation of fabric handle from mechanical properties. Text. Res. Journal* **58**, Part I 438-444; Part II, 531 – 537**, (**1988)
[12] Meloun M., Militký J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry. vol. 2 Regression models building*. Ellis Horwood, Chichester 1994
[13] Vohs K, M.,, Barker R. L., Mohamed M. H.: *Objective Evaluation of Fabrics Woven with Air Jet Yarns, Part II: Hand Properties*, J. Text. Mach. Soc. Japan 130-133, (1985)
[14] Barker R. L., Luckey G. S. H.: *Objective Evaluation of the Hand of Mens' suiting Fabrics-Relationship Between Measured Fabric Properties and Subjective Hand Ratings.* Proceedings of the 39th Annual Technical Conference American Society of Quality Control, (1989)
[15] Chen P., a kol.: *Handle of Weft Knit Fabrics, Text. Res. Journal* **62**, No. 4, 200-211, (1992)
[16] Militký J.: *Application of statistical methods in evaluation of fabric hand*. Chap. 4 in book Effect of mechanical and physical properties on fabric hand. Woodhead Publisher 2005
[17] Ng L., a kol**.:** *J. Text. Inst.* **61**, 402, 1991
[18] Řehák J., Řeháková B.: *Analýza kategorizovaných dat v sociologii*. 1. vydání, Praha: Academia, 1986
[19] Shoukri M.: *Measures of Interobserver Agreement.* Chapman and Hall, Boca Raton, FL, 2004
[20] Simonoff L. S.: *Analyzing Categorical Data,* Springer, New York, 2003