

Fibres and Textiles (1) 2008
Vlákna a textil (1) 2008

Content

TEXTILE MATERIALS

- 3 *Jambrich M., Balogová J., Vnenčáková J., Murárová A., Benčíková E., Pavlíková E.*
Fibrous materials based on polypropylene, bamboo and cotton fibres

TEXTILE FINISHING

- 20 *Dembický J., Jain S., Charaya V.*
Chracteristics of coating process

RESEARCH

- 29 *Brejka O., Michlík P., Marcinčin A.*
Special additives for modification of plastics and synthetic fibres
- 37 *Podobeková S., Murárová A.*
Surface functionalization of fibre materials

REVIEW ARTICALS

- 49 *Krištofič M., Ryba J., Vassová I.*
Modified metallocene polymers

NEW ARRIVALS

- 56 Handbook of technical textiles

Obsah

TEXTILNÉ VLÁKNA

- 3 *Jambrich M., Balogová J., Vnenčáková J., Murárová A., Benčíková E., Pavlíková E.*
Vláknité materiály na báze polypropylénových, bambusových a bavlnených vlákien

ZOŠŤACHŤOVANIE

- 20 *Dembický J., Jain S., Charaya V.*
Charakteristiky zátŕerového procesu

VÝSKUM

- 29 *Brejka O., Michlík P., Marcinčin A.*
Špeciálne aditíva pre modifikáciu plastov a syntetických vlákien
- 37 *Podobeková S., Murárová A.*
Funkcionalizácia povrchov vláknitých materiálov

LITERÁRNA REŠERŽ

- 49 *Krištofič M., Ryba J., Vassová I.*
Modifikované metallocenové polyméry

KNIŽNÉ NOVINKY

- 56 Príručka technických textílií

FIBROUS MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE, BAMBOO AND COTTON FIBRES

Jambrich M.¹, Balogová J.², Vnenčáková J.³, Murárová A.⁴, Benčíková E.¹, Pavlíková E.⁵

¹*Faculty of Industrial Technologies, TnU AD Púchov, E-mail: jambrich@fpt.tnuni.sk*

²*Chemosvit – Fibrochem, a.s. Svit*

³*Research Institute of Man-Made Fibers, a.s. Svit*

⁴*Faculty of Chemical and Food Technology STU Bratislava*

⁵*Jobelsa, s.r.o.*

This paper deals with the preparation, structure and properties of fibrous materials based on special types of chemical and natural fibres, especially polypropylene, bamboo (antimicrobial) and cotton fibres. Fibrous materials were prepared in the form of integrated knitted fabrics with hydrophobic fibres on the reverse side and hydrophilic fibres on the front side. The physical-mechanical and physiological properties of knitted fabrics were evaluated. These knitted fabrics were used for the fabrication of socks, in which physical-mechanical, physiological and utility properties were evaluated using wearing tests.

1. Introduction

Clothing and habitation are two of the most basic social and personal human needs as they offer protection against the vagaries of nature (weather) and serve also as a demonstration of personal preferences in terms of type and style of clothes. Clothes, which represent a physiological-like system, should provide good thermal physiological and skin-sensorial comfort while worn. The first attempts to scientifically describe the processes of their manufacture and the relationship between their structure and properties date back to the 19th century. In the 20th century, even more attention was focused on such studies [1, 2].

Lately, the requirements of physical-mechanical, thermal-physiological, skin-sensorial (biocompatibility) and biodegradability properties of textiles for clothing, housing textiles and technical textiles have increased. In textiles for clothing, overall comfortability of wear is particularly important [3].

The discipline dealing with the relationship between physiological properties of textile materials, human physiological activities and

climatic conditions is called physiology and comfortability of wear.

The conduction properties of heat, moisture and air are among the main physiological properties of textile materials, which is due to human needs while wearing clothes and to the basic physiological activities of the skin [4, 16].

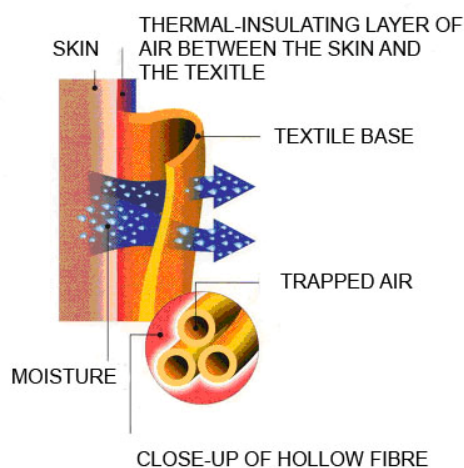


Fig. 1 Thermal-physiological effects of textiles

The physiological properties of textiles depend mainly on their macromorphological structure,

which is defined by their composition and construction. The composition of a textile is then defined by its sort and type, and the volume of air

in it. Thus, textile products consist of fibres and air, both having an important influence on their physiological properties [4, 12, 14].

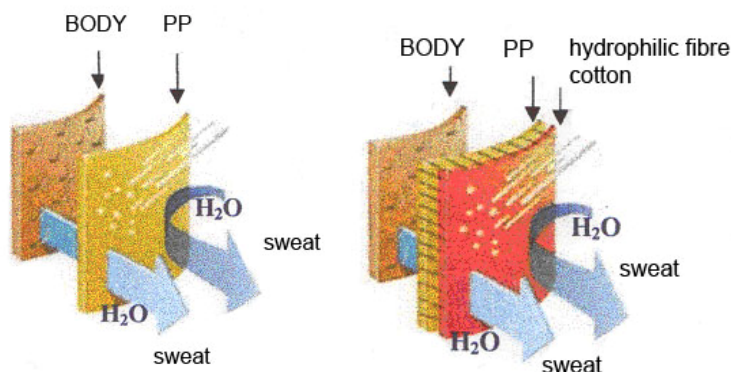


Fig. 2 Thermal-physiological effects of textiles from various types of fibres

Clothes, which represent a physiological-like system, should provide good thermal physiological comfort while worn. They should also maintain body temperature in extreme cold, and, on the other hand, conduct heat and water vapour away in warm external environments or during extreme physical loads. Clothes are “always here”, influencing human physiological activities. From the point of view of the physiology of wearing, the most important property is the regulation of body heat.

The resistance of heat transfer is called thermal insulation. Heat transfer through clothes depends particularly on the weather conditions in which they are worn, i.e. environmental temperature, air moisture and wind speed. Last but not least, heat transfer through clothes also depends on human physical activity while wearing them.

Clothes are worn in both cold and warm environments, especially when they serve as skin protection. In cold environments, clothes should thermally isolate the skin. In warm environments, when perspiration is increased, the function of clothes is to conduct heat and water vapour away from the skin to the external environment. Fig. 3 shows how sweat is conducted away from the skin through a textile layer. If the capacity of the textile to conduct away sweat is insufficient, then clothes become sweaty. People in such clothes do not feel comfortability of wear. By increasing the volume of the layer between the skin and the clothes (microclimate), the transfer of water vapour through the surface of the textile becomes more uniform.

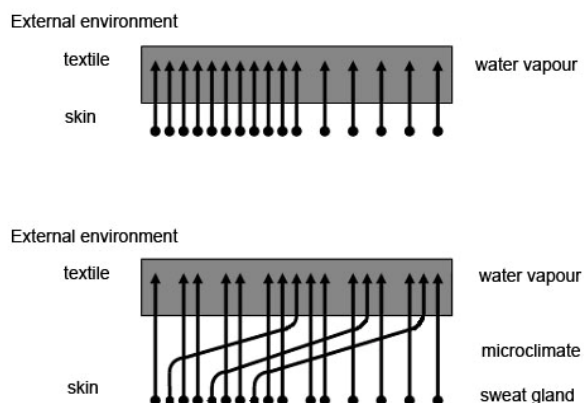


Fig. 3 Textile layer conducting sweat away from the skin to the external environment [3, 5]

Clothes consist mainly of fibrous materials composed of textile fibres, which influence their main physiological properties.

Good clothes are those with suitable thermal insulation (low thermal conductivity λ and the water vapour permeability as high as possible.

$$\lambda = \lambda_{\text{air}} + \lambda_{\text{fibre}} + \lambda_{\text{radiation}}$$

The textile layer is, in fact, a composite of fibres and air, the latter being the main thermal insulant. In textile layers with good thermal insulation, air accounts for 90 – 95 % of the volume. The construction of the textile and the macrostructure of its fibres should allow for as much air as possible in the inter-fibrous spaces and in the fibre itself. This is the main function of fibres in the resistance of heat and water vapour transfer. Fibres form a textile construction, in which the air is trapped. The mobility of such trapped air should be as low as possible in order to maintain a sufficiently high value of resistance of heat transfer. The compressibility of the textile layer is very important for thermal insulation.

Thermal conductivity is high in fibres, but very low in the air.

$$r = h/\lambda$$

λ = thermal conductivity [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

r = specific area resistance of heat conduction [$\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$]

h = thickness of measured textile [m]

These properties of fibrous materials are critical for wearing comfort of a product.

Comfort is defined as a pleasant state of physiological, psychological and physical harmony between man and the external environment. It is mainly maintained by the fibrous

material – a textile – from which the clothes are made.

Comfortability of wear can be studied as:

- thermal-physiological comfort,
- skin-sensorial comfort.

The thermal-physiological comfort of a textile is defined by its ability to transport heat and moisture in textile layers of clothes. Both types of transport help in maintaining the thermal balance of the human organism. People can feel comfortable only when the thermal balance is attained. The maximal thermal-physiological

comfort of clothes in the wider area of their use can be only achieved by optimizing the mechanism of heat and moisture transfer. The physiological properties of fibres can be improved by means of their chemical modification or the modification of textiles.

Skin-sensorial comfort is defined by the feelings that arise from the contact of the textile with the skin. Pleasant feelings are induced by “hanging” textiles (which mimic well the shape of the body) with soft sensation. Unpleasant feelings are itching, clamminess of the textile to wet skin etc. Skin-sensorial comfort is defined by the ability of the textile to transport moisture thanks to the structure of the surface of fibres and the textile. Skin-sensorial wearing comfort can be significantly altered by modifying the structure of surfaces.

Comfortability of wear can be altered in several ways, e.g. by using new constructions or integrated and multilayered textiles [3].

Clothing comfort consists of two basic elements:

- functional – which comprises the effects of the properties of clothing material (physiological and sensorial comfort, pathophysiological effects) that influence the microclimate and directly affect the human organism, as well as the effects of the construction solution of clothes designated for special purposes or uses, which influence the free-movement aspect of comfort.
- aesthetic – which comprises style, fashionability, colour, size, comfortability etc. This type of comfort depends on the user’s cultural and social status and, most importantly, reflects his or her personality [6, 12].

While studying feelings of comfort, the system organism–clothes should be considered as an open system which is in a state of dynamic interaction with the external environment. In such a system, many processes with interacting effects appear, which define the user’s comfort.

These processes can be arranged into the following groups:

- Physical processes in clothes and external environment – they provide for the

physical impulses of the organism. These processes include e.g. transport of heat and moisture in clothes, interacting mechanical effects between clothes and the skin, and the reflection/absorption of light by the clothes.

- Physiological processes in the organism – they define the physiological state of the organism and its surviving in critical environmental conditions. This group includes metabolic processes, thermoregulation processes which help to maintain the thermal balance of the organism, and dynamic interactions between clothes and external environment.
- Neurophysiological processes include skin-sensorial and visual perceptions, as well as signals from other organs that monitor the interactions of the organism with clothes and the external environment.
- Psychological processes – processes of the brain, which, based on previous experience and current needs, assigns corresponding importance to the respective sensorial perceptions and evaluates the overall feeling.

Free-movement comfort gives information about the ability of the textile and clothes to provide for free movement and to adjust to the shape of the body during activities involving movement. The overall weight of clothes also influences free-movement comfort. Thus, the tendency is to

manufacture clothes with the lowest weight possible while maintaining other properties essential for comfortability of wear, such as thermal-insulating properties [6].

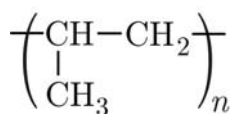
Our study was focused on the preparation of integrated knitted fabrics with possible applications in the production of clothes, such as socks, t-shirts and similar textiles. Knitted fabric is a product prepared from knitting yarns, or infinite fibres, which are modified to have the form of interknitted loops [14-15].

Integrated knitted fabric is a system of at least two layers joined together by knitting techniques, providing better functionality in terms of the physiological properties of the fabric, and thus better utility properties in its final products.

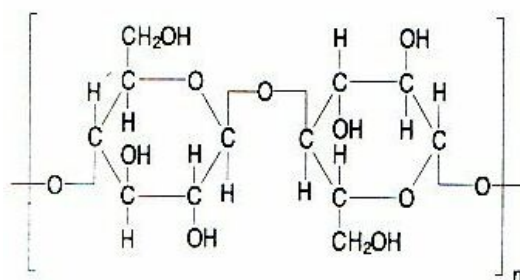
The main property of integrated knitted fabrics is that they contain a hydrophobic, hygienic, "diffusion" layer on their reverse side (towards the skin), which is composed of polypropylene or other synthetic hydrophobic fibres. The front side is a hydrophilic, "absorption" layer, containing natural or chemical fibres, such as cotton, wool, bamboo, or a mixture with viscose or other chemical fibres with higher water absorption.

To prepare integrated knitted fabrics, we used PP, cotton and bamboo fibres. The characteristics and properties of PP and cotton fibres are sufficiently described in the literature [12,14]. The characteristics and basic properties of bamboo fibres are described in the next section of this paper.

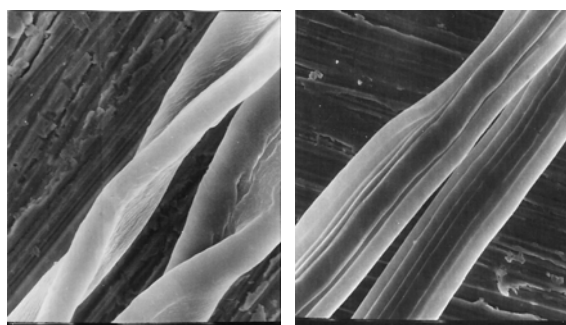
A)



B)



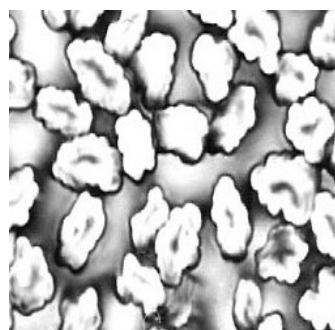
C)



Cotton

Bamboo

D)



Bamboo, across

Fig. 4 The molecular structure of polypropylene (A), cotton and bamboo fibres (B), REM pictures of the longitudinal geometry of cotton and bamboo fibres (C) and a cross section through bamboo fibres (D) [11-12,14-15]

Bamboo is a natural renewable composite similar to grass which contains fibres based on lignin and cellulose. It can be found in the original vegetation of many areas of tropical, subtropical and temperate climate zones. There are approximately 1250 species of bamboo worldwide [9,11-12,14-15]. Bamboo grows easily without pesticides and is rarely attacked by parasites or infected by pathogens. The reasons are that it contains a remarkably strong antibacterial and bacteriostatic agent called "bamboo kun". This agent, together with the bamboo cellulose molecule, remains in the bamboo fibre throughout the whole process of its preparation.

The "Bamboo kun" that was analyzed by Japanese scientists is a mixture widely used in local folk healing. It is distilled from bamboo and is often added to other products because of its significant antibacterial nature [10-12].

Bamboo fibre is a particular type of regenerated cellulose fibre made from a basic raw material, bamboo cellulose, which is prepared from bamboo by means of hydrolysis-alkalization and multi-phase bleaching [9-10].

Bamboo cellulose is then transformed to fibres by means of a mechanism similar to the one used for the preparation of viscose fibres.

Bamboo fibres have a favourable macromorphological structure, which allows for

better absorption of moisture and evaporation of air compared to cotton. Clothes with such a macromorphological structure from bamboo fibres are able to absorb and evaporate more human sweat.

Bamboo fibre has natural antibacterial, bacteriostatic and deodorizing functions. Even after washing it fifty times, the knitted fabric from bamboo fibres still maintains its excellent antibacterial and bacteriostatic properties. Results show that there are 70 % fewer breeding bacteria in bamboo fabrics than in other types of fabrics [10].

Products from bamboo fibres are lightweight and permeable. It is this permeability of clothes made of bamboo that allows for a pleasant feeling of coolness during particularly hot summers. Such clothes do not cling to the body even in extremely warm weather. Clothes from bamboo fibres are sometimes also called Air Conditioning Dress [9-10].

Bamboo fibre is a biodegradable textile material. It is 100 % degradable in soil through the action of microorganisms and the sun. The process of degradation does not cause any harm to the environment. This fibre is considered to be a very natural and ecologically acceptable type of textile material.

2. Experimental part

Our experimental studies were focused on the preparation and evaluation of physical-mechanical, physiological and utility properties of integrated materials (knitted fabrics) made from mixtures of polypropylene (PP), bamboo (BS) and cotton (ba) fibres.

The following parameters of fibres and prepared knitted fabrics were evaluated:

- physical-mechanical properties of PP, ba and BS fibres [12, 14-15],
 - utility properties of knitted fabrics, especially their physiological properties,
 - macromorphological structure and utility properties by means of wearing tests [12, 14- 15].
- The basic properties of fibres used for the preparation of knitted fabrics are shown in table 1.

Table 1 Physical-mechanical properties of fibres used for the fabrication of knitted fabrics

Sample	Fineness (dtex)	Tenacity (cN)	Elongation (%)	Relative tenacity (cN/dtex)	Assortment	Remark
ba	289.6	527.6	5.4	1.82	-	yarn
PP	104.5	275.8	74.9	2.76	50/50 x 2	silk
PP	113.2	361.9	78.8	3.23	56/43 x 2	silk
PP	110.5	278.3	92.5	2.48	56/33 x 2	silk
PP	110.6	328.5	49.6	2.93	56/16 x 2	silk
BS	289.6	483.8	18.2	1.67	-	yarn

Cotton and bamboo fibres were used in the form of yarn, and polypropylene fibre in the form of infinite fibre.

Table 2 Samples of integrated knitted fabrics and socks – material composition

mark	assortment
A	50/50 x 2
B	56/43 x 2
C	56/33 x 2
D	56/16 x 2

mark	PP assortment
E	50/50 x 2
F	56/43 x 2
G	56/33 x 2
H	56/16 x 2

mark	PP assortment
I	50/50 x 2
J	56/16 x 2

70% BS/30% PP

100% PP

70% ba/30% PP

The evaluation of physiological properties of knitted fabrics was focused on the determination of thermal-insulating properties using thermovision camera and thermal contact methods of measuring thermal conductivity λ with the device ALAMBETA [3-5].

- assessment of capillarity elevation by norm STN 88 08028 [12]
- sorption ability [12].

Fig. 5 shows the capillarity elevation of knitted fabrics for socks.

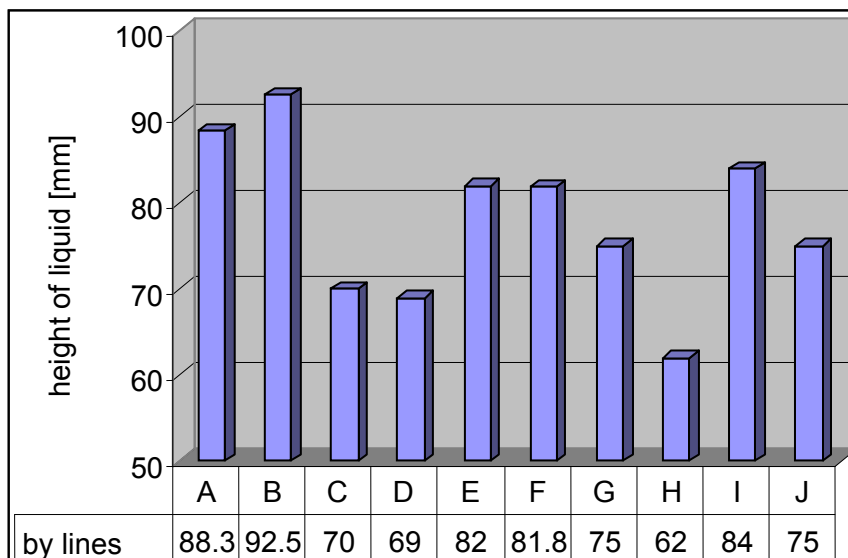


Fig. 5 Relationship between the height of elevated liquid and the material composition of the samples of knitted fabrics

Fig. 6 shows the thermal conductivity of knitted fabrics for socks with different material compositions.

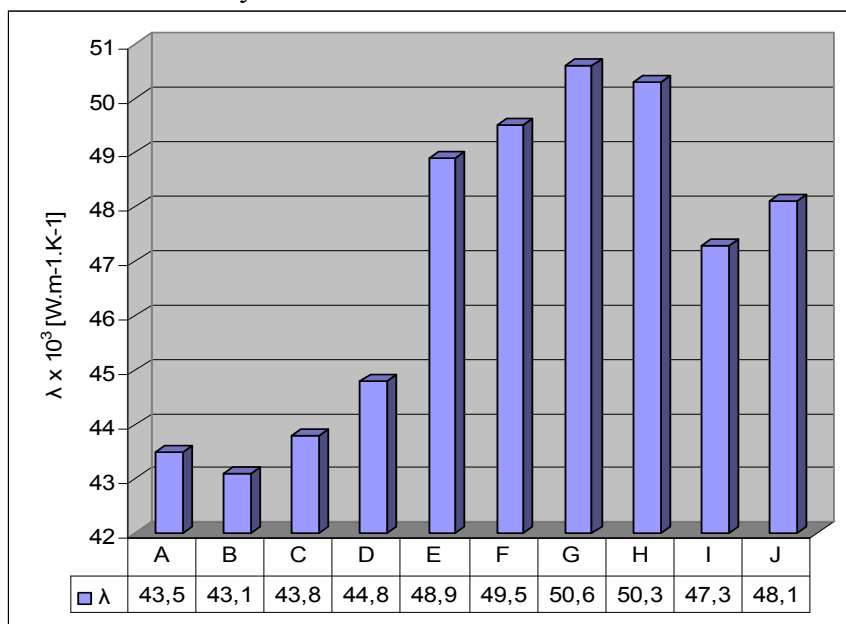


Fig. 6 Relationship between the thermal conductivity of knitted fabrics and their material composition

To evaluate the utility properties by means of wearing tests, four different models of socks were prepared:

- 100% weight PP fibres with a linear density of 288 dtex.
- 70% weight ba fibres with a linear density of 289.6 dtex and 30% weight PP fibres with a linear density of 110.6 dtex.
- 70% weight BS fibres with a linear density of 289.6 dtex and 30% weight PP fibres with a linear density of 110.6 dtex.

- d) 100% weight BS fibres with a linear density of 289.6 dtex.

The following parameters were evaluated [12, 14]:

- feel
- abrasion resistance
- pilling effect
- thermal-insulating properties

- fastness of shape
- comfortability of wear.

The characteristics of utility properties may be found in our previous paper [12]. Wearing tests were performed on figurants. The results obtained from the figurants are shown in table 3.

Table 3 Utility properties of sock as indicated by figurants

Samples	a	b	c	d
Feel	silky, dry	soft, rough	warm, soft, velvety	warm, soft, velvety
Abrasion resistance	★	■▲	■▲	▲
Pilling effect	★▲	■▲	▲	■▲
Thermal-insulating property	★▲	■▲	★	★▲
Shape fastness	★	■	■▲	▲
Wearing comfort	★▲	■▲	★▲	▲

Evaluation grades: ★ - excellent ▲ - very good ■ - good ◆ - weak ● - unsatisfactory

3. Discussion

Integrated textiles – knitted fabrics, made of a mixture of hydrophobic polypropylene (PP) fibres and hydrophilic bamboo (BS) and cotton (ba) fibres with different geometry, have different physical-mechanical and utility properties.

The assessed utility properties of knitted fabrics included parameters characterizing physiological properties, such as capillarity elevation and thermal conductivity (λ) (Fig.5 and 6), and utility properties subjectively evaluated by figurants by means of a wearing test (table 3).

Obr. 5 shows that the highest capillarity elevation was found in knitted fabrics from polypropylene (PP) fibres with linear densities of 104.2 dtex and 113.2 dtex. These fibres have the highest measured area among the used PP fibres. Similar values of capillarity elevation were found in the knitted fabric from a mixture of bamboo yarn (BS) and polypropylene fibres with linear density of 104.2 dtex and in the knitted fabric from a mixture of cotton (ba) and polypropylene fibres (PP). PP fibres are the crucial element of these

integrated knitted fabrics assessed using capillarity elevation.

Experimental results from the evaluation of the thermal conductivity (λ) of knitted fabrics listed in Fig. 6 show that the lowest values were measured in knitted fabrics from PP fibres. Similar values of thermal conductivity were found in knitted fabrics from a mixture of polypropylene (PP) and bamboo (BS) fibres, whilst the highest values were measured in knitted fabrics from a mixture of polypropylene (PP) and cotton (ba) fibres. Thermal conductivity (λ) is a crucial parameter of the thermal-insulating properties of knitted fabrics. The lower the value of the thermal conductivity of knitted fabrics, the better the thermal-insulating properties.

Utility properties of 4 models of socks from knitted fabrics with different material composition were subjectively evaluated by 5 figurants by means of a wearing test. The test led to the results shown below in table 3. Levels of utility properties were high in all 4 models of socks. The different material composition of

knitted fabrics determined the different levels of their properties.

Socks model "c" (PP fibres) proved to be the best according to the agreed criteria. Socks model "c" (mixture PP/BS) are at high levels in all the parameters of utility properties. Their comfortability of wear is at the same level as in socks model "a", and their thermal-insulating properties are even better than in model "a". Socks model "c" are made of partly biodegradable fibres type BS and have the potential of providing natural antimicrobial effects. Based on the afore-mentioned assessment criteria of utility properties (table 3), we can rank the knitted fabrics as follows to help decide about their application in practice:

a>c>d>b

4. Conclusion

Our experimental studies provide valuable information about the influence of material composition on the utility properties of integrated knitted fabrics. Integrated knitted fabrics and socks manufactured on the basis of polypropylene (PP), cotton (ba) and bamboo (BS) fibres were evaluated using objective and subjective methods.

5. References

- [1] Jambrich M., Marcinčin A., Budzák D. a iní : História rozvoja chemických vlákien na Slovensku a v Čechách. Special issue of Vlákna a textil , Bratislava 1996
- [2] Jambrich M., Marcinčin A., Budzák D., Varga T., Štupák A., Jambrich P.: Hlavné etapy rozvoja chemických vlákien vo svete a u nás. Vlákna a textil 1(4), 1996, 87
- [3] Murárová A., Jambrich M., Murárová Z.: Fyziológia odievania III. Komfort nosenia. Vlákna a textil 8(4), 2001, 279-283
- [4] Murárová A., Jambrich M., Balogová A.: Vplyv materiálového zloženia textílií na ich fyziologické vlastnosti. Vlákna a textil 1(11), 2004
- [5] Murárová A.: Fyziológia odievania I. Tepelná regulácia človeka. Vlákna a textil 8(1), 2001, 48-49
- [6] <http://skripta.ft.tul.cz/data/2006-02-02/14-15-56.pdf> [cit.16.4.07]
- [7] Jambrich M., Budzák D., Jambrich P., Lučivianský J., Révus M.: The development of polyolefine fibers in the World and in the Slovakia. Vlákna a textil 8(1), 2001, 13-18
- [8] Marcičin A., Hudec I., Majling J.: Technológia materiálov. STU BA, 2002
- [9] www.sciencedirect.com
- [10] www.bambrotex.com
- [11] Lukáčová K.: Štruktúra a vlastnosti vlákien z rýchlorastúcich bambusových surovín. Diplomová práca. FPT TnU AD, Púchov, 2007
- [12] Pavlíková E.: Príprava, štruktúra a vlastnosti ponožiek na báze modifikovaných polypropylénových vlákien s rôznou geometriou. Diplomová práca FPT TnU AD, Púchov, 2007

- [13] Jambrich M., Budzák D., Kochan J.: Aspekty rozvoja vláknitých materiálov vo svete a u nás. ChemZi 1/3 2007, 256
- [14] Balogová J., Vnenčáková J., Jambrich M., Hajdúchová L., Pavlíková E.: Štruktúra a vlastnosti vláknitých materiálov na báze polypropylénových a bambusových vlákien. ChemZi 1/3 2007, 256
- [15] Vnenčáková J., Jambrich M., Lukáčová K.: Štruktúra a vlastnosti textílií zo zmesi bambusových a bavlnených vlákien. ChemZi 1/3 2007, 67
- [16] Jambrich M., Šiarniková J., Murárová A., Starigazda J., Sýkorová J.: Fibre materials based on polyester and polylactide fibres. Vlákna a textil 14(1), 2007, 17-24

Received: April 2008

Vláknité materiály na báze polypropylénových, bambusových a bavlnených vlákien

Translation of paper:

Fibrous materials based on polypropylene, bamboo and cotton fibres

V príspevku pojednávame o príprave, štruktúre a vlastnostiach vláknitých materiálov na báze špeciálnych typov chemických a prírodných vlákien, najmä polypropylénových, bambusových (antimikrobiálnych) a bavlnených vlákien. Vláknité materiály boli pripravované vo forme integrovaných pletenín obsahujúce na rubnej strane hydrofóbne vlákna a na líčnej strane hydrofilný typ vlákien. U pripravovaných pletenín boli hodnotené fyzikálno-mechanické a fyziologické vlastnosti. Uvedený typ integrovaných pletenín bol použitý na prípravu ponožiek, u ktorých boli hodnotené fyzikálno-mechanické, fyziologické a úžitkové vlastnosti nosením.

1. Úvod

Ošatenie a bývanie patria medzi základné spoločenské a osobné potreby človeka, chránia ho pred rozmarom prírody (počasie) a zároveň sú prejavom osobných preferencií z hľadiska druhu odevu a výberu módnych prvkov. Odev ako kvázi fyziologický systém má zabezpečiť termofyziologický a pokožkovosenzorický komfort pri jeho nosení. Už v 19. storočí sú prvé pokusy exaktnejšie charakterizovať procesy ich prípravy, štruktúru a vlastnosti komplexnejšieho vedeckého poznania vzťahov štruktúry a vlastnosti vláknitých materiálov. Najväčšia pozornosť tomuto štúdiu bola venovaná v 20. storočí [1, 2]. Požiadavky na textílie určené pre odievanie, bytové a technické textílie sa v tomto období zvyšujú na fyzikálno – chemické, termofyziologické, pokožkovosenzorické – biokompatibilné, biodegradovateľné vlastnosti, zvlášť u textílií určených pre ošatenie kladú sa veľké požiadavky na celkový komfort pri nosení [3].

Vzťah medzi fyziologickými vlastnosťami textilných materiálov a fyziologickými činnosťami človeka a klimatickými podmienkami skúma vedný odbor fyziológia a komfort odievania.

Hlavné fyziologické vlastnosti textilných materiálov sú transportné vlastnosti tepla, vlhkosti a vzduchu, čo vyplýva z potrieb pri nosení odevného výrobku a zo základných fyziologických činností kože [4, 16].

Obr. 1 Schéma termofyziologického efektu textílie

Fyziologické vlastnosti textílií závisia najmä od ich makromorfologickej štruktúry. Makromorfologická štruktúra je daná zložením a konštrukciou textílie. Zloženie textílie udáva druh a typ vlákien, konštrukciu textílie a obsah vzduchu v textílii. Z tohto hľadiska je textilný výrobok zložený z vlákien a vzduchu, pričom každá kompozitná zložka má významný vplyv na jej fyziologické vlastnosti [4, 12, 14].

Obr. 2 Schémy termofyziologického efektu textílií z rôznych typov vlákien

Odev ako kvázi fyziologický systém má zabezpečiť termofyziologický komfort pri jeho nosení. Má pomáhať udržiavať teplo tela pri náročných chladných podmienkach a naopak odvádzať teplo a vodnú paru od tela pri teplom vonkajšom prostredí, alebo vysokom fyzickom zaťažení. Odev je vždy prítomný a podieľa sa pri fyziologických činnostiach človeka. Z hľadiska fyziológie odievania je najdôležitejšia tepelná regulácia tela. Odpor prechodu tepla je tepelná izolácia. Prechod tepla cez odev bude ďalej významne závisieť od poveternostných podmienok v ktorých sa nosí, t.j. od teploty okolia, vzdušnej vlhkosti a rýchlosti vetra. V neposlednej miere bude hodnota prechodu tepla cez odev závisieť od fyzickej činnosti, ktorú človek vykonáva v danom odevu.

Odev nosíme v chladnom, ale aj v teplom prostredí, najmä ak slúži ako ochrana kože. V chladnom prostredí má odev tepelne izolovať kožu. V teplom prostredí, keď je zvýšené potenie je úlohou odevu odvádzať teplo a vodnú paru od pokožky do vonkajšieho okolia. Na obrázku 3 je schematicky znázornené odvádzanie potu od kože cez textilnú vrstvu. Keď textil je kapacitne nepostačujúci pre odvádzanie potu, potom sa prepotí. V takom odevu cíti človek diskomfort pri nosení. Zvýšením pododevnej vrstvy – mikroklimy sa zvýši rovnomernosť využitia textilnej plochy pre prechod vodnej pary.

Obr. 3 Odvádzanie potu vrstvou textílie z pokožky do vonkajšieho prostredia [3, 5]

Hlavnú podstatu odevu tvorí textil – vlákňité materiály, pozostávajúci z textilných vlákien. Od nich sa odvíjajú najdôležitejšie fyziologické vlastnosti odevu.

Dobrý odev je taký, ktorý má vhodnú tepelnú izoláciu (nízku tepelnú vodivosť λ , a najvyššiu možnú priepustnosť vodnej pary.

$$\lambda = \lambda_{\text{vzduchu}} + \lambda_{\text{vlákna}} + \lambda_{\text{radiácie}}$$

Textilná vrstva ako „kompozit“ tvorený z vlákien a vzduchu, v ktorom vzduch je hlavným tepelným izolantom. Dobré tepelno - izolujúce textilné vrstvy majú 90 – 95 % zo svojho objemu vzduch. Konštrukcia textílie a vlákna v nej myjú mať takú makroštruktúru, aby uzatvárali v medzivlákných priestoroch a vo vlákne čo najviac vzduchu. V tom je hlavný význam vlákien na odpor prechodu tepla a vodnej pary. Vlákna tvoria textilnú konštrukciu, v ktorej uzatvárajú vzduch. Pohyblivosť takto uzatvoreného vzduchu má byť čo najmenšia, aby hodnota odporu prechodu tepla bola dostatočná. Stlačiteľnosť textilnej vrstvy má veľký význam na tepelnú izoláciu.

Vlákna majú vysokú tepelnú vodivosť, naopak vzduch má veľmi malú tepelnú vodivosť.

$$r = h/\lambda$$

λ = tepelná vodivosť [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

r = plošný merný odpor [$\text{W}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{m}^2$]

h = hrúbka mernej textílie [m]

Uvedené vlastnosti vlákňitých materiálov sú rozhodujúce pre komfort výrobkov pri nosení.

Komfort je definovaný ako príjemný stav fyziologickej, psychologickej a fyzickej harmónie medzi človekom a vonkajším prostredím. Zabezpečuje ho vo veľkej miere vlákňitý materiál – textília z ktorej je odev vyrobený.

Komfort pri nosení môžeme študovať ako:

- termofyziologický komfort,
- pokožkovosenzorický komfort.

Termofyziologický komfort textílie je určovaný schopnosťou textílií transportovať teplo a vlhkosť v textilných vrstvách odevného systému. Oba transportné javy slúžia k vyrovnávaniu tepelnej bilancie človeka. Človek sa môže cítiť príjemne len vtedy, ak táto tepelná bilancia je v rovnováhe. Maximálny termofyziologický komfort v širšej oblasti použitia odevu sa môže dosiahnuť vtedy, ak je mechanizmus transportu tepla a vlhkosti optimalizovaný. Fyziologická funkcia vlákien sa môže zväčšiť fyzikálnou a chemickou modifikáciou vlákien, alebo textilnou modifikáciou.

Pokožkovosenzorický komfort vyjadruje pocity, ktoré vznikajú pri mechanickom kontakte textílie a pokožky. Príjemné pocity vyvolávajú textílie s mäkkým ohmatom a splývavé. Nepříjemné pocity sú svrbenie, lepivosť textílie na vlhkú pokožku a iné. Pokožkovosenzorický komfort je daný schopnosťou textílie transportovať vlhkosť, ktorú zabezpečuje štruktúra povrchu vlákien a textílie. Modifikáciou štruktúry povrchov sa môže výrazne meniť pokožkovosenzorický komfort nosenia.

Komfort nosenia môžeme meniť viacerými spôsobmi ako sú nové konštrukcie, integrované alebo viacvrstvové textílie [3].

Odevný komfort možno rozdeliť do dvoch základných skupín, na komfort:

- funkčný – zahŕňa vplyvy dané predovšetkým vlastnosťami odevného materiálu (fyziologický, senzorický komfort a patofyziologické vplyvy), ktoré ovplyvňujú mikroklimu a priamo pôsobia na ľudský organizmus. Ale aj vplyv konštrukčného riešenia odevu, vhodné pre daný účel a použitie, ovplyvňujúce komfort voľnosti pohybu.

- estetický – zahŕňa štýl, módnosť, farbu, veľkosť, pohodlnosť a pod., ktorý závisí na kultúrnej a sociálnej úrovni a predovšetkým vyjadruje individualitu užívateľa. [6, 12]

Pre štúdium pocitu komfortu, treba brať systém organizmus – odev ako otvorený systém, ktorý je vždy v stave dynamickej interakcie s okolitým prostredím. V uvedenom systéme sa vyskytuje množstvo vzájomne sa ovplyvňujúcich procesov, ktoré určujú stav komfortu odievanej osoby.

Dané procesy je možné zoradiť do nasledujúcich skupín:

- Fyzikálne procesy v odevu a okolitom prostredí – poskytujú fyzikálne impulzy organizmu. Medzi tieto javy patrí napríklad transport tepla a vlhkosti v odevu, vzájomné mechanické pôsobenie medzi odevom a pokožkou, odraz a absorpcia svetla odevom.

- Fyziologické procesy v organizme – určujú fyziologický stav organizmu a jeho prežitie v kritických enviromentálnych podmienkach. Do tejto skupiny patria metabolické procesy a snahy o zachovanie tepelnej rovnováhy pomocou termoregulačných pochodov organizmu, dynamickej interakcie medzi odevom a prostredím.

- Neurofyziologické procesy zahŕňajú senzorické vnemy, získané pokožkou, zrakom a ostatnými orgánmi, signalizujúcimi interakcie organizmu s odevom a okolitým prostredím.

- Psychologické procesy – procesy mozgu, ktorý na základe predchádzajúcich skúseností a aktuálnych požiadaviek priradí jednotlivým senzorickým vnemom prislúchajúcej dôležitosti a vyhodnotí celkový pocit.

Komfort voľnosti pohybu informuje o schopnosti textílie a odevu zabezpečovať voľnosť pohybu a jeho schopnosť prispôbiť sa tvarom tela predovšetkým pri pohybových činnostiach. Na komfort, zabezpečujúci voľnosť pohybu, má tiež vplyv celková hmotnosť odevu. Z týchto dôvodov je snaha vyrábať odevy s čo možno najnižšou hmotnosťou pri súčasnom zachovaní ostatných požiadaviek zabezpečujúcich komfort pri nosení, najmä tepelno – izolačných vlastnostiach odevu [6].

Naše práce boli zamerané na prípravu integrovaných pletenín s možnou aplikáciou na výrobky pre ošatenie ako sú ponožky, tričká a podobné textílie. Pletenina je výrobok pripravený z pletiarских priadzí, alebo nekonečných vlákien, ktoré sú upravené do tvaru slučiek navzájom sa preväzujúcich. [14-15].

Integrovaná pletenina predstavuje systém najmenej dvoch vrstiev vzájomne spojených pletiarskou technikou s cieľom dosiahnuť účinnejšie funkcie z hľadiska odevno – fyziologických vlastností, a tým vyššie úžitkové hodnoty výrobkov z integrovanej pleteniny.

Hlavná charakteristika integrovanej pleteniny je daná tým, že obsahuje na rubnej strane smerujúcej k pokožke hydrofóbnu, hygienickú, tzv. „difúznú vrstvu“, obsahujúcu polypropylénové vlákna alebo iné syntetické hydrofóbne vlákna. Lícna strana je hydrofilná, tzv. „absorpčná vrstva“, obsahujúca vlákna prírodné alebo chemické, napr. bavlna, vlna, bambus alebo ich zmes s viskóзовými alebo inými chemickými vláknami s vyššou sorpciou vody.

Pre prípravu integrovaných pletenín sme použili PP, bavlnené a bambusové vlákna. Charakteristika a vlastnosti PP a bavlnených vlákien je dostatočne popísaná v literatúre [12,14]. Charakteristika a základné vlastnosti bambusových vlákien uvádzame v nasledujúcej časti.

Obr. 4 Molekulová štruktúra polypropylénových (A), bavlnených a bambusových vlákien (B), REM obrázky pozdĺžnej geometrie bavlnených a bambusových vlákien (C) a priečny rez bambusových vlákien (D)

Bambus je prírodný a obnoviteľný kompozit podobný tráve a obsahuje vlákna na báze lignínu a celulózy. Vyskytuje sa v pôvodnej vegetácii v mnohých častiach tropických, subtropických a stredných teplotných pásmach. Existuje približne 1250 druhov na celom svete [9,11-12,14-15]. Bambus môže rásť aj bez použitia pesticídov. Je zriedka napádaný škodcami alebo infikovaný patogénom. Bambus má totiž neobyčajné antibakteriálne a bakteriostatické prísady nazývané bambusový „KUN“. Táto látka v kombinácii s bambusovou molekulou celulózy sa počas procesu výroby neuvolní z bambusového vlákna.

Bambusový „KUN“, ktorý analyzovali japonskí vedci, je druh zmesi, používaný aj v tamojšom ľudovom liečiteľstve [10-12].

Bambusové vlákno (BS) je druh regenerovaného celulóзовého vlákna, ktoré je vyrobené zo základnej suroviny – bambusovej buničiny (vlákniny). Tá sa vyrába z bambusu prostredníctvom hydrolýzy – alkalického procesu a viacfázového bielenia [9-10].

Bambusová buničina sa potom spracuje na vlákna podobným spôsobom ako sa pripravujú viskózne vlákna.

Bambusové vlákna majú vhodnú makromorfologickú štruktúru, čo má za následok oveľa lepšiu absorpciu vlhkosti a odvod vzduchu ako bavlna. S touto makromorfologickou štruktúrou z bambusových vlákien môžu odevy viac absorbovať a vyparovať ľudský pot.

Bambusové vlákno má prírodnú antibakteriálnu, bakteriostatickú a dezodoračnú funkciu. Dokonca aj po päťdesiatich praniach si tkanina z bambusového vlákna stále udržiava výborný antibakteriálny charakter a bakteriostatiku. Výsledky dokazujú vyše 70 % zníženie množstva baktérií, ktoré sa v tkanine množia [10].

Výrobky z bambusových vlákien majú nízku hmotnosť a sú priedušné. Práve priedušnosť takých odevov vytvára pre ľudí pocit mimoriadneho chladu a komfortu v horúcom lete. Neprilepí sa k telu ani v horúcom lete. Odevy z bambusových vlákien sú pomenované aj ako Air Conditioning Dress (klimatizačný odev). [9-10].

Bambusové vlákno je biodegradabilný textilný materiál. Môže byť 100 % rozložiteľné v pôde pomocou mikroorganizmov a slnkom. Rozkladací proces nezapríčiní žiadne znečistenie prostredia. Toto vlákno je považované za prírodný, a EKO – prijateľný typ textilného materiálu.

2. Experimentálna časť

Naše experimentálne práce boli zamerané na prípravu a hodnotenie fyzikálno – mechanických, fyziologických a úžitkových vlastností integrovaných materiálov – pletenín zo zmesi polypropylénových (PP), bambusových (BS) a bavlnených vlákien (ba).

U vzoriek vlákien a pripravených pletenín boli hodnotené nasledujúce parametre:

- fyzikálno-mechanické vlastnosti vlákien PP, ba, BS [12,14-15].

- úžitkové vlastnosti pletenín, najmä fyziologické vlastnosti, makromorfologickú štruktúru a úžitkové vlastnosti nosením [12,14-15].

Tabuľka 1 Základné vlastnosti vlákien na výrobu pletenín

Bavlna a bambusové vlákna boli vo forme priadze a polypropylén vo forme nekonečného vlákna

Tabuľka 2 Vzorky integrovaných pletenín a ponožiek, materiálové zloženie

Hodnotenie fyziologických vlastností pletenín bolo zamerané na stanovenie tepelno-izolačných vlastností pomocou termovíznej kamery a termokontaktnou metódou merania tepelnej vodivosti λ na prístroji ALAMBETE [3-5], stanovenie kapilárnej vzĺnavosti podľa normy 8808028 [12] a sorpčnej schopnosti [12].

Na obr. 5 je uvedená kapilárna vzĺnavosť pletenín.

Obr. 5 Závislosť výšky vzĺnanej kvapaliny od materiálového zloženia vzoriek pletenín v smere riadkov

Na obr. 6 je uvedená tepelná vodivosť ponožkových pletenín s rozdielnym materiálovým zložením

Obr. 6 Závislosť mernej tepelnej vodivosti pletenín od ich materiálového zloženia

Pre hodnotenie úžitkových vlastností nosením boli pripravené ponožky zo štyroch modelov (formulácií):

- 100% hm. PP vlákien o dĺžkovej hmotnosti 288 dtex.
- 70% hm. ba vlákien o dĺžkovej hmotnosti 289,6 dtex a 30% hm. PP vlákna o dĺžkovej hmotnosti 110,6 dtex.
- 70% hm. BS vlákna o dĺžkovej hmotnosti 289,6 dtex a 30% hm. PP vlákna o dĺžkovej hmotnosti 110,6 dtex.
- 100% hm. BS vlákna o dĺžkovej hmotnosti 289,6 dtex

Hodnotené boli tieto ukazovatele [12,14]:

- ohmat
- odolnosť voči odporu
- žmolkovitosť
- tepelno – izolačné vlastnosti
- stálosť tvarov
- komfort pri nosení

Charakteristika úžitkových vlastností nosením je popísaná v práci [12]. Hodnotenie nosením sa uskutočnilo pomocou probantov. Získané výsledky nosením hodnotené probantami sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3 Úžitkové vlastnosti ponožiek hodnotené probantami

Vzorky	a	b	c	d
Ohmat	hodvábný, suchý	mäkký, drsný	hrejivý, mäkký, hebký	hrejivý, mäkký, hebký
Odolnosť voči oderu	★	■ ▲	■ ▲	▲
Žmolkovitosť	★ ▲	■ ▲	▲	■ ▲

Tepelno izolačné vl.	– ★ ▲	■ ▲	★	★ ▲
Stálosť tvarov	★	■	■ ▲	▲
Komfort nosení	★ ▲	■ ▲	★ ▲	▲

Stupne hodnotenia :

★ – výborné; ▲ – veľmi dobré; ■ - dobré; ◆ -slabé; ● - nevyhovujúce;

3. Diskusia

Integrované textílie – pleteniny pripravené zo zmesi hydrofóbných polypropylénových (PP) a hydrofilných bambusových (BS) a bavlnených (ba) vlákien s rozdielnou geometriou majú rozdielne fyzikálno-mechanické a úžitkové vlastnosti.

Do oblasti úžitkových vlastností pletenín sme zaradili parametre charakterizujúce fyziologické vlastnosti, ako je kapilárna vzlínavosť a tepelná vodivosť (λ) (obr.5 a obr.6), a subjektívne hodnotenie úžitkových vlastností pomocou probantov – nosením (tab. 3).

Z obr.5 vyplýva, že najvyššia kapilárna vzlínavosť je u pletenín z polypropylénových (PP) vlákien s jemnosťou 104,2 dtex a 113,2 dtex. Tieto vlákna majú spomedzi použitých PP vlákien najvyšší merný povrch. Porovnateľné hodnoty kapilárnej vzlínavosti má pletenina zo zmesi bambusovej priadze (BS) a polypropylénových vlákien s jemnosťou 104,2 dtex a pleteniny zo zmesi bavlny (ba) a polypropylénových vlákien (PP). Rozhodujúcou zložkou týchto integrovaných pletenín posudzovaných pomocou kapilárnej vzlínavosti sú PP vlákna.

Z experimentálnych výsledkov hodnotenia tepelnej vodivosti (λ) pletenín uvedených na obr. 6 vyplýva, že najnižšie hodnoty sme namerali u pletenín z PP vlákien. Porovnateľné hodnoty tepelnej vodivosti majú pleteniny zo zmesi polypropylénových (PP) a bambusových (BS) vlákien a najvyššie hodnoty sme namerali u pletenín zo zmesi polypropylénových (PP) a bavlnených (ba) vlákien. Tepelná vodivosť (λ) pletenín je rozhodujúcim parametrom ich tepelno-izolačných vlastností. Čím je nižšia hodnota tepelnej vodivosti pletenín, tým sú lepšie tepelno-izolačné vlastnosti.

Subjektívne hodnotenie úžitkových vlastností ponožiek z pletenín 4 modelov s rôznym materiálovým zložením bolo realizované pomocou 5 probantov nosením. Zo získaných výsledkov hodnotenia úžitkových vlastností probantmi uvedených v tab. 3 vyplývajú nasledujúce poznatky.

Úžitkové vlastnosti ponožiek všetkých 4 modelov sú na dobrej úrovni. Rozdielne materiálové zloženie pletenín sa prejavilo i v rozdielnych úrovniach vlastností.

Ponožky modelu a (PP vlákna) sú najlepšie podľa prijatých kritérií. Ponožky c (zmes PP/BS) sú vo všetkých parametroch úžitkových vlastností na vysokej úrovni. V komforte nosenia sú na úrovni modelu a, ich tepelno-izolačné vlastnosti sú dokonca lepšie ako v prípade ponožiek modelu a. Ponožky modelu c sú z čiastočne biodegradovateľných vlákien typu BS s predpokladom antimikrobiálnej prirodzenej úpravy. Na základe uvedených hodnotených kritérií úžitkových vlastností v tab. 3 môžeme zostaviť postupnosť pre rozhodovanie o ich aplikácii v spoločenskej praxi: $a > c > d > b$

4. Záver

Experimentálne práce nám umožnili získať poznatky o vplyve materiálového zloženia na úžitkové vlastnosti integrovaných pletenín. Integrované pleteniny a ponožky pripravené na báze polypropylénových (PP) bavlnených (ba) a bambusových (BS) vlákien boli hodnotené objektívnymi

a subjektívnymi metódami. Hodnotenie fyziologických vlastností, najmä transportu vlhkosti a tepla (kapilárna vzĺínavosť a tepelná vodivosť λ), umožnilo charakterizovať úroveň úžitkových parametrov pripravovaných pletenín pre aplikáciu v odevných textíliách. Môžeme konštatovať, že kombinácia hydrofóbného polypropylénového vlákna a hydrofilných bavlnených a bambusových vlákien umožňuje pripraviť odevné textílie – pleteniny s fyziologickým systémom zabezpečujúcim dobrý termofyziologický a pokožkovosenzorický komfort. Najvhodnejšou kombináciou vlákien pre prípravu pletenín sa javí kombinácia polypropylénových a bambusových vlákien s predpokladom antimikrobiálnej prírodnej úpravy. Využitie bambusových vlákien na prípravu integrovaných vláknitých materiálov aplikovaných vo výrobkoch pre ošatenie a podobné účely je perspektívou pre 21. storočie.

CHARACTERISTICS OF COATING PROCESS

Dembický J.¹, Jain S.², Charaya V.²

¹*Technical University of Liberec, Faculty of Textile Engineering, Studentska 2, 461 17 Liberec, Czech Republic, josef.dembicky@tul.cz*

²*Indian Institute of Technology, Hauz Khas, New Delhi - 110 016*

In the area of technical textiles, coating applications are commonplace. The coating material adds special properties to the fabric like hydrophobicity, better strength, influences the surface properties of the material, etc. In this process, the setting of the coating machine parameters is an important factor and has an impact on the resulting effects of the coating. The study and analysis of these parameters are the main concern of this paper. In terms of this study, the following parameters were chosen and tested on coated fabric: thickness and weight of coating, air flow and water-repellency.

1. Introduction

Coating and printing refers to the process of applying a coating or print to one or both sides of a continuous web substrate, such as a roll of fabric. The coating or printing is sometimes done for functional purposes and at other times, for decorative needs.

Coating processes are widely used to enhance and alter the physical properties and appearance of a fabric. Coating and lamination has bridged across virtually every product group in the textile industry, including composites, where its potential is especially wide-ranging [1-3].

Coating processes - From then to now...

In the past, emphasis was placed on coated fabrics, basically on gas or liquid permeability and its mechanical properties such as flexibility, tensile strength, tear strength and stretching and shearing properties. Presently, the selection of the maximum combination of textile materials, structures and coating compounds for anticipated loading condition is usually based on the strength of the textile substrate alone [6, 7].

Coated fabric has its specific fields of application and demand. It has found extensive application in fields such as medical substrates, protective clothing, flexible membranes for civil structures, industrial fabrics and geotextiles. There is a lack of understanding of the interaction between the fibre structure and coating limits, and of our

ability to predict undesirable behaviours, such as, tear, wrinkling and distortion etc. By choosing the right fabric substrate and coating material, the fabric can exhibit the desired mechanical properties. We have tried primarily to deal with the fundamental understanding of the coating process and its property relationship to coated fabrics.

Most fabrics still utilize nylon, polypropylene, polyester, cotton and wool fibres and the bulk of polymer films are still based on polypropylene, polyester and polyethylene. Value-added properties such as chemical resistance, anti-stain (or low surface energy release), hydrophilicity, vapour and gas barrier, electrical conductivity and abrasion resistance, may be added to fabrics, by altering the material surface without affecting its overall physical and mechanical properties [1, 7].

The main coating processes have been described below, with the help of illustrative diagrams, to enable you understand each process in detail.

2. Coating processes

2.1 Gap Coating

This type of coating process relies on a coating being applied to the substrate which then passes through a split between the knife and a support roller (Fig. 1). As the coating and substrate pass through, the excess is peeled off.

This process can be used for **high viscosity coatings and very high coat weights**, such as

plastisols and rubber coatings. There are innumerable variants of the relatively simple process which is rugged, hard-working and somewhat inaccurate [7].

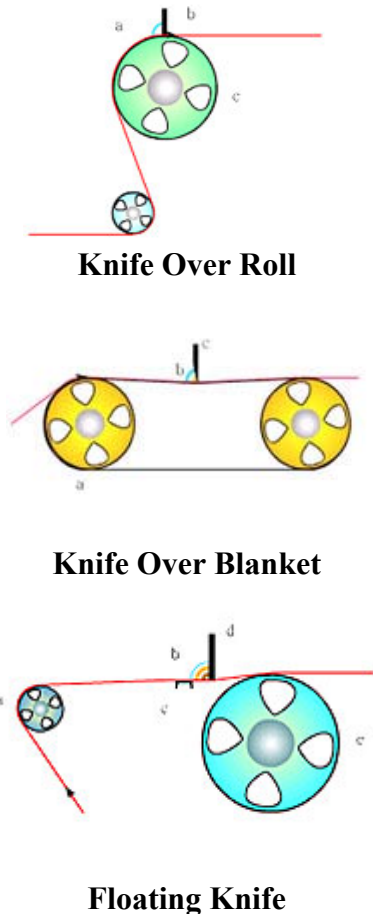
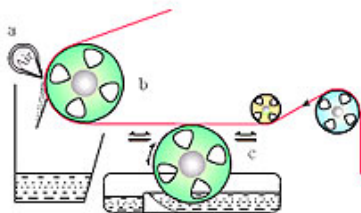


Fig. 1 Technologies used in gap coating

2.2 Air Knife Coating

A simple process whereby the coating is applied to the substrate and the excess is 'blown off' by a powerful jet from the air knife [7]. This procedure is typically used for aqueous coatings and is particularly noisy (Fig. 2).

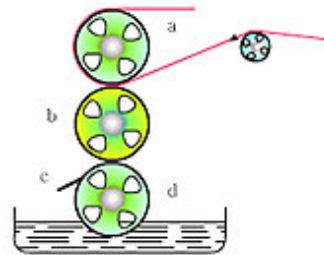


Air Knife Coating

Fig. 2 Air knife coating process

2.3 Immersion (Dip) Coating

In the immersion coating process, the substrate is dipped into a bath of the coating, which is usually of a low viscosity to enable the coating to run back into the bath as the substrate emerges (Fig. 3). This process is **frequently used on porous substrates** [1].

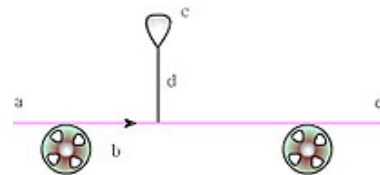


Immersion (Dip) Coating

Fig. 3 Illustration of immersion coating technology

2.4 Curtain Coating

In the curtain coating process, a bath with an aperture in the base, allows a continuous curtain of the coating to fall into the gap between two conveyors [7]. The fabric to be coated is passed along the conveyor at a controlled speed and so receives the coating on its upper surface (Fig. 4).



Curtain Coating

Fig. 4 Illustration of curtain coating

2.5 Rotary screen coating

A tank of the coating solution sits inside a cylindrical screen that is pierced by holes where it is desired that the coating extrude. A tatch pushes the solution through these holes, as the cylinder rotates in contact with the substrate. Complicated patterns are possible while screens are expensive and repeat lengths may be problematic [1].

2.6 Reverse Roll Coating

In reverse roll coating, the coating material is measured on to the applicator roller by the precision setting of the gap between the upper metering roller and the application roller below it [7]. The coating is brushed off the application

roller by the substrate as it passes around the support roller at the bottom. The diagram illustrates a 3-roll reverse roll coating process, although 4-roll versions are common. In Reverse

Gravure Coating, the actual coating material is metered by an engraving on the roller before being wiped off, as in a conventional reverse roll coating process (Fig.5).

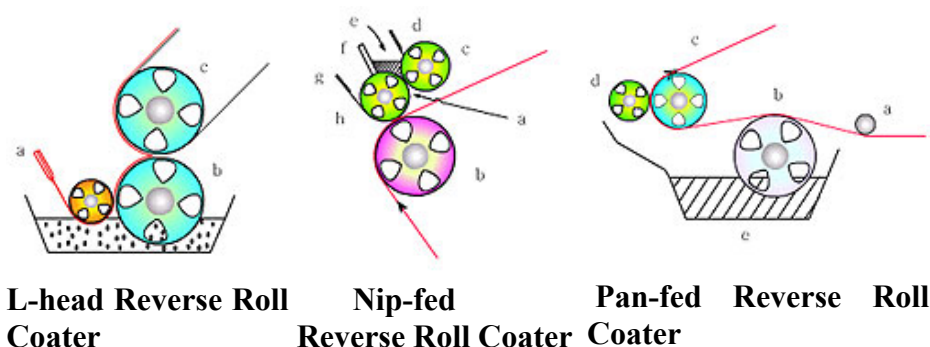
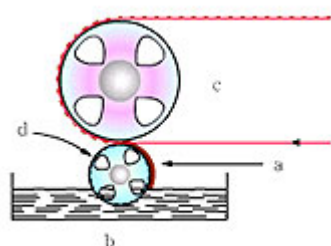


Fig. 5 Reverse roll coating possibilities

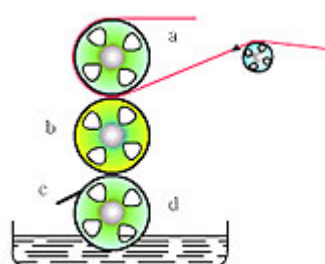
2.7 Gravure Coating

The gravure coating depends on an engraved roller running in a coating bath that fills the imprinted dots or lines of the roller with the coating material. The excess coating on the roller

is removed by the doctor blade and the coating is then deposited on to the substrate as it passes through the engraved roller and a pressure roller (Fig.6).



Engraved-roll Coater



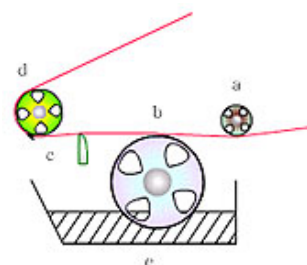
Offset Engraved-roll Coater

Fig. 6 Gravure coating technology

Offset gravure is common, where the coating is primarily deposited on an intermediate roller before transfer to the substrate [1, 7].

2.8 Metering Rod (Meyer Bar) Coating

In metering rod coating, the wire-wound metering rod -sometimes known as a Meyer Bar- allows the desired quantity of the coating to remain on the substrate. The excess coating is deposited on to the substrate as it passes over the bath roller (Fig.7). The quantity is determined by the diameter of the wire used on the rod. This process is remarkably tolerant of non-precision engineering of the other components of the coating machine [7].



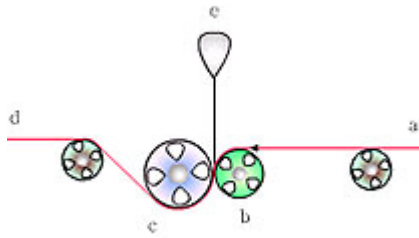
Wire Wound Rod Coater

Fig. 7 Illustration of rod coating method

2.9 Slot Die (Slot, Extrusion) Coating

In the Slot Die process, the coating is squeezed out by gravity or under pressure via a slot and on

to the substrate (Fig.8). The process is termed 'extrusion' when the coating is 100% solid. In the Slot die process, the line speed is frequently much faster than the speed of the extrusion. This enables coatings to be considerably thinner than the width of the slot [7].



Melt Extrusion Coater

Fig. 8 Demonstration of melt extrusion coater

3. Experimental part

3.1 Material and technology

The substrate used in this work was a cotton fabric with weight 300 g/m^2 . For the coating, the following chemicals were applied - Performax 16143 G (acrylat agent), Rolflex SW3 (polyurethan agent), Lambicol L491 (thickener). The agents Performax and Rolflex were gauged in quantities of 450 kg/kg of coating paste. The used quantity of Lambicol was 6 g/kg of coating paste.

2.10 Hot Melt Coating

In the hot melt coating process that is applied commercially, low viscosity is required to achieve an even coating by solution or dispersion. In a small number of cases, the desired coating can be melted and applied while still hot. These are hot melt processes.

Most of the actual coating techniques still used are hot-melt slot-die, hot-melt metering-rod etc. Hot-melt wherever possible, brings tremendous advantages in terms of speed, lack of drying tunnel etc. The main limitation is the small number of applications for which suitable coatings are available. Most of these are adhesives.

In the experimental part, the methodology knife over roll on the laboratory machine Basecoater BC 27 from Coatema Corporation (Fig.9) was used for the coating application. The coating paste is gauged on the head coating area to the knife and as the fabric was moved from this area, the coating paste was fixed on the fabric surface. After applying the fabric surface with coating paste, substrate with its pasted surface was drawn in to the heating part and finally wound on the winding roller.

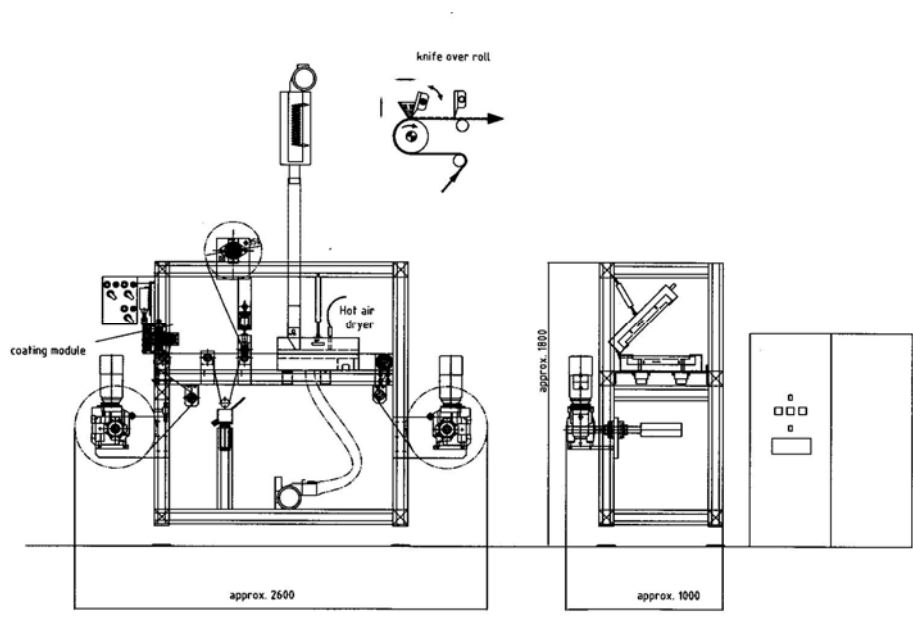


Fig. 9 Machine used: BASECOATER BC 27 (Coatema)

Our research aim was to analyse the impact of knife distance of coating and the speed of the substrate in the coating application on important parameters of the coating applied to the textile surface. The adjusted parameters were the knife and roller distance and the speed of the machine.

3.2 Testing methods

Following Table 1 are the figures of the setting distance values of the roller / knife. The range was chosen according to the technical possibilities at the machine. When the distance is

less than 0.7mm the fabric is much stretched, and a distance over 1.00mm causes a thick, non-uniform layer on the fabric surface. The machine speed was set at 0.5 m/min, and the temperature in the fixing room on 180 ° C.

Further, the substrate speed in the machine was changed during the production process. Table 2 demonstrates the used machine speeds which are in the range of 0,2 to 2m/min. Here the knife position was set at 0.8mm and the temperature in heating room at 180°C again.

Table 1 The roller-knife distances chosen for the experiments

Knife adjustment - gaps between roller and knife [mm]				
0.70	0.80	0.85	0.90	1.00

Table 2 The Speed of the machine selected for the experiments

Speed of machine [m/min]					
0.2	0.6	0.9	1.2	1.7	2.0

The tested coating parameters were the thickness of the substrate with a coating layer (mm), air flow (l/hour), water repellency (mm) and weight (g/m^2).

Thickness measurement was carried out on digital equipment SDL M034A according to ČSN EN ISO 5084 (80 0844). The measuring area was 1000 mm^2 .

Air flow measurement was carried out according to DIN 53887. Air flow going through the sample of an area of 1000 mm^2 is measured. The hydraulic gradient is 196 Pa (20 mm water column) [4].

In the case of water repellency testing, the measuring method used was the water column on SDL M018 equipment. The pressure is causing on stretched sample and it is increased in sequence. If 3 drops of water are visible on the sample, the test is terminated. The pressure is expressed in terms of mm of vertical water column [4, 5].

Weight was the last measured parameter. For this measurement, a laboratory balance was used.

4. Discussion

In line with expectations, with an increased roller-knife distance, the coating layer thickness increased too. This trend was observed in the distance range 0,7 mm to 0,9 mm. A small decrease occurred at a distance of 1.00 mm in comparison with shorter distances (Table 2).

The thickness of the coating layer plays a very important role in permeability and water repellency. There is a tendency for the value of the thickness to be maximal when the distance between the knife and the roller is kept to 0.9 mm, but here the standard deviation is higher. This means that the coating was not uniform. The thickness at a setting of 0.8 mm is less, but the deviation is very small. This implies that the coating is uniform and hence the distance 0.8 mm would be a better setting (Table 3).

Table 3 Thickness results of coating layer at different distance settings between roller and knife

Thickness [mm]	Distance					
No.	0.7 mm	0.8 mm	0.85 mm	0.90 mm	1.00 mm	original
1	0.53	0.56	0.58	0.64	0.59	0.53
2	0.53	0.57	0.61	0.62	0.57	0.53
3	0.54	0.57	0.61	0.63	0.60	0.52
4	0.53	0.58	0.65	0.62	0.58	0.53
5	0.56	0.57	0.66	0.59	0.60	0.54
6	0.55	0.57	0.58	0.61	0.57	0.53
7	0.54	0.57	0.58	0.64	0.56	0.54
8	0.55	0.57	0.61	0.65	0.57	0.49
9	0.55	0.55	0.61	0.61	0.56	0.52
10	0.55	0.57	0.61	0.63	0.57	0.53
Mean	0.543	0.568	0.61	0.624	0.577	0.526
SD	0.010	0.007	0.027	0.017	0.014	0.014

The coating used was a water-repellent one, and one aim of this study was to ensure it is air permeable. As the results demonstrate, there was a rapid decreasing of the air flow (Table 4). All coating used possessed the same values; only the

1mm coating was a little bit higher in comparison with the other coatings that were applied. The differences at a distance of 1mm could be explained due to non-uniformity of the layer.

Table 4 Air flow results of the coating layer at different distance settings between the roller and knife

Air flow [l/hour]	Distance					
No.	0.7 mm	0.80 mm	0.85 mm	0.90 mm	1.00 mm	original
1	4.5	7	7	5	25	1300
2	5	7	5.5	7.5	24	1200
3	4.5	10	6.5	5	19	1200
4	5	7	5.5	5	18	1250
5	5.5	7	7	5	18	1300
6	4.5	12	7	9	17	1100
7	7	14	6.5	7.5	17	1150
8	4.5	7	7	5.5	17	1300
9	5.5	11	7	14	15	1250
10	7	7	7.5	14.5	18	1100
Mean	5.3	8.9	6.65	7.8	18.8	1215
SD	0.98	2.64		3.68	3.19	78.35

After water column measurements, (Table 5) the same results were determined. The values were

about 100 cm of water column. Herewith, the required hydrophobic effect can be achieved at a

shorter distance – 0.7 mm in this case. A notable difference can be explained by different fabric properties in the coated area. difference can be seen at a distance 0.9 mm where we achieved a result of 160 cm. This

Table 5 Water column results of coating layer at different distance settings between roller and knife

Distance	0.70 mm	0.80 mm	0.85 mm	0.90 mm	1.00 mm
Water column [cm]	107	108	105	160 (460)	114

The comparison of weight values shows that decreases take place at all coating settings equally (the differences are very small) (Table 6).

Table 6 Weight results of the coating layer at different distance settings between the roller and knife

Distance [mm]	0.70	0.80	0.85	0.90	1.00	original
Weight [$\cdot 10^{-2}$ g/cm ²]	2.699	2.972	4.095	3.575	3.004	2.590

In the experimental part where the machine speed was changed, the important result is that there is no impact on the resulting layer thickness. This parameter remained the same within the whole speed range (0.2 to 2 m/min) (Table 7).

Table 7 Thickness results of the coating layer at different speeds of the Basecoater

Thickness [mm]	Speed [m/min]					
No.	0.2	0.6	0.9	1.2	1.7	2.0
1	0.61	0.62	0.65	0.61	0.61	0.62
2	0.62	0.63	0.65	0.61	0.60	0.61
3	0.62	0.62	0.65	0.63	0.60	0.62
4	0.62	0.63	0.64	0.61	0.61	0.62
5	0.62	0.62	0.63	0.62	0.61	0.61
6	0.62	0.63	0.63	0.61	0.61	0.61
7	0.61	0.63	0.65	0.62	0.60	0.61
8	0.62	0.62	0.65	0.62	0.60	0.62
9	0.61	0.62		0.62	0.60	0.63
10	0.62	0.64			0.61	0.61
Mean	0.617	0.626	0.644	0.617	0.605	0.616
SD	0.002	0.007	0.009	0.007	0.005	0.007

Table 8 shows the mentioned air permeability values. They are less in comparison with the original fabric values as in the previous cases. The light difference is negligible.

Table 8 Air flow results of the coating layer at different speeds of the Basecoater

Air flow [l/hour]	Speed [m/min]					
No.	0.2	0.6	0.9	1.2	1.7	2.0
1	12	17	25	7	14	14.5
2	17.5	18	23	8	14.5	14.5
3	9	7	31	7.5	14.5	16.5
4	15	17	17	7	8.5	16
5	16	17	10.5	6	14.5	14.5
6	17.5	13	11	7.5	8.5	14
7	7	14.5	21.5	7	10.5	17
8	14	8	10.5	7	14	11
9	14	7.5	9.5	8	14.5	14
10	7	10.5	10.5	7	15	19
Mean	12.9	12.95	16.95	7.2	12.85	15.1
SD	4.01	4.38	87.71	0.59	2.61	2.16

The water column values mentioned in Table 9 also have the same size -about 100 cm - in all tested coatings.

Table 9 Water column results of the coating layer at different speeds of the Basecoater

Speed [m/min]	0.2	0.6	0.9	1.2	1.7
Water column [cm]	97	101	102	104	96

As shown in Table 10, the weight values are more uniform than the values in the “distance roller-knife” part. This shows a better uniformity of the coating.

Table 10 Weight results of coating layer at different speeds of the Basecoater

Speed [m/min]	0.2	0.6	0.9	1.2	1.7	2	original
Weight [* 10 ⁻² g/cm ²]	3.042	3.047	3.087	2.956	3.050	3.077	2.590

5. Conclusion

The basic characteristics of the coating process were studied and analysed. Knife position and machine speed were the tested setting parameters, which influence the resultant coating properties. As mentioned in the discussion section, there are several important things, which were analysed in this work.

Air flow decreases on coating the sample. The value drastically decreases on coating.

The water column was expected to come in at around 100 cm. It came in at more than expected. At a 0.9 mm setting, we got wet lines at around 160 cm but the sample got wet at 460 cm. Thus we achieved a very high water repellence.

The weight measurements show the uniformity of the coating. Due to the fact that the coated

amounts are very small, the weight differences are negligible.

In the second part of the experiment, the impact of the machine speed on coating parameters was confirmed. In this case, we found there to be no dependence on thickness, which was the basic aim of this measurement section. Subsequent

measurements demonstrated similar tendencies as the earlier ones.

Acknowledgement: This work was carried out with the support of the "Výzkumné Centrum Textil II" project at the Technical University of Liberec.

6. References

- [1] Fung W.: Coated and laminated textiles, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, 2002
- [2] Šňupárek J., Formánek L.: Vodné disperze syntetických polymerů, Nakladatelství technické literatury, Praha 1979
- [3] Kolektiv autorů: Zušlechťování, SNTL, Praha 1982
- [4] Hess L., Sluka P.: Úvod do komfortu textilií, Technická univerzita v Liberci, 2005
- [5] Norma ISO 811, Stanovení odolnosti proti pronikání vody – zkouška tlakem vody
- [6] Dušková M.: Diplomová práce, TU Liberec 2006
- [7] Coating Technology Handbook, Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway, 2006

Received: May 2008

Charakteristiky zátěrového procesu

Translation of abstract:

Characteristics of coating process

Aplikace zátěrů je velmi častá v oblasti technických textilií. Zátěrový materiál dodává textilii speciální vlastnosti jako např. Hydrofobitu, zlepšuje pevnost textilie, ovlivňuje povrchové vlastnosti, atd. . V této technologii hraje velkou roli nastavení parametrů linky. Tyto parametry mají pak vliv na výsledné vlastnosti zátěru. Výzkum a analýza těchto parametrů je hlavním cílem tohoto příspěvku. Parametry byly vybrány na základě zkušeností a jsou jimi: tloušťka a hmotnost, prodyšnost vzduchu a vodoodpudivost. Kromě experimentální části nabízí příspěvek také detailní teoretický popis zátěrové technologie.

ŠPECIÁLNE ADITÍVA PRE MODIFIKÁCIU PLASTOV A SYNTETICKÝCH VLÁKIEN

Brejka O.¹, Michlík P.¹, Marcinčin A.²

¹*Výskumný ústav chemických vlákien, a.s. Štúrova 2, 059 21 Svit, e-mail : brejka@vuchv.sk*

²*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

Fyzikálna modifikácia polymérnych materiálov špeciálnymi organickými a anorganickými aditívami umožňuje prípravu nových syntetických vlákien a plastikárskych výrobkov so zlepšenými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. V článku sú uvedené typy nanoaditív, elektrovodivých aditív, fotochrómnych a termochrómnych farbiacich prostriedkov spolu s možnosťami ich použitia a vplyvom hlavne na vlastnosti syntetických vlákien.

1. Úvod

Súčasný vývoj chemických vlákien a textilných materiálov smeruje k príprave inteligentných materiálov, ktoré s riadenými unikátnymi vlastnosťami zastávajú aktívnu funkciu ochrany a zabezpečenia komfortu nosenia človeka aj v extrémnych podmienkach. Tieto „SMART“ materiály v oblasti technických aplikácií predstavujú tzv. textilné senzory, piezoelektrické textílie, termoregulačné a pod.

Inteligentné textílie a odevy sú definované ako textílie, resp. časti odevu, schopné vyhodnotiť, signalizovať a reagovať zmeny farby, tvaru a ďalších vlastností monitorovania zdravotných funkcií človeka a textílie so zabudovanou elektronikou ...

V rámci súčasného materiálového výskumu funkčných aditív a ich použitia v oblasti kompozitných polymérnych materiálov a modifikovaných vlákien sa dnes rieši základný a aplikovaný výskum v oblasti prípravy vlákien a textilných materiálov s riadenou štruktúrou na nadmolekulovej a makromorfologickej úrovni, špeciálnymi fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, bariérovými vlastnosťami voči prenikaniu UV žiarenia, elektrickou vodivosťou a termoregulačnými vlastnosťami.

2. Nanoaditíva

Polymérne materiály upravené funkčnými aditívami umožňujú získať materiály s novými

fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. Zmena vlastností je závislá od typu a koncentrácie aditív. Nové perspektívy v oblasti modifikácie plastov naznačuje aplikácia organických či anorganických aditív s rozmermi aspoň v jednom smere v rozsahu nanometrov, ktoré vo forme vlákien umožňujú prípravu textílií s bariérovými vlastnosťami voči UV žiareniu.

Poškodenie ozónovej vrstvy umožňuje UV žiareniu bez obmedzenia negatívne pôsobiť na človeka. Intenzita UV žiarenia sa môže výrazne obmedziť použitím vhodného odevu s účinnou konštrukciou textilného útvaru, resp. za použitia modifikovaných vlákien s bariérovými vlastnosťami voči UV žiareniu [1].

Unikátne vlastnosti TiO₂ pigmentu poskytujú aj pre oblasť prípravy modifikovaných syntetických vlákien množstvo aplikácií. Ak sa zmenší priemerná veľkosť častíc pigmentu z rozsahu od 200 do 300 nm na úroveň 10 – 70 nm, vzniknutý materiál stratí svoje koloristické vlastnosti v oblasti viditeľného svetla, no oveľa účinnejšie rozptyľuje a odráža UV žiarenie.

Tieniaci účinok nano TiO₂ aditíva voči UV žiareniu sa používa pri príprave vhodných ochranných obalov pre potraviny, ktoré vo forme sendvičových filmov poskytujú vynikajúce bariérové vlastnosti voči UV žiareniu. Zároveň sú však transparentné, prepúšťajú viditeľné svetlo. Tieto obalové materiály [2] obsahujú ultrajemné anorganické látky hlavne na báze TiO₂ s priemernou veľkosťou primárnych častíc 5-50 nm.

Pre elektrovodivé aplikácie sa používa ultrajemný TiO_2 aditíva v tyčinkovej forme [3] s vhodnou povrchovou úpravou [4]. Nano TiO_2 s organickou povrchovou úpravou na báze polysiloxánu sa vyznačuje vynikajúcou kompatibilitou s množstvom organických látok používaných na prípravu výrobkov pre kozmetické účely [5]. Nanoaditíva na báze TiO_2 s fotokatalytickou reaktivitou sú vhodné na prípravu prostriedkov pre rozklad nebezpečných látok [6], no sú zároveň využívané vo forme katalyzátorov v procese polymérnej reakcie monomérnych látok za vzniku napr. polyesterových polymérov [7].

Základným predpokladom úspešnej aplikácie nano TiO_2 aditíva do polymérneho materiálu je zvládnutie procesu dezintegrácie aglomerátov a agregátov aditíva a zaistenie jeho dokonalej homogenizácie v polymérnom prostredí.

Vhodne upravené TiO_2 nanoaditíva s veľkosťou merného povrchu v rozhraní od 40 do 150 m^2/g sa môžu následne použiť pre fyzikálnu modifikáciu syntetických vlákien [8]. S úspechom boli pripravené polypropylénové vlákna s obsahom TiO_2 nanoaditíva, ktoré vykazujú zlepšené bariérové vlastnosti voči UV žiareniu a môže byť tak použité na prípravu ochranných textílií [9]. Základným predpokladom úspešnej aplikácie tohto aditíva je však zvládnutie optimálneho zapracovania aditíva do koncentráta [10,11].

Pre dosiahnutie účinnej UV bariéry je potrebné zapracovať do vlákna v procese jeho prípravy TiO_2 nanočastice v množstvách od 1,5 do 3,0 % hmot.. Prídavok takéhoto množstva anorganického látky zásadne ovplyvňuje výsledné mechanické vlastnosti vlákien (pevnosť klesá v priemere o cca 10-25%, ťažnosť sa úmerne zvyšuje) a mierne sa menia tiež aj ich koloristické vlastnosti. V príspevku [12] autori uvádzajú vplyv rôznych typov a obsahu TiO_2 nanoaditíva na termické vlastnosti vláknareského PP polyméru.

Sú známe modifikované bikomponentné PES vlákna SunpaqueTM firmy Asahi-kasei s ochranou voči UV žiareniu, ktorá je zabezpečená prítomnosťou špeciálnych keramických častíc v hmote jadra vlákna. Duté dvojvrstvové PES vlákna Lecture firmy Kurraray s obsahom TiO_2 v spodnej a keramických častíc vo vrchnej vrstve vlákna sú vhodné na prípravu textilných

materiálov so zvýšenými bariérovými vlastnosťami voči prenikaniu UV žiarenia. Taktiež sú známe polyesterové kopolyméry s obsahom UV absorbujúcich a anorganických častíc určených i pre prípravu PES vlákien s bariérovými vlastnosťami voči UV žiareniu [13].

Ďalej sú známe povrchové úpravy textílií viazaním UV absorbérov alebo keramických častíc zvyšujúce bariérové vlastnosti textílie voči prenikaniu UV žiarenia. Napr. produkty Solartex CEL a Solartex UPV firmy CIBA SC AG sa nanášajú v procese farbenia alebo farebnej potlače textílie na jej povrch a zabezpečujú zvýšenú UV ochranu textílie.

Pre UV bariérovú povrchovú úpravu textílií sú určené materiálne systémy obsahujúce UV absorbéry a anorganické, resp. kovové častice s rôznou materiálovou podstatou a rôznym zložením [14,15,16]. Je známa in-situ príprava PES polyméru s obsahom nanočastíc TiO_2 pre prípravu textilných a technických materiálov s UV bariérovými vlastnosťami [17].

Aplikácia nanomateriálov ponúka nové možnosti pre vývoj výhodných štrukturálnych a funkčných polymérnych materiálov. Stavebné jednotky nanorozmerov používaných v procesoch spracúvania polymérnych materiálov zahŕňajú funkčné nanočastice [18], koloidné materiály, nanomolekuly, nanotrúbice, nanovlákná a molekulárne formy oxidov kovov. Ich použitie zahŕňa rozsah od nanoplnených polymérov k nanoaditívam a inteligentným materiálom [19]. Nová generácia anorganických materiálov s nanorozmermi a častíc s upravenými povrchmi spôsobili zlom v modifikácii termosetov a termoplastov. Každý malý prídavok nových častíc významne zvyšuje nárazovú silu a húževnosť polymérnych materiálov [20].

Veľké množstvo prác bolo v poslednej dobe vykonaných v procese úpravy povrchových vlastností organických vrstevnatých silikátových ílov, hlin [21,22]. Jedným z najdôležitejších aluminosilikátov s vrstevnatou štruktúrou je montmorilonit.

Polymérne vrstevnaté kremičitanové nanokompozity sa môžu pripravovať nasledujúcimi spôsobmi [23,24,25]:

- exfoliácia – adsorpcia
- in situ interkalačná polymerizácia

- interkalácia tavením
- templátová (matricová) syntéza

Na hodnotenie morfológických štruktúr a vlastností nanokompozitných materiálov sa používajú klasické metódy ako RTG, optické, termické a pod. [26]. V procese prípravy nanoaditív dôležité informácie pre ich aplikáciu poskytuje hodnotenie veľkosti primárnych častíc a ich distribúcie [27,28]. Viaceré renomované firmy dnes uvádzajú na trh rôzne funkčné aditíva z oblasti nanočastíc [29,30] napr. oxidy kovov, (hliník, zirkón, cín, Ti), anorganické plnivo typu CaCO_3 na prípravu špeciálnych vodivých zmesí či náterových hmôt, resp. aditíva pre nehorľavú úpravu plastov na báze hydroxidu horčíka so zníženou veľkosťou primárnych častíc a špeciálnou anorganickou úpravou povrchu [31]. Dôležitou oblasťou aplikácie nanoaditív je i použitie náterov na zmenu vzhľadových vlastností plastov [32]. Nanočastice otvárajú nové možnosti použitia nielen v plastoch ale tiež napríklad v materiáloch používaných v oblasti automobilových náterov. Vďaka ich unikátnej veľkosti primárnych častíc nátery ponúkajú nové vlastnosti ako je transparentnosť, zlepšená odolnosť voči abrazívnosti a tiež unikátne koloristické efekty.

Nie je však dôležitá len veľkosť častíc. Aj keď malé, nanočastice musia byť úspešne dispergovateľné v polyméroch. K tomu výraznou mierou napomáhajú dispergačné prísady vytvárajúce medzifázové rozhrania medzi organickými či anorganickými nanočasticami a prostredím, v ktorom tieto častice majú byť čo najefektívnejšie rozdispergované [33,34,35,36]. V procese prípravy koncentrátov nanoaditív, resp. polymérnych kompozitov sa s úspechom používajú 2-šnekové extrúderové so súhlasne rotujúcimi vretenami rôznej konštrukcie, výkonu či hnetacej účinnosti [37].

Jednou z možností použitia vybraných nanočastíc je príprava kompozitných polymérov pre syntetické vlákna so špeciálnymi vlastnosťami [38,39].

Takto upravené, modifikované vlákna ponúkajú široké uplatnenie tiež v oblasti technických textílií [40]. Okrem modifikácií syntetických vlákien v hmote za použitia koncentrátov nanočastíc ďalším smerom využitia nanomateriálov je použitie disperzií funkčných

aditív na úpravu povrchových vlastností textilných útvarov [41,42].

3. Elektrovodivé aditíva

Aditíváciou polymérov elektricky vodivými časticami alebo polymérnymi aditívami možno pripraviť textilné útvary, ktoré formou prenosu signálov alebo energie (vyhrievané textílie, odevy so zabudovanými senzormi a elektronickými prístrojmi) sú schopné monitorovať zdravotný stav ich nositeľa – človeka. Elektrovodivé polyméry môžu byť vo forme vlákien zabudované do finálnej textílie, resp. môžu byť nanášané vo forme disperzie na povrch textílií. Sú to napríklad polyméry ako polyanilín (PANI), polypyrol (Ppy), polytiofén (PT), polyperinfalát (PNa), ktoré už dnes sa vyskytujú vo viacerých oblastiach priemyselnej aplikácie. Typické vodivé polymérne materiály sú polovodičmi, čo znamená, že sú o 4 dekády menej vodivé ako kovové vodiče. Ich hmotnosť, vlhkosť a reakcie na pH sa považujú za ich hlavnú nevýhodu, na druhej strane ak o nich uvažujeme ako o snímačoch (senzoch), tieto ich črty sú viac než vítané [43].

Vyššia účinnosť v oblasti vodivosti na báze elektrovodivých polymérnych materiálov sa dosiahne povrstvovaním už hotových vlákien, ako prípravou bikomponentných vlákien s účinným obsahom vodivých polymérov v nosnej matici vlákna.

Účinnejšia je tu príprava syntetických vlákien so zvýšeným obsahom vodivých anorganických aditív. Grafit, kovové prášky či vyšší obsah elektrovodivých sadzí poskytuje vláknam okrem vhodných vodivých vlastností tiež výborné stálosti na svetle, špeciálne farebné „kovové“ odtiene a možnosť ich aplikácie pre vnútorné i vonkajšie použitie. Tieto materiály vzhľadom na ich inertný charakter sa môžu spracovávať takmer do všetkých druhov syntetických polymérov. Použitie nanoaditív i v tejto oblasti umožňuje prípravu vlákien s nižšími obsahmi funkčných aditív, resp. vlákien s unikátnou vnútornou morfológickou štruktúrou a aplikačnými vlastnosťami.

Anorganické plnivo na báze hliníka sa môže použiť na prípravu vodivých zmesí, resp. náterových hmôt so zvýšenou odolnosťou voči

oderu [44]. Prídavok uhlíkových nanotrúbiek do polypropylénu dramaticky mení tok polyméru, čo odstraňuje určité problémy s nestabilitou toku polyméru pri jeho vytlačaní [45]. Uhlíkové nanotrúbky sú vhodné tiež na prípravu vodivých textilných materiálov či plastických látok pre športové účely [46,47,48]. Použitie elektrovodivých sadzí so špeciálnou retiazkovou štruktúrou vo výrobe elektrovodivých syntetických vlákien má určité obmedzenia z dôvodu nutného vyššieho obsahu vo vlákne, väčšinou 10 – 12 % hmot. Ich použitie vyžaduje prípravu koncentrátov sadzí za použitia špeciálnych dispergačných prísad, ktoré zároveň eliminujú nežiadúci vplyv sadzí na tokové vlastnosti koncentráta [49].

Vodivé kompozitné polyméry vo forme vlákien alebo textílií môžu byť zmesované s bežnými textilnými materiálmi, v dôsledku čoho sa povrch celého textilného útvaru môže správať ako senzor. Vodivý kompozitný polymér vo forme vlákien sa môže použiť vo viacerých oblastiach aplikácie:

- ochranné odevy, detekcia malých množstiev kvapalnej alebo plynnej formy toxických
- rozpúšťadiel ...
- geotextílie – textilné útvary môžu diagnostikovať prítomnosť chemického znečistenia
- kobercové vlákna – zmena mechanického tvaru vlákna je zaznamenaná vznikom elektrického impulzu – piezoelektrické vlastnosti
- zabránenie vzniku priemyselnej špionáže – technické textílie pokrývajú steny chránených
- miestností zabráňujúce vzniku cudzích elektrických impulzov
- odevy a pokrytie domáceho nábytku – látky udržiavajúce konštantnú teplotu miestností
- a ľudského tela
- technické textílie pre budovy a člny – textílie monitorujúce napätie vplývajúce na štruktúru
- materiálov, zabránenie vzniku deformácie
- technické textílie pre aktívnu filtráciu znečisteného vzduchu – filtre čistiace vzduch od

- nežiadúcich výparov so spätnou samočistiacou účinnosťou zmenou ich vlastnej teploty
- textílie s nehorľavou úpravou – zabránenie vzniku ohňa, monitorovanie teploty textílie
- biomedicinálne použitie – sledovaním vnútorného napätia možná zmena tvaru elastických
- obväzov
- ochrana voči elektronickým prístrojom – ochranné odevy so zabránením ich poškodenia
- v prítomnosti elektrostatického náboja alebo poľa s vysokou frekvenciou

V porovnaní so súčasnými v textile integrovanými senzormi vlákna pripravené z elektrovodivých kompozitných polymérov ponúkajú nasledujúce výhody:

- celý povrch textílií pracuje ako permanentný senzor (snímač)
- je možné presne určiť a lokalizovať vonkajší predmet, látku jednoduchým napojením mikrozariadenia na textíliu
- keďže priemer týchto vlákien je cca 10 μm , citlivosť tohto textilného snímača je väčšia a presnejšia ako funkčnosť dnešných senzorov.

4. Fotochrómne a termochrómne farbiace prostriedky

Fotochrómne farbiace prostriedky na báze napr. spiroxazínu a opiropyránu po ich expozícii UV žiarením (napr. i slnečným svetlom) menia odtieň, pričom po odstránení zdroja UV žiarenia sa im prinavráti pôvodný farebný odtieň [50].

Pred expozíciou väčšina týchto farbív je bezfarebná, resp. má matný odtieň, ktorý sa počas expozície mení na veľmi intenzívny. Farbivá môžu byť zmiešané s konvenčnými farbivami za účelom dosiahnutia tmavších nábehových odtieňov. Nízka úroveň dávkovania, 0,05 – 0,3 % umožňuje získať intenzívne odtiene, čo kompenzuje ich veľmi vysokú cenu. Rýchlosť zmeny odtieňa je vysoká a pohybuje sa v rozsahu 75 – 100% počas 60 sekúnd. Farbivá majú dlhodobú trvácnosť a taktiež poskytujú čiastočnú UV ochranu. Sú stabilné pri teplotách spracovávania do 250°C.

Prídavok stabilizátorov typu HALS zvyšuje trvácnosť spirooxazínových typov farbív a taktiež prídavok UV absorbérov významne zlepšuje životnosť farbív bez vplyvu na výkonnosť farbív. V článku [51] je popísaná výroba a testovanie senzorov z tkanín a netkaných textílií za použitia fotochrómnych pigmentov, ktoré sú aplikované formou náterov alebo farbenia v hmote. Výsledky ukazujú, že vyrobené senzory vykazujú citlivosť na dobu a intenzitu UV žiarenia. Fotochrómne farbivá majú v oboch stavoch (stabilný, vzbudený) rozdielne absorpčné spektrá [52]. Špeciálny spirooxazínový pigment vhodný pre farbenie PES vlákien [53] môže reagovať s ďalšími vynilovými monomérmi za účelom zvýšenia molekulovej hmotnosti.

Široké použitie fotochrómnych pigmentov sa črtá v oblasti elektrotechniky (display, médiá na zaznamenávanie údajov ...), prípravy špeciálnych papierov či dekoračných pásov, monofilov či efektných textilných materiálov [54,55,56].

Termochrómne farbiace prostriedky sú farbivá dostupné v 2 rozdielnych stavoch, jeden vykazuje permanentnú farebnú zmenu v prípade použitia tepla a druhý zasa návratnú farebnú zmenu po odstránení tepla.

Tieto prostriedky obsahujú donory a akceptory elektrónov, ktorých výber úrovne a teploty tavenia akceptora elektrónov určuje rozsah operačnej teploty a variant donoru elektrónov zasa farebný odtieň. Tieto farbiace prostriedky pracujú v rozsahu teplôt od -5°C do cca 75°C pri zmene farby v rámci $5 - 10^{\circ}\text{C}$. Farebný rozsah odtieňov je zvyčajne žltý – oranžový – červený – bordový – fialový – modrý – zelený – čierny.

Tieto materiály sú citlivé na teplotu a zvyčajne sa nespracúvajú pri teplotách nad 180°C , čím sa obmedzuje rozsah použitia polymérov. Doba termickej expozície väčšia ako 2 minúty pri týchto teplotách má za následok úplný rozklad, degradáciu farbiva.

Z toho dôvodu PES a PA vlákna môžu byť modifikované termochrómymi farbivami len formou ich reakčných disperzií nanesených na povrch vlákien či textilných útvarov [57].

Veľmi zaujímavá je oblasť prípravy plastických výrobkov pre medicínske účely so zmenou farebného odtieňa v rozsahu teplôt $31 - 45^{\circ}\text{C}$ [58].

Kopolymerizáciou spiropyranu akrylátových monomérov rozdielnej dĺžky C-reťazca a počtu benzenových kruhov boli pripravené foto a termocitlivé jednotky vhodné pre aditíváciu v hmote polymérnych filmov pre špeciálne účely [59]. Pigment pokrytý anorganickými soľami kovov (Al_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , SiO_2 ...) je vhodný pre modifikáciu plastov, prípravu kozmetických prípravkov, na potlač ... [60].

Spôsob prípravy termochrómneho pigmentu pozostávajúceho z cyklického typu aryllaktónového farbiva, aktivátora na báze diaminoalkánu a ako nosič je ester [61]. Pigment mení odtieň z bieleho na modrý v rozsahu teplôt $25 - 52^{\circ}\text{C}$.

5. Aditíva pre špeciálne použitie

Farebné pigmenty často na báze oxidu chrómu (zelené) alebo spinelové pigmenty na báze kobaltu (zelené/modré) sa nachádzajú v zmesi s pigmentami na báze Fe_2O_3 .

Tieto anorganické pigmenty majú požadovanú reflekciu v IR rozsahu $600 - 700\text{ nm}$ a tiež výbornú poveternostnú stálosť nevyhnutnú pre vojenské účely kamufláže. V dôsledku ich výbornej schopnosti zapracovania môžu byť nimi aditívované všetky druhy polymérov [62,63]. Vlákna modifikované ZrC časticami počas zvlákňovania sú schopné absorbovať žiarenie vysokej energie ($0,6\text{ eV}$) počas expozície na svetle a meniť energiu na teplo. Tieto vlákna sú vhodné pre športové účely, rukavice a všetky ďalšie aplikácie, ktoré vyžadujú udržiavanie tepla.

Piezochromické alebo „tensile chromic“ PP vlákna pripravené za použitia polymérnych materiálov modifikovaných piezochromickými farbivami sa môžu používať pri výrobe lán, kobercov, pásov umožňujúcich prevenciu voči poškodeniu.

Magnetické vlákna môžu byť pripravené za použitia magnetických aditív s účinným obsahom cca 5% v hmote. V závislosti na type aditív môže sa získať zlepšenie určitých vlastností vlákien ako Youngovho modulu, termickej vodivosti, elektrickej vodivosti ...

6. Záver

Konkurencieschopnosť textilného priemyslu SR dnes nachádzajúceho sa pod silným importným tlakom môže byť posilnená implementáciou nových technológií vedúcich k produkcii výrobkov s vyššou pridanou hodnotou alebo k zníženiu nákladov na prácu či zníženie nákladov na udržiavanie životného prostredia. Možné priemyselné aplikácie „SMART“ alebo inteligentných textílií/vlákien plnia túto stratégiu,

čo môže podporiť kladný výsledok voči súčasnej dramatickej ekonomickej situácii. Nové funkčné vlákna majú perspektívu expanzie a uplatnenia v oblasti zvýšenia bezpečnosti, ochrany a komfortu zákazníka.

Pod'akovanie : Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVT-20-011404 a č. APVV-0289-07.

7. Literatúra

- [1] Paluszkiwics J., Czajkowskij W., et.: New absorbers increasing UV protection factor of textiles, COLORCHEM 2004, May 2004, Špindleruv Mlýn, CZ
- [2] JP 2004002563
- [3] JP 2004115342
- [4] EP 1702011
- [5] TW 409127B
- [6] NO 20044398
- [7] US 5656716 z 12.8.1997
- [8] Marcinčin A., Jurenková M., Kubíková M., Hricová M., Borsig E., Brejka O.: Vlákna a textil 11, 2004, 119-123
- [9] Balogová L., Šesták J.: Vlákna a textil 12, 2005, 37-41
- [10] Brejka O., Michlík P., Folvarčíková K. : Composite polypropylene fibres., 4th Central European Conference '2005, In.Book of Proceedings, p.21-22, Liberec
- [11] Brejka O., Michlík P., Folvarčíková K., : Polypropylene masterbatches and fibres with nano-TiO₂ additive, 8th Dresden Textile Conference, 21.-22.6.2005, Dresden
- [12] Brejka O., Ujhelyiová A., Michlík P., Bolhová E., Folvarčíková K.: The nanoadditive effect on polypropylene crystallinity, Advanced Plastics Technology '2005, In. Book of Proceedings, November 2005, Katowice
- [13] TW 448254B
- [14] WO 03008699
- [15] DE 20221400U
- [16] CN 1807750
- [17] CN 1552764.
- [18] EP 1660592
- [19] Mulhaupt R.: Nanowerkstoffe: Chancen und Risiken; Kunststoffe 8/2004, 76-88
- [20] Ebenhoch J. : Zäh und hitzebeständig: neue Silikonpartikel für Duroplaste; Kunststoffe 12/2004, 162-135
- [21] Krištofič M., Karabová N.: Chemická a fyzikálna modifikácia vrstevnatých silikátov a ich vplyv na vlastnosti polymérneho systému. Vlákna a textil 10, 2002, 176-179
- [22] Nolte-Ernsting B.: Wollastonit-ein Hochleistungsfüllstoff; Kunststoffe 9/2004, 261-263
- [23] Hund C. H.: Geert van der Velden: Viel Know-how bei Compounds und Masterbatches; Kunststoffe 9/2004, 155-158
- [24] Mikitaev A.K. a kol.: Nanokompozitné polymérne materiály na báze organoólov. Plastičeskije masi 12, 2004, 45-50
- [25] Ujhelyiová A., Bolhová E.: Morfologická štruktúra a mechanicko-fyzikálne vlastnosti nanokompozitných materiálov. Vlákna a textil 10, 2003, 138-143
- [26] Mlynarčíková Z., Borsig E.: Polypropylénové kompozity, ČASŤ 2: Nanokompozity. Vlákna a textil 10, 2003, 172-175
- [27] Mlynarčíková Z., Borsig E.: Polypropylénové kompozity, ČASŤ 1. Vlákna a textil 10, 2003, 130-137
- [28] Svobodová H., et: Aspects of Measurement of particle size distribution of organic pigments. COLORCHEM 2004, May 2004, Špindleruv Mlýn, CZ
- [29] Catone D.L.: Nano-particle additives for PET. Chemical Fibers International 54, February 2004, 25-26
- [30] Nanophase Technologies Corp.: Additives for polymers, August 2004, 2-3
- [31] Martin Swerk GmbH (Albemarle Group), Additives for polymers, October 2004, 3-4
- [32] Haubold S.: Zwerge im Automobillack; Kunststoffe 3/2004, 102-104

- [33]Osterod F., et : New Finding in Dispersibility-one key property for organic pigments; COLORCHEM 2004, May 2004, Špindleruv Mlýn. CZ
- [34]BYK-CHEMIE GmbH, Additives for polymers, October 2004, 2-3
- [35]Stadtmueller S.: High performance dispersing additives for polyolefinic colour Concentrates. MASTERBATCH 2000, July 2000, Geneva
- [36]Hess R.: Dispersing aids for engineering thermoplastics; MASTERBATCH 2000, July 2000, Geneva
- [37]DURCHSATZLEISTUNG BESTIMMEND-COMPOUNDIEREN; Kunststoffe 12/2004, 47-49
- [38]Jurenková M., Marcinčin A.: Vláknotvorné polymérne kompozity, I. Štruktúra polymérnych nanokompozitov. Vlákna a textil 10, 2003, 189-193
- [39]Mikolajczyk T.: Precursor alginate fibres containing nano-particles of SiO₂: Fibres and Textiles in Eastern Europe 12, 2004, 19-23
- [40]Marcinčin A., Borsig B: Nanocomposite fibres for technical textiles. Vlákna a textil 10, 2003, 104-108
- [41]Cole M.: Nanotechnology Industry Searches for Big Opportunities. Modern Plastics 07/2004, 12-15
- [42]Paul J.C., Galvin L.: Opportunities and Challenges Arising from Nanotechnology Inventions. Modern Plastics (07/2004), 16-17
- [43]Harlin A.: Electrically and optically conductive synthetic polymer fibres. 41. International Man-made Fibres Congress, DORNBIERN 2002. In: Book of Proceedings
- [44] NANOPHASE TECHNOLOGIES Corp., Additives for polymers, AUGUST 2004, 2-3
- [45] ADDITIVES FOR POLYMERS, October 2004, 10-11
- [46]CARBON NANOTECHNOLOGIES Corp., Additives for polymers, AUGUST 2004, 6
- [47]SHOWA DENKO KK, Additives for polymers, November 2004, 2
- [48]Pabst S.: Properties of conductive carbon black compounds. Masterbatch 2000, July 2000, Geneva
- [49]Marcinčin A. a kol., : Polypropylene/Carbon nanotubes composites and fibres, their structure and electrical properties. ITMC 2007, INTERNATIONAL CONFERENCE CASABLANCA, MAROCCO
- [50]THE COLOURING OF PLASTICS, Odborný seminár firmy AMI, usporiadaný v CHESHIRE (U.K.), September 1995, 51-52
- [51]Víková M.: Textile Photochromic Sensors for Protective Textile. Vlákna a textil 10, 2003, 82-85
- [52]Clarke D., Ellwood F., Robinson J.: Photochromic dyes of enhanced Performance. COLORING TECHNOLOGY FOR PLASTICS, New York, 1999
- [53]VSP: 582 1287 A 19981013; Hu A.T.; Wang W.H.: Photochromic pigment
- [54]Malatesta V.: Photochromic Dyes. COLOR and APPEARANCE RETEC, September , 1994, 125-36.52
- [55]Folvarčíková K., Brejková A., Brejka O.: Polypropylene fibres with special colour Effect. I. Photochromic dyestuffs. Vlákna a textil 13, 2006, 71-77
- [56]Folvarčíková K., Brejka O., Brejková A., Hrbál F.: Polypropylene fibres with special colour effect. II. Photoluminiscent pigments. Vlákna a textil 14, 2007, 8-12
- [57]Camaralo L.: New functional yarns obtained by integration of additives during extrusion spinning: International Man-made Fibres Congress, Dornbirn ' 2002, In Book of Proceedings
- [58]LNP ENGINEERING PLASTICS: Colour change compounds offer increased safety. Plastics Additives and Compounding 2, September 2000, 14
- [59]Bobrovsky A. J. a kol.: Cholesteric copolymers with spiropyran side groups. Effect of the dye structure on photo-and thermochromic properties. Polymer Science, Series A (42), January 200, 43-9
- [60]VSP 5690857 A 19971125
- [61]USP 5480482 A 19960102
- [62]SHEPHERD COLOR Inc., Additive for plastics, September 2004, 2
- [63]Burkhart G.: Effect of IR reflecting black pigment selection on weatherable R-PVC, Promoting the science of colouring plastics, October 1996, 15.52.

Received: January 2008

Special additives for modification of plastics and synthetic fibres

Preklad abstraktu:

Špeciálne aditíva pre modifikáciu plastov a syntetických vlákien

Physical modification of polymeric materials by special organic and inorganic additives enables preparing of new synthetic fibres and plastic goods with enhanced physical-mechanical properties. The paper deals with types of nanoadditives, electroconductive additives, photochromic and thermochromic colouring agents together with possibilities their application and effect mainly on properties of synthetic fibres.

FUNKCIONALIZÁCIA POVRCHOV VLÁKNITÝCH MATERIÁLOV

Podobeková S., Murárová A.

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic, e-mail: silvia.podobekova@stuba.sk

V práci sa diskutujú súčasné trendy pri povrchových úpravách vláknitých materiálov so zameraním na ich funkčné vlastnosti. Pozornosť sa venuje najmä takým technologickým postupom, ako sú úprava pomocou pigmentov, sól-gél metóda, plazmatická a laserová úprava a v súvislosti s nimi také funkčné vlastnosti, ako sú zmáčavosť povrchov, elektrická vodivosť, bariérové vlastnosti a iné.

1. Úvod

Vláknité materiály vyrobené na báze prírodných, chemických a syntetických vlákien majú široké využitie vo všetkých oblastiach spoločenského života. Z celosvetového hľadiska sú považované v krátkodobom a strednodobom horizonte za dynamicky vysoko rozvíjajúce sa materiály. Ich využitie je v elektrotechnike, agronómii, komunikačných systémoch, komfortných odevoch, senzoroch rôznych fyzikálnych veličín, kompozitných materiáloch a mnohých iných aplikáciách.

Vlákná a vláknité materiály majú vďaka svojim povrchom veľké možnosti pre modifikácie.

Pri povrchových modifikáciách dochádza fyzikálnou alebo chemickou zmenou k aktivácii povrchov vlákien a štrukturálnym zmenám v povrchových vrstvách, ktoré vedú k zmene funkčnosti povrchu. Funkcionalizácia povrchov je cieľená zmena funkčnosti povrchov, ktorá sa dosahuje rôznymi postupmi. K nim patria tiež nanotechnologické postupy, ktorými sa vytvárajú v povrchových vrstvách zmeny na úrovni nanorozmerov. K nanotechnológiám sa zaraďujú sól-gél postupy, hydrotermálne postupy, nanášanie emulzií alebo disperzií s obsahom kvapalných alebo tuhých nanočastíc, nanoúpravy spojené s odparovaním, oddeľovanie častíc v plynnej fáze a iné [1].

Funkcionalizácia povrchov vlákien a vláknitých materiálov s využitím rôznych nanotechnologických postupov sa využíva na

aktiváciu širokého spektra rôznych funkčných vlastností.

2. Povrchové úpravy

Povrchové úpravy vláknitých materiálov z hľadiska súčasného trendu môžeme rozdeliť na klasické a tie, ktoré využívajú nanotechnologické postupy pre funkcionalizáciu povrchov.

2.1 Povrchová úprava pigmentami

Pigmenty sú nerozpustné farbivá prírodného alebo syntetického pôvodu. Z hľadiska chemického zloženia sú anorganické alebo organické. Využívajú sa na výrobu farieb a farbenie rôznych materiálov, vrátane textilných materiálov. Z hľadiska farieb sa delia na farebné a nepestre pigmenty, ku ktorým patria biele, čierne a sivé odtiene. Rozmery častíc pigmentov vhodných pre použitie v textilnom priemysle sa pohybujú v nano- alebo v mikrorozmeroch [2].

Mnohé z pigmentov, najmä anorganického pôvodu, sa využívajú aj pre iné účely než farbenie materiálov. Sú to najmä pigmenty na báze oxidov Ti, Zn, Ag, Au, Sb, Sn alebo iné zlúčeniny, ktoré vďaka svojim vlastnostiam menia elektrovodivé, magnetické, antimikrobiálne, samočistiace, reflexné, absorpčné a ďalšie vlastnosti materiálu. Pigmenty na báze Sb a Sn vyvinula spoločnosť Meck špeciálne na zlepšenie absorpcie infračerveného žiarenia, čo umožňuje skrátiť dobu sušenia farebných nánosov [3].

Oxid titaničitý má vysokú opacitu, vysoký index lomu, vysoký jas a odrazivosť UV žiarenia. Používa sa ako polovodič. Oxid titaničitý pôsobí v prítomnosti UV žiarenia ako katalyzátor. Pokiaľ je nadopovaný dusíkom má katalytické účinky už v prítomnosti viditeľného žiarenia. Vďaka svojmu vysokému redoxnému potenciálu oxiduje v excitovanom stave vodu za vzniku hydroxylových radikálov. Je tiež schopný priamo oxidovať organické látky, preto sa aplikuje do náterov a glazúr. Upravené povrchy materiálov takýmito nátermi alebo glazúrami majú dezinfekčné a samočistiacu schopnosť. Nanokryštalický oxid titaničitý je označovaný ako nádejný materiál na výrobu elektrickej energie [4].

Spôsob aplikácie pigmentov na povrchy textilných materiálov môže byť rôzny. Z praxe sú známe spôsoby naklocovaním ultrajemnej suspenzie pigmentu a pojidiel na báze polybutadiénu a jeho kopolymérov, potlačovaním, nánosovaním, Ink Jet technológiou a iné [5].

Potlačovanie pigmentami predstavuje jeden z najrozšírenejších technologických postupov povrchovej úpravy textílií. Potlačovanie vyžaduje okrem pigmentov celý rad textilných pomocných prostriedkov, aby sa dosiahol požadovaný trvalý efekt. Pri textilnej pigmentovej potlači sa používajú pigmenty do 1 µm v jemnej disperzii. Pri klasickej pigmentovej potlači sa tlačová pasta nanosená na textíliu fixuje najčastejšie horúcim vzduchom, alebo použitím špeciálnych spôsobov fixácie, napr. vytvrdzovanie reaktívnych systémov vysokoenergetickým mikrovlnným žiarením. Výhodou fixovania mikrovlnným žiarením je úspora elektrickej energie, vody a nákladov na údržbu zariadenia. Textília sa následne vyperie, aby sa odstránili zvyšky pigmentov a zahusťovadla [6, 7].

Pojidlá výrazne ovplyvňujú finálne vlastnosti textílie. Dôležitá je adhézia pojidla k pigmentom. Pojidlá sú filmotvorné polyméry, ktoré tepelnou fixáciou vytvárajú tenký film, ktorý uzatvára pigmentové častice a prilepuje ich na textíliu. Ak sa pojidlá degradujú pôsobením UV žiarenia, potom unikajúce vedľajšie produkty môžu spôsobiť zmenu farebného odtieňa textílie [7-8]. Kvalita potlače je v značnej miere ovplyvnená reologickým správaním zahusťovadiel

a tlačových pást. Tokové vlastnosti zahusťovadiel sa môžu meniť účinkom prísad používaných do tlačových farieb. Tlačové pasty sú pri potlači vystavené mechanickému namáhaniu. Okrem ostroty vyfarbenia je od tokových vlastností závislá aj rovnomernosť potlače [9]. Sledovaním vplyvu vybraných disperzných ostacetových farbív na tokové vlastnosti bolo zistené, že všetky skúmané farbivá znižovali viskozitu zahusťovadiel [10].

V ostatných rokoch veľmi vzrástol záujem o aplikáciu digitálnych tlačových technológií, hlavne Ink Jet technológie z polygrafického priemyslu prispôbenej pre potlač papiera a textilných materiálov. Pri Ink Jet technológii sa tlačová farba nanáša na substrát v presne vymedzených miestach vo forme kvapiek produkovaných dýzami, ktoré sú riadené počítačom. Jej výhoda je v tom, že je to bezdotyková priama tlač.

Potlač textílií sa využíva najmä na dosiahnutie farebných efektov. Farebné pigmenty sa môžu využiť pri povrchových úpravách na aktivovanie antimikrobiálnych, elektrických a magnetických vlastností, ako je uvedené v literatúre [11].

2.2 Plazmatická povrchová úprava

Prvé pokusy o začlenenie plazmových technológií do polymérnych technológií boli už v polovici minulého storočia. Ide najmä o fyzikálnu, chemickú alebo fyzikálno-chemickú modifikáciu povrchov polymérnych materiálov. Vplyv plazmy na zvýšenie povrchovej aktivity polyetyléntereftalátových vlákien s rôznym priečnym profilom sa skúmal v interakcii s gumou. Zistilo sa, že vplyvom nízкотепelnej plazmy v inertnej atmosfére dusíka sa zmenil povrchový reliéf vlákien a zvýšil sa ich merný povrch a tiež sa zvýšila adhézia ku gume [12]. Sledovanie vplyvu plazmy na povrchy polymérnych materiálov je stále predmetom záujmu výskumníkov.

Pôsobenie plazma – polymérny materiál môže byť rozdelený do 3 hlavných skupín podľa účelu použitia:

- deštrukcia povrchovej kontaminácie plazmou
- zlepšenie povrchových vlastností materiálu – zmena povrchovej „drsnosti“ materiálu

- vývoj nových materiálov - očkovanie, štepenie, nánosy

Veľké možnosti využitia plazmy sa ponúkajú pri spracovaní a zošľacht'ovaní prírodných a syntetických vlákien a vláknitých materiálov.

Aktivácia povrchu plynnými molekulami prítomnej atmosféry ako sú kyslík, dusík, CO₂, ozón a vzduch, má za následok zmenu povrchových vlastností a povrchovej morfológie polyméru [13]. Chemická modifikácia polymérnych povrchov plazmovou úpravou spočíva v tvorbe aktívnych centier na povrchu polymérov ako sú napr. PP, PE, PTFE, PES. Efektívna je aplikácia plazmy na plošné vláknité alebo fóliové útvary. Funkčné skupiny ako je atomárny kyslík a ozón sú predurčené k tomu, aby ako reaktívne častice modifikovali tkaninu.

Gaznar a kol. [14] modifikovali povrchy polysulfónových membrán očkovaním kyseliny akrylovej za použitia plazmovej iniciácie. Použité boli tri metódy: očkovanie v roztoku, v parnej fáze a plazmová polymerizácia, kedy polymérne membrány boli umiestnené do polymerizačného reaktora. Porovnaním týchto troch metód zistili, že očkovanie kyselinou akrylovou v parnej fáze je najvhodnejšou metódou z hľadiska filtračných vlastností.

Morfologická transformácia izotaktického polypropylénu studeným plazmovým výbojom v dusíkovej atmosfére priniesla zmeny v povrchovej kryštalinite. Bol zistený vzťah medzi zmenami kryštalinity a plazmovej emisie. Počas povrchovej úpravy sa objavujú iba dva typy kryštalizácie, ktoré vyúsťia k zmene smektickej štruktúry na alfa modifikáciu a taktiež amorfnej fázy na smektickú, pričom tieto efekty sú úmerné hĺbke opracovania [15].

Modifikácia PTFE fólií použitím CO₂ studenej plazmy generovanej mikrovlnným žiarením priniesla efektívnu aktiváciu povrchu s výslednou zvýšenou penetračnou kapacitou [16-17].

Štúdiom modifikovaného povrchu plazmou sa zistilo, že morfologické zmeny nenastali len v bodoch, celková povrchová štruktúra sa výrazne zmenila. Primárne póry PET kordov boli vyplnené, avšak plazmatická úprava vytvorila nové póry a novovzniknutý povrch sa stal drsnejším [18].

Hodnotením vplyvu plazmy v atmosfére rôznych typov plynov (Ar, O₂, CO₂, NH₃) na

polystyrénové povrchy sa zistilo, že na týchto povrchoch dochádzalo k tvorbe funkčných skupín amino-, karbonyl-, karboxy-, peroxy- skupín v závislosti od času pôsobenia plazmy a druhu použitého plynu [19].

Plazmatická modifikácia má za následok zmenu rôznych fyzikálnych a chemických vlastností. Jednou z nich je adhezívna pevnosť. Zvýšenie adhézneho pevnosti je definované ako medzifázová pevnosť materiálu napr. pevnosť medzi PET vystužovacími vláknami a matricou pneumatiky [12-13]. Podľa [20, 21] zmäčavosť PET vlákien sa atmosférickou a vákuovou plazmatickou úpravou zvyšuje, ale mechanické vlastnosti sa nemenia. Práve tento poznatok dáva možnosť využitia plazmy aj v priemyselnej praxi.

2.3 Povrchová úprava laserom

Využitie laserov na úpravy povrchov materiálov je perspektívne v rôznych oblastiach podľa účelu použitia.

Laserová energia sa používa v mnohých moderných metódach, napr. na kozmetické ošetrovanie pleti. V kombinácii s opticky aktívnou látkou sa prenáša laserová energia na účinný krém, ktorý sa rozkladá. Produkty rozkladu môžu byť kyslík, oxid uhličitý a voda, ktoré sú pre pokožku potrebné z hľadiska hydratácie a/alebo antimikrobiálnych účinkov. Na tomto princípe je založená metóda Lasocase od fí Medistellar, Švajčiarsko [22].

Ošetrovanie povrchu materiálov svetelným zväzkom generovaným laserom (obvyčajne pulznými) je vhodná náhrada čistiacich metód povrchov založených na použití rozpúšťadiel, mechanických metód alebo iných čistiacich procesov. Pri čistiacej metóde laserom nedochádza k poškodeniu povrchu materiálu a výhodou laserového ošetrovania je aj absencia nepriaznivého pôsobenia na životné prostredie, lebo nie sú nutné ďalšie chemikálie a nevznikajú kvapalné a plynné odpady. Ďalšou prednosťou je, že nedochádza k priamemu kontaktu vzorky s povrchom materiálu. Laserové ošetrovanie je možné prevádzať selektívne. Bolo dokázané, že laserové ošetrovanie je účinnou metódou pri odstraňovaní povrchových vrstiev oxidov, polymérov, náterov a všeobecne cudzorodých častíc [20]. V iných zdrojoch sa uvádza, že laserová úprava povrchov pri nízkych vlnových

dĺžkach žiarenia má za následok zdrsnenie povrchu. Týmto spôsobom možno zmeniť povrch v prostredí O₂ alebo He na úplne zmäčavý, alebo úplne nezmäčavý [23].

2.4 Povrchová úprava UV žiarením

Metóda vákuového UV žiarenia sa využila v kombinácii s pôsobením ozónu na zlepšenie povrchových vlastností polymérov PE a PP. Pri aplikácii tejto metódy na PE a PP sa zistilo, že ozón bez použitia UV žiarenia pôsobí menej efektívne, ako jeho kombinácia s UV žiarením, pri ktorej sa dosahuje vyššia stálosť úpravy [24]. Pre povrchovú úpravu PE, PP, PES vplyvom UV žiarenia možno taktiež použiť kombináciu ozónu s plazmou. Táto metóda je spravidla dvojstupňovým procesom, pri ktorom v prvom kroku pôsobí na polymér plazma v dusíkovej atmosfére v kombinácii s ozónom a v druhom kroku UV žiarenie, alebo korónový výboj. Ukázalo sa, že vyššia účinnosť takejto modifikácie je pre PE, než pre PES [25].

2.5 Nanoúpravy

Vedecko-výskumný záujem o prípravu nových typov vláknitých materiálov cestou nanoúprav ich povrchov vyplýva z možnosti získania nových funkčných vlastností pri zachovaní kvality nosiča. Nanoúpravy sa môžu uskutočniť rôznymi postupmi:

a) Nanopigmenty

V závislosti od druhu nanočastíc, ktorými sa povrchy vlákna modifikujú (grafitové nanotrubičky, TiO₂, Al nanoprášky, ZnO, MgO), sú dané vlastnosti materiálov, ako UV pohltivosť, antimikrobiálne, elektrovodivé, antistatické, tepelné a mechanické vlastnosti [26]. Zavedením oxidov kovov do nanoemulzií možno zvýšiť chemickú a biologickú odolnosť. Zavedením UV absorbentov sa zvýši nielen stálosť textilných materiálov na svetle, ale tiež ochrana zdravia pri ich použití [27-28]. Vlákná s mikrodutinami, ktoré možno dosiahnuť energetickou expozíciou zadržiavajú permanentne vzduch. Mikrodutiny sa môžu plniť rôznymi nanočasticami s cieľom získania nových funkčných vlastností [29-30]. Pre chemické vlákna sa vytvorením nanovrstvy a funkcionalizáciou povrchov rozširuje využitie [31].

b) Sól-gél metóda

Princíp sól-gél metódy spočíva v príprave homogénneho roztoku zo vstupných surovín, ktorý sa transformuje na sól kontrolovanou hydrolýzou a polykondenzáciou. Sól je koloidný roztok, t.j. pevná látka v kvapaline. Soly sa delia na hydrosoly (spojité prostredie je voda) a organosoly (spojité prostredie je organické rozpúšťadlo). Gél je trojrozmerná makromolekulová sieť makroskopickej veľkosti a elastických vlastností. Gél po odstránení rozpúšťadla sa nazýva xerogélom. Sól-gél povlaky na anorganických substrátoch sa tepelne stabilizujú pri teplotách 300 – 600 °C. Na povrchoch textilných materiálov sa sól-gél povlaky stabilizujú pri podstatne nižších teplotách do 200 °C. Sól-gél povlaky sú amorfné a pórovité. Pre prípravu sól-gél povlakov sa najčastejšie používajú oxidy SiO₂, TiO₂ ale aj Al₂O₃, B₂O₃, ZrO₂ a ďalšie.

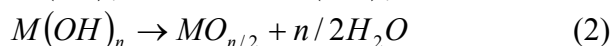
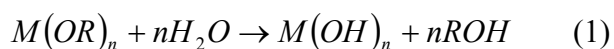
Sól-gél povlaky sú veľmi tenké - na úrovni nanorozmerov. Už takáto hrúbka povlakov zlepšuje mechanickú a chemickú odolnosť textilného materiálu [32].

Metóda sól-gél pri aplikácii na povrchy materiálov je založená na tvorbe anorganickej priestorovej siete prvkov M – O – M' chemickými reakciami v roztokoch pri nízkych teplotách. Priestorová sieť sa tvorí regulovateľným spôsobom a produktom reakcii je amorfná látka. V závislosti od reakčných podmienok pri aplikácii sólu na materiál vedú tieto reakcie buď k tvorbe anorganicko-organických lineárne rozvetvených polymérov, alebo k tvorbe koloidných častíc približne guľového tvaru. Podľa použitého katalyzátora možno vplyvať na tvar a rozmer vytvorených častíc gélu. Ak je katalýza kyslá, vznikne veľké množstvo lineárnych makromolekúl, ak je katalýza zásaditá vytvorí sa guľovité častice. Priebeh reakcií je kontrolovateľný fyzikálno-chemickými prostriedkami (koncentrácia, pH, katalyzátor, teplota) [23,33]. Pri určitom počte a veľkosti polymérnych útvarov resp. koloidných častíc obmedzí sa ich voľný pohyb v kvapaline, nastáva zosietenie príslušných častíc a tým sa zmení sól na gél. Agregácia je dôležitou fázou vzniku gélov, pri ktorej z menších polymérnych jednotiek vznikajú veľké častice. Spájanie častíc sa deje na veľmi rôznej rozmerovej úrovni. Napriek tomu, že agregácia môže byť spôsobená

elektrostatickými silami, v konečnom dôsledku sa jedná o vytvorenie chemickej väzby medzi jednotlivými časticami. Preto téma agregácie je úzko spojená s chemickou podstatou vzniku polymérnej makromolekuly [33].

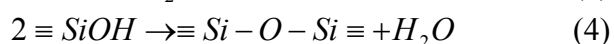
Východiskovou surovinou pri sól-gél metóde najčastejšie bývajú alkoxidy kovov $[M(OR)_n]$ - prekursor (TEOS – tetraetoxysilán, TVOS – vinyltriethoxysilán, PhOS – fenyltriethoxysilán, APTES – (3-aminopropyl)-triethoxysilán) [34].

Alkoxidy kovov podliehajú vo vodnom prostredí hydrolýze a polykondenzácii. Tieto dve reakcie sú z chemického hľadiska v sól-gél procese podstatné, a možno ich napísať nasledovne:



Počas vzniku sólov a gélov prebieha v rámci súčasne prebiehajúcej hydrolýzy a kondenzácie niekoľko paralelných reakcií. Tieto zahŕňajú jednak reakcie medzi východiskovými látkami a produktmi, vzájomné interakcie produktov a interakcie všetkých zúčastnených zložiek s rozpúšťadlami. Z hľadiska možnosti analýzy deja, predstavuje ďalšiu komplikáciu to, že väčšina dejov, prebiehajúcich mimo počiatočných štádií polymerizácie sú z dôvodu prudkého nárastu viskozity reakčnej zmesi nerovnovážne.

Skutočný priebeh hydrolýzy a polykondenzácie nie je taký jednoduchý ako naznačujú predchádzajúce rovnice, pretože pri alkoxidoch troj- a viacmocných kovov sa zväčšuje počet reakčných partnerov. Príkladom môže byť alkoxid $Si(OR)_4$. Ak sa ignoruje ako sú jednotlivé (OR), (OH) a (OSi) skupiny rozmiestnené na kremíkových atómoch v rôznych polymerizačných útvaroch, potrebné sú tri reakcie a tri rýchlostné konštanty na opis kinetiky transformácie funkčných skupín:



S postupom reakcií sa zvyšuje dĺžka a rozvetvenosť oligomérov, zvyšuje sa polymerizačný stupeň častíc. V dôsledku toho hydrolýza a polykondenzácia okrajových $\equiv Si-OR$

a $\equiv Si-OH$ skupín prebieha za neustále sa meniacich podmienok.

Voda je reakčnou zložkou a jej podiel v trojzložkovom systéme alkoxid-alkohol-voda nemôže byť ľubovoľný, ale je daný oblasťou vzájomnej rozpustnosti týchto troch zložiek, to znamená oblasťou tvorby pravých roztokov.

Priebeh reakcií možno ovplyvniť pomerom $H_2O/Si(OR)_4$ a $R(OH)/Si(OR)_4$ a teplotou. Nízky obsah vody ($H_2O/Si(OR)_n \leq 4$), nižšia teplota ($\sim 25^\circ C$) a katalýza kyselinou sú priaznivé pre lineárnu polymerizáciu. Naopak, vysoký obsah vody ($H_2O/Si(OR)_n \gg 4$), katalýza zásadou a vyššia teplota vedú k tvorbe koloidných rozvetvených častíc [1, 33].

Sóly sa aplikujú na povrchy materiálov aj v kombinácii s inými účinnými látkami. Použitím pigmentu TiO_2 v sól-gél metóde sa pri kyslej katalýze zistili farebné zmeny vzoriek, pri zásaditej katalýze bola zmena v jase vzoriek v tom zmysle, že modifikovaný materiál bol jasnejší [26].

Pri sól-gél procese pri určitých podmienkach prebehne gelácia. Gelácia je dej, pri ktorom základné stavebné jednotky v konečnej fáze vytvoria jedinu makromolekulu s objemom limitovaným objemom nádoby. Jedná sa o mimoriadne komplikovaný dej, poskytujúci takmer nekonečné množstvo štruktúrnych variácií tuhej kostry gélov. Vytvárajú sa štruktúry s veľkosťou 1 až 200 nm. Tieto štruktúry však nie je možné opísať ako jednoduché geometrické priestorové útvary. Sú to napríklad vlákna stočené do chumáčov, rozvetvené kríčkovité útvary, guľovité útvary poskladané zo strapcovitých útvarov a pod. [35].

Sól-gél povlaky sa najčastejšie vytvárajú na materiáloch vyťahovaním substrátu z roztoku, odstredivým rozlievaním alebo striekaním. Homogenita povlaku je najlepšia pri metóde vyťahovania. Hrúbka povlaku závisí od koncentrácie roztoku, kvality povrchu substrátu a od rýchlosti vyťahovania. Hrúbka povlaku sa mení s rýchlosťou vyťahovania substrátu [27,33]. Po aplikácii roztoku sa na substráte vytvorí vrstva roztoku, z ktorého prednostne prechádza alkohol. Tým sa zvyšuje aktuálna koncentrácia vody – reakčnej zložky – vo vrstve. Sólová vrstva sa v dôsledku odparovania alkoholu mení na vrstvu gélovú.

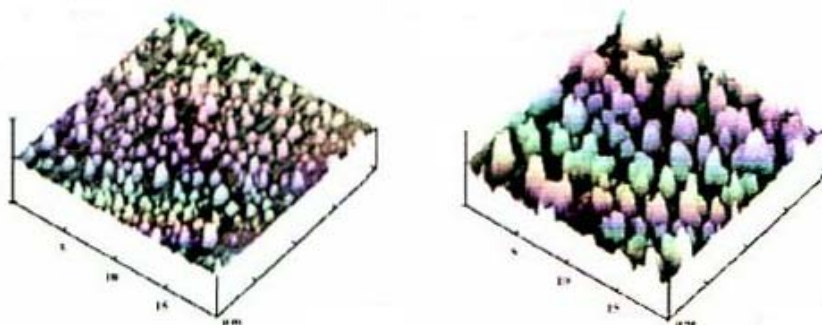
Povrchovou úpravou textilných materiálov anorganicko-organickým nanosólom s obsahom SiO_2 sa vytvárajú na polymérnych povrchoch hybridné anorganicko-organické zlúčeniny. Takéto zlúčeniny vytvárajú transparentné, elastické a pevné povrchy s vlastnosťami s pridanou hodnotou [36-37].

V technologickej praxi sa už bežne používajú tzv. viaczložkové gély, napríklad Al_2O_3 - SiO_2 alebo TiO_2 - SiO_2 gély. Ich využitie je veľmi široké. Ich hlavnou výhodou je možnosť pripraviť látky, ktorých vlastnosti sú kombináciou ich jednotlivých zložiek. Pre prípravu viaczložkových gélov sa používajú dve metódy. Prvá je hydrolýza prekurzorov v jednom kroku, druhá metóda je postupné pridávanie alkoxidov k čiastočne hydrolyzovaným prekurzorom. Výsledný produkt môže byť z hľadiska štruktúry a fyzikálno-chemických vlastností homogénny alebo nehomogénny. Najväčšou skupinou

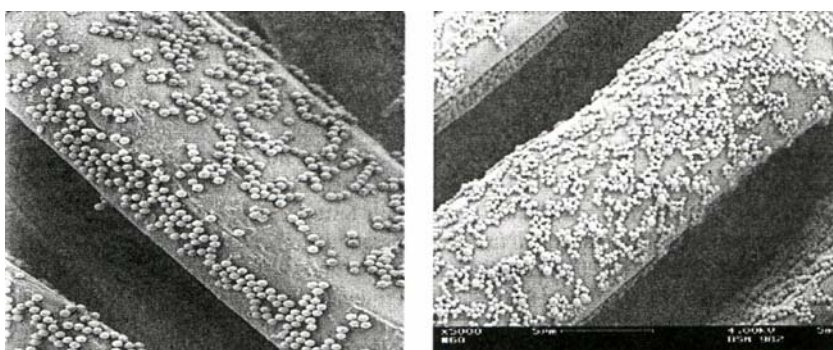
viaczložkových gélov predstavujú dvojzložkové a trojzložkové gély [35].

3. Funkčné vlastnosti

Na hodnotenie zmien štruktúry a funkčných vlastností v povrchových vrstvách vlákňitých materiálov pri ich rôznych povrchových úpravách sa môžu využiť priame a nepriame metódy. K priamym metódam na hodnotenie nanoúprav v povrchových vrstvách patrí mikroskopia atómových síl (AFM), pomocou ktorej sa hodnotia polymérne povrchy v plynných ako aj kvapalných médiách, čo je výhoda oproti vákuovým technikám ako je SEM. Nedostatkom AFM však je, že ak sú nerovnomernosti na povrchu veľmi veľké, je obava, že sa merací hrot následkom veľkých výkyvov zlomí [38]. Na obr. 1 sú zaznamenané nerovnomernosti na úrovni nanorozmerov.



Obr. 1 AFM záznamy rôznej nanoúpravy PET fibríl [38]



Obr. 2 SEM snímky nanočastíc SiO_2 rôznej koncentrácie na PET vlákne, nanesené metódou sól-gél [39]

Funkcionalizácia povrchov sa vyhodnotí meraním povrchových alebo funkčných vlastností, ktoré vplyvom zmien v povrchových vrstvách dosiahli nadhodnotu, alebo sa

zaznamenali nové funkčné vlastnosti. K takýmto funkčným vlastnostiam, ktoré korešpondujú s povrchovými vlastnosťami ako už z vyššie uvedeného textu vyplýva sú

elektrovodivé, magnetické, antimikrobiálne, samočistiace, reflexné, absorpčné, bariérové a iné.

Zmäčavosť sa charakterizuje, ako tendencia kvapaliny rozprestierať sa na povrchu tuhej fázy. Zmäčanie tuhej povrchu je dôsledok silového pôsobenia medzi tuhou a kvapalnou fázou. Ako kritérium zmáčavosti sa používa kontaktný uhol zmáčania θ medzi kvapalnou a tuhou fázou [40].

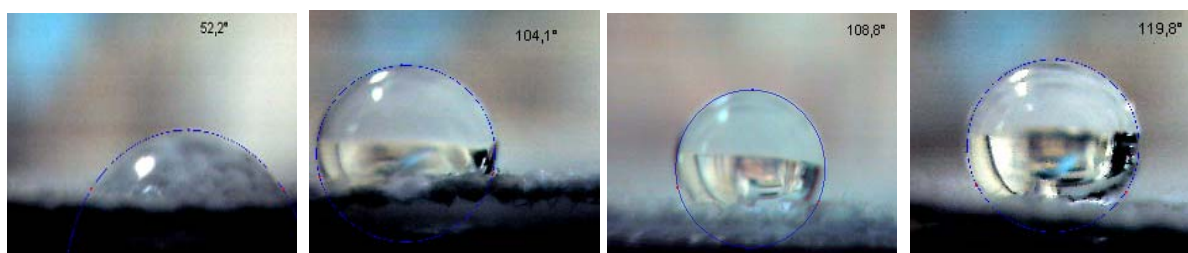
Zmäčavosť povrchov tkanín závisí od mnohých faktorov, sú to najmä makromorfologická štruktúra textilných materiálov, chemické zloženie tkanín, ako aj druh kvapaliny, ktorou sa povrch zmáča. Vplyvom nárastu drsnosti sa hydrofóbny materiál stáva hydrofóbnejším a hydrofilný hydrofilnejším. Pri porovnaní štruktúry povrchov rastlín, ktoré vykazujú extrémnu hydrofobitu s textíliami, možno nájsť prekvapivé súvislosti. Rastliny s vysokým stupňom hydrofobity majú členitý povrch, v ktorom možno identifikovať viac úrovní členitosti – povrch je členitý na nano-, mikro- i makroúrovniach. Rastliny dosiahnu medzné kontaktné uhly s vodou okolo 160° . Na textíliách možno nájsť tiež niekoľko úrovní členitosti (priadze, vlákna, nerovnosti vo vláknach) v rozmeroch až po stovky nanometrov. Na tomto základe je založený odperlovací efekt (hydrofóbna úprava) špeciálnych textílií, kde sa môžu dosiahnuť kontaktné uhly na úrovni 140° [27].

Funkcionalizáciou povrchov sa mení súčasne povrchové napätie tuhých látok. Často sa využíva povrchová úprava na zmenu adhézie povrchu polymérneho materiálu, pričom najviac ovplyvňuje adhezívnu schopnosť polárna zložka povrchového napätia [41].

Kontaktné uhly zmáčania sú relatívne ľahko merateľné a majú vypovedaciu silu o správaní sa polymérneho povrchu. Zaznamenávajú veľkostné zmeny na povrchu s rozlíšením niekoľkých nanometrov. Z meraných kontaktných uhlov na polyméroch možno hodnotiť drsnosť, heterogenitu, ako aj transportné vlastnosti kvapalín a majú vypovedaciu silu o povrchových úpravách [41 - 43].

Všeobecne je povrch kvapalinou zmáčaný pri kontaktnom uhle $\theta < 90^\circ$ a nezmáčaný pri $\theta > 90^\circ$. Z hľadiska zmáčania môžu byť povrchy rozdelené na hydrofilné (zmáčané vodou) a hydrofóbne (nezmáčané vodou). Ďalej je možno povrchy charakterizovať ako vysoko-energetické alebo nízko-energetické na základe toho, či sa kvapalina s relatívne vysokou povrchovou energiou, napr. voda, roztečie na povrchu s nulovým kontaktným uhlom.

Jednou z metód na stanovenie kontaktného uhla zmáčania je moderná metóda See System [44-45].



Obr. 3 See System - kvapka na povrchu textílie

Metóda See System sa zakladá na monitorovaní časového vývoja profilu kvapky testovacej kvapaliny sediacej na povrchu skúšobnej vzorky kamerovým systémom. Veľkosť kontaktného uhla je dôležitá pre objasnenie a ďalšie spracovanie údajov hydrofility, hydrofobity a oleofobity tuhej fázy [46].

Zmäčavosť povrchu textílie je ovplyvnená mnohými faktormi. Pri povrchovej úprave PET tkanín nízkoteplotnou plazmou v atmosfére N_2 a sól-gélovaním sa získali pozoruhodné výsledky. Účinkom plazmy sa zvýšila zmáčavosť povrchov PET tkanín. Vplyvom tetraetoxysilánu sa pozoroval opačný efekt [47-48].

Meranie elektrických vodivostí kompozitov ukázalo, že pri určitej hraničnej koncentrácii grafitového plniva v matrici (tzv. perkolačnej koncentrácii) dôjde k vytvoreniu kontinuálne vodivej siete grafitu v matrici, následkom čoho nastane prudký nárast elektrickej vodivosti materiálu [49].

Charakteristickou podmienkou v prípade elektrovodivých polymérov, podobne ako v prípade nízkomolekulových látok vykazujúcich elektrovodivé vlastnosti, je prítomnosť systému konjugovaných dvojitych väzieb. Z hľadiska štruktúry jednej molekuly polovodivé vlastnosti polyméru závisia predovšetkým od stupňa viazania π -elektrónov, prítomnosti heteroatómov a funkčných skupín vplývajúcich na pohyblivosť elektrónov. Pri štúdiu fyzikálneho stavu polymérov sa najskôr prejavujú medzimolekulové interakcie v závislosti elektrickej vodivosti od stupňa kryštalinity. Štúdium elektrickej rezistivity polyacetylénu s rôznym stupňom kryštalinity vykonali Hatano a Kabara [49]. Zistili, že vysokokryštalický produkt má objemovú rezistivitu $1,4 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{m}$, zatiaľ čo amorfný produkt $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$. Ďalej zistili, že vplyv fyzikálnej štruktúry na elektrické vlastnosti je menší ako vplyv chemickej štruktúry.

Vlastnosti elektrovodivých polymérov ovplyvňujú dva procesy:

1. Tvorba voľných nosičov náboja a ich pohybu pozdĺž makromolekuly
2. Pohyb nosičov náboja medzi makromolekulami v makroskopickom meradle.

Prvý z hore uvedených procesov je ovplyvňovaný chemickou štruktúrou makromolekuly, zatiaľ čo druhý proces je ovplyvňovaný fyzikálnou štruktúrou celého systému a vonkajšími podmienkami. Všeobecne platí, čím je vyššia vlhkosť, tým je nižšia rezistivita. Ďalej bolo zistené, že povrchová rezistivita nezávisí od hrúbky testovaného materiálu [50].

Klasické je použitie prídavku elektrovodivých polymérov na blokovanie náboja elektrostatického poľa. Príkladom môže byť využitie polyanilínu (PANI). Fa Neste Fínsko, ponúka PANI koncentrát [51], prísadu na zamedzenie elektrostatického nabíjania

foliových materiálov. Antistatická úprava môže byť dočasná, keď použité prípravky sa odstránia vypraním vláknitých materiálov napr. polyelektrolyty alebo tenzidy, alebo permanentná. Permanentná antistatická úprava má pre spotrebiteľa význam v prípade čistých syntetických textílií, lebo už 20%-ný podiel prírodných vlákien v zmesi zaisťuje dobrý antistatický účinok [52].

Transport elektrického náboja vláknitých materiálov po povrchu alebo cez objem možno stanoviť metódou na princípe merania prúdu cez objekt pri konštantnom jednosmernom napätí. Takýmto spôsobom sa merá objemová a povrchová rezistivita. Objemová rezistivita je definovaná ako elektrický odpor cez 1 cm hrubú kocku izolačného materiálu. Povrchová rezistivita je definovaná ako elektrická rezistivita na povrchu izolačného materiálu [51].

Skúmaním tvorby náboja elektrostatického poľa pri trení a sledovaní vplyvu času trenia a vzdušnej vlhkosti sa zaoberá Chen a kol. [53]. Z hľadiska označenia nosiča elektrického náboja pri jeho tvorbe je nejasné, či nosičom je elektrón, ióny alebo oboje. Statický náboj sa vytvára na polyméroch, ktoré majú vysoký elektrický odpor pri kontakte s inými povrchmi, alebo pôsobením silného elektrického pola. Je často ťažké potlačiť takéto náboje. Rozvoj výroby a spracovania syntetických vlákien si vyžiadala nutnosť riešenia antistatickej úpravy textílií. Z hľadiska praktického využitia vláknitých materiálov prítomnosť elektrostatického náboja je nežiaduci jav, preto sa vláknité materiály podrobujú povrchovým úpravám, ktorými sa eliminuje [54-55].

Minimalizáciu náboja elektrostatického poľa možno dosiahnuť zmenou funkčnosti polymérnych materiálov povrchovou nanoúpravou elektrovodivými pigmentami [48].

Klasické syntetické vlákna patria z hľadiska elektrickej vodivosti do kategórie nevodičov. Ich elektrický odpor je 10^{12} - $10^{14} \Omega \cdot \text{m}$. Elektrostatický náboj sa môže znížiť, ak sa zníži hodnota elektrického odporu textílie [52]. Známe sú metódy na zvýšenie elektrovodivých vlastností vláknitých materiálov pomocou elektrovodivých aditív do hmoty polymérnej

substancie, alebo iba do povrchových vrstiev [53,56-57]. Už pri nízkom obsahu elektrovodivých pigmentov v povrchových vrstvách do 5% na báze uhlíka sa prejavila vysoká funkčná účinnosť povrchov. Ich povrchová elektrická rezistivita kvalitatívne poklesla a povrchový elektrostatický potenciál sa eliminoval [58].

Vysoká elektrická rezistivita syntetických vlákien má za následok, že tieto materiály priťahujú špinu vo väčšej miere ako prírodné vlákna. Ako prostriedok aplikácie nešpinivej úpravy sa používajú oxidy Al, Ti, Si, ktoré blokujú afinne miesta pre špinu [23,59].

Pri štúdiu tepelnej vodivosti kompozitov sa zistilo, že grafit, ako plnivo podstatne zvyšuje ich tepelnú vodivosť. Kompozity plnené grafitom, ktoré obsahovali menšie častice, s väčším špecifickým povrchom, mali pri porovnateľných koncentráciách plniva vyššie tepelné vodivosti, ako kompozity plnené grafitom, ktoré obsahovali väčšie častice [55].

V rôznych výskumných projektoch boli experimentálne skúmané tepelne-izolačné a tepelne kontaktné vlastnosti rôznych plošných textílií. Bolo zistené, že praktické hodnoty tepelnej absorbtivity suchých textílií sa nachádzajú v rozmedzí 20 až 300 Jm⁻²s^{-1/2}K⁻¹. Vyššie hodnoty tepelnej absorbtivity charakterizujú chladnejší ohmat. Tepelný ohmat testovaných textílií je silne ovplyvnený ich štruktúrou a zložením. Zmeny tepelného ohmatu textílií spôsobuje zmena ich vlhkosti, ale aj rôzne povrchové úpravy. Pretože tepelná absorbtivita je prevažne povrchovou vlastnosťou, jej úroveň môže byť značne ovplyvnená vhodnou povrchovou úpravou [60]. V ostatnom období sa veľká pozornosť venuje bariérovým vlastnostiam textílií voči UV žiareniu. Bariérové vlastnosti textílií voči UV

žiareniu z hľadiska ochrany zdravia je možné definovať ako odolnosť textilných materiálov voči prieniku UV žiarenia na pokožku človeka, čo súvisí s reflexnými alebo absorpčnými vlastnosťami materiálov [61]. Aby mali textílie vhodné bariérové vlastnosti, ktoré sa od nich vyžadujú, je potrebné do nich aplikovať látky zabezpečujúce ochrannú funkciu. Látky sa aplikujú do vlákien ako nanoaditíva alebo nanosom na povrch textílií [62]. Aditíva ktoré zabezpečujú absorpčné resp. reflexné vlastnosti textílie je možné rozdeliť na UV absorbéry a UV rozptylovače. Látky odrážajúce UV žiarenie sú väčšinou anorganické pigmenty ako sú TiO₂, ZnO, BaSO₄ a iné, ktoré majú vysoký index lomu. Optimálna veľkosť častíc aditívovaných látok či do hmoty alebo na povrch je okolo 140 – 180 nm. Takéto aditíva majú vysoký ochranný faktor. S ohľadom na pohlcovanie UV žiarenia je najvhodnejší ZnO, ktorý prakticky neprepúšťa UV lúče s vlnovou dĺžkou od 300 do 370 nm a niečo menej účinný TiO₂. Obe zlúčeniny sú tiež dostatočne odolné proti tepelnému žiareniu [63].

4. Záver

Možnosti funkcionalizácie povrchov vláknitých materiálov sú značné. Pri funkcionalizácii povrchov najmä nanotechnologickými postupmi sa dosahujú povrchové a funkčné vlastnosti s vysokou pridanou hodnotou, alebo nové funkčné vlastnosti. Tie posúvajú vláknité materiály medzi materiály, ktoré majú budúcnosť.

PodĎakovanie: Táto práca vznikla s podporou agentúry VEGA pri MŠ SR, číslo projektu 1/0406/08.

5. Literatúra

- [1] Exnar P.: Metoda sól-gel. TUL Liberec 2006, ISBN 80-7372-063-9
- [2] Sroková I.: Koloristika. TnU Trenčín, FPT Púchov 2004
- [3] <http://www.merck-chemicals.com>
- [4] Šimunková E., Bayerová T.: Pigmenty. Praha 1999, ISSB 80-902668-1-9
- [5] Prášil M.: Potiskování textílií. Skriptum, TUL Liberec 2005
- [6] Hodul P.: Ink Jet Technology for Textile Printing. Vlákna a textil 6 (1), 1999, 47-50

- [7] Prášil M.: Struktura polymérů pro pigmentový tisk. 5. pracovní seminář STRUTEX, TUL Liberec 1998, 312-313
- [8] Meliand Textilberichte 3, 1999, 192-194
- [9] Prášil M., Dang T. L.: Vlákna a textil 3 (2), 1996, 89-91
- [10] Kumbasar E. P. A., Bide M.: Dyes and Pigments 47, 2000, 189-199
- [11] Kokubo T., Matsushita T., Takadama H.: Titania-based bioactive materials. Journal of European Ceramic Society 27, 2007, 1553-1558
- [12] Murárová A., Jambrich M., Zamboj I., Kočíšik S.: Zvýšenie povrchovej aktivity konvenčných technických vlákien. Plasty a kaučuk 31, 1994, 331-334
- [13] Krump H., Hudec I., Laššo M., Days E., Luyt A.S.: Physical – Morphological and Chemical Changes Leading to an Increase in Adhesion between Plasma Treated Polyester Fibres and Rubber Matrix. Appl. Surf. Sci. 252, 2006, 4264-4278
- [14] Gaznar I., Pozniak G., Bryjak M., Frankiewicz A.: Modification of Polysulfone Membranes 2., Plasma Grafting and Plasma Polymerization of Acrylic Acid. Acta Polym. 50, 1999, 317-326
- [15] Poncin-Epaillard F., Brosse J.C., Falher T.: Cold Plasma Treatment: Surface or Bulk Modification of Polymer Films? Macromolecules 30, 1997, 4415-4420
- [16] Oehr C., Mueller M., Elkin B., Hegemann D., Vohrer U.: Plasma grafting – a Method to Obtain Monofunctional Surfaces. Surf. Coat. Technol. 116-119, 1999, 25-35
- [17] Chen-Yang Y., Liao J.D., Huang J., Chang W.T.: Surface Modifications of Expanded Poly(tetra – flourethylene) Sheets Asessed by CO₂ Antenna Coupling Plasma. Macromolecules 33, 2000, 38-43
- [18] Jaššo M., Krump H., Hudec I., Sťahel P., Kováčik D., Šíra M.: Coating of PET Cords at Atmospheric Pressure Plasma Discharge in the Presence of Butadiene/nitrogen Gas Mixtures, Surface and Coating Technology 201, 2006, 57-62
- [19] Novák I., Florián Š.: Vplyv prísad na povrchové vlastnosti plazmaticky upraveného polyetylénu. Chemické listy 97, 2003, 714
- [20] Cheng Ch., Liye Z., Zhan R-J.: Surface Modification of Polymer Fibre by the Atmospheric Pressure Cold Plasma Jet. Surface and Coating Technology 200, 2006, 6659-6665
- [21] Murárová A., Podobeková S., Jakubíková Z., Rusnák A.: The wetting ability of polyester and polypropylene textile materials modified by pigments on their surfaces. Vlákna a textil 13 (1-2), 2006, 23-28
- [22] Lasocare: Laser gel, reklamný materiál, fi Medistellar, Švajčiarsko
- [23] Sfiligoj Smole M., Stanke K., Bele M., Jamnik J., Hribernik S., Veronovski N., Stana Kleinschek K., Ribitsch V.: Nanocoating for textiles. 3rd International Textlie, Clothing and Design Conference, Dubrovnik, Croatia 2006
- [24] Yang W. T., Ranby B.: Photoinitiation Performance of Someketones in the LDPE-Acrylic Acid Surface Photografting System. Eur. Polym. J. 35 (8), 1999, 1557-1568
- [25] Foerch R., N.S., Hunter D.H.: McIntyre Modification of Polymer Surfaces by Two-step Plasma Sensitized reactions. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 28, 1990, 803-809
- [26] Krichevskij G.E.: In.: International Conference „Fibrous Materials XXI. Century“, St. Petersburg, Russia, May 23-25, 2005
- [27] Textor T., Bahnert T., Schollmeyer E.: Technische Textilien 2, 2004, 85-87
- [28] Bučašenko A.L.: Uspechy chemii 5, 2003, 419-437
- [29] Stegmaier T.: In.: International Conference „Fibrous Materials XXI. Century“, St. Petersburg, Russia, May 23-25, 2005
- [30] Schollmeyer E. and other authors: Coating Textiles with Inorganic-Organic Hybrid Polymers. In.: International Conference „Fibrous Materials XXI. Century“, St. Petersburg, Russia, May 23-25, 2005
- [31] Amberg-Schwab S., Weber V.: In: 41. Internationale Chemiefasertagung, Dornbirn, Austria, 2002
- [32] Kričevskij G.E.: Chimičeskaja tehnologija tekstil'nyh materialov 3, Moskva, 2001
- [33] Wiener J., Exnar P.: Technologie sól-gel. TUL Liberec 2006

- [34]Mätin J., Kunich P., et al: Applizierung von Nanopartikeln auf Textilien. Technische Textilien 2, 2007, 153-155
- [35]Amberg-Schwab S., Hoffmann M., Bader H.: Kunststoffe 86, 1996, 600-664
- [36]Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J.: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244, 2006, 160-167
- [37]Siegel J., Kotal V., Slepíčka P., Švorčík V.: Příprava tenkých kovových vrstev na polymérech. Chemické listy 100, 2006, 642
- [38]Šoltýs J.: Výskum povrchov metódou atómovej silovej mikroskopie. Polovodiče 1, 2005, 1-12
- [39]Hund R.-D.: REM- Aufnahmen applizierter Nanopartikel, 2006
- [40]Blažej A. a kol.: Tenzidy, ALFA, Bratislava 1977, 244 - 246
- [41]Pociūtė – Adomavičienė M., Schwarz A., Stanys S.: Wetting Behaviour of an Inclined Fibre. Fibres & Textiles in Eastern Europe 57 (3), 2006, 91-96
- [42]Andrade J.D., Smith L.M., Gregonis D.E.: The Contact Angle and Interface Energetics. Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymer 1, New York, Plenum Press, 1985, 249-292
- [43]Tretinnikov O.N., Ikada Y.: Dynamic Wetting and Contact Angle Hysteresis of Polymer Surface Studied with the Modified Wilhelmy Balance Method Langmuir 10, 1994, 1606-1614
- [44]www.seesystems.wz.cz: Surface Energy Evaluation Systems (See System)
- [45]Buršíková V., Šťáhel P., Navrátil Z., Buršík J., Janča J.: Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement. Masaryk University, Brno 2004
- [46]Odvárka J., Dembický J., Wiener J., Kovačič V.: Water-repellent Finishing of Textiles, Characteristics of Interfaces and Mechanical Parameters. Vlákna a textil 9 (2), 2002, 58-69
- [47]Murárová A., Podobeková S., Rusnák A.: Modification of Polyester Textile Surfaces by Polymer Sol-gel and their Wetting Ability, Conference STRUTEX, TU Liberec, 2006, 289-292
- [48]Murárová A., Podobeková S., Murárová Z.: Structuralisation and Functionalization of Fibre Material Surfaces, Fibres & Textiles in Eastern Europe 15 (5-6), 2007, 64-65
- [49]Kambara S., Hatano M., Sera N., Shimamura K.: J. Polym. Sci. B5, 1967, 233
- [50]Lim H., Lee Y., Han S., Kim Y., Cho J., Kim K.: Reduction in Surface Resistivity of Polymers by Plasma Source Ion Implantation. Surface and Coating Technology 160, 2002, 158-164
- [51]Keythley Instruments: Volume and Surface resistivity Measurements of Insulating Materials Using the Model 6517 A Electrometer/ High Resistance Meter, No.314, Manual
- [52]Paštrnák R.: Finální úpravy. Skriptum, TU Liberec, 2006, 92-103
- [53]Chen Q., Chen W., Qian J., Zhang X., Chen Z.: The Research on Triboelectric Beneficiation of Ultrafine coal. Proc. Annu. Int. Pittsburgh, Coal Conf, 1999, 38-41
- [54]Uyama Y., Kato K., Ikada Y.: Surface Modification of Polymers by Grafting. Adv. Sci. 137, 1998, 1-39
- [55]Uyama Y., Ikada Y.: Lubrication Polymer Surfaces. Lancaster, Technologic Press, 1994
- [56]Kodama J., Foerch R., McIntyre NS, Castle GSP: Effect of Plasma Treatment on the Triboelectric Properties of Polymer Powders. J. Appl. Phys., 74 (6), 1993, 26-33
- [57]Grob M.C., Eisermann D.: Permanent Antistatics: New Developments for Polyolefin Applications. Polyolefins XI. Int. Conf., 1999, 743-750
- [58]Podobeková S., Murárová A., Rusnák A., Ďurman V., Ryba J.: The Functionalization of Fibre Materials Surfaces Focused on Electrical Properties. Chemické listy 101 (S), 2007, 61
- [59]Joanna Alvarez B.L.-S: Examination of the Absorption Properties of Various Fibres in Relation to UV Radiation. AUTEX Research Journal 3 (2), 2003, 82
- [60]Hess A.: Vybrané kapitoly s fyziologie odívání. Vysokoškolské učební texty, Technická Univerzita Liberec, 2004
- [61]Jin M., Zhang X., Emeline A.V., Numata T., Murakami T., Fujishima A.: Surface Modification of Natural Rubber by TiO₂ Film. Surface and Coatings Technology 202, 2008, 1364-1370

- [62]Murárová Z., Murárová A.: Súčasná možnosti fotoprotekcie. In: Kniha abstraktov. II. kongres slovenských a českých dermatovenerológov s medzinárodnou účasťou, Bratislava, 15.-17.6.2006, ISBN 80-969418-3-6
- [63]Lizák P.: Technické textílie, Nadácia pre rozvoj textilného a vysokoškolského vzdelávania, Ružomberok, 2002, 244 – 245

Received: May 2008

Surface functionalization of fibre materials

Preklad abstraktu:

Funkcionalizácia povrchov vláknitých materiálov

The paper deals with the current trends in surface modifications of fibre materials focusing on functional properties. We focused mainly on technological processes such as pigment modification, sol-gel method, plasma and laser modification and functional properties such as surface wettability, electrical conductivity, barrier properties and many more.

MODIFIKOVANÉ METALOCÉNOVÉ POLYMÉRY

Krištofič M., Ryba J., Vassová I.

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika, E-mail: michal.kristofic@stuba.sk

1. Kopolyméry metalocénov

Súhrnná publikácia [1] dokumentuje nedávne pokroky vo funkcionalizácii polyolefínov, i očkovaných a blokových, s funkčnými bočnými a koncovými skupinami získaných katalytickou syntézou s použitím prechodných kovov a vyznačujúcich sa štruktúrne dobre definovanou výstavbou reťazca.

Kopolyméry propylénu a 1,9-dekadiénu získané použitím pripravených metalocénov a s binárnym metalocénovým katalyzátorom. Skúmané katalyzátory boli: syndiošpecifický

difenylmetyl(cyklopentadienyl)(9-fluorenyl) zirkonium dichloride (A) a izošpecifický rac-dimetylsylilbis(4-terc-butyl-2-metyl-cyklopentadienyl) zirkonium dichloride (B).

Kopolymérna štruktúra, v ktorej sa striedali izotaktické a syndiotaktické segmenty bola získaná keď sa kopolymerizácia začala s katalyzátorom B pri 80°C, potom nasledovalo pridanie katalyzátora A a okamžité zníženie teploty polymerizácie na 40°C po 15 min polymerizácie. Kopolymér funguje ako kompatibilizátor v zmesi syndiotaktického a izotaktického PP [1].

Izoprén (2-metyl-1,3-butadién) bol použitý ako komonomér pri polymerizácii propylénu v prítomnosti metalocénového katalyzátora v snahe pripraviť izotaktický PP s bočnými nenasýtenými reťazcami. Zavedením izoprénu sa v kopolymerizačnej zmesi propylén-izoprén + vysoko izošpecifický metalocénový komplex rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/MAO

vytvorili stabilné π -alyl zirkónové štruktúry, ale katalytická účinnosť a reakcia sa obnovili zavedením vodíka do zmesi, ktorý spôsobil rozpad týchto štruktúr. Vytvorené Zr-H formy boli schopné aktivovať sprievočné vinylidénom

zakončené polymérne reťazce a zabezpečiť novú iniciáciu. Uvoľnenie reťazca, ktoré nasleduje po in situ zavedení vodíka nebolo sprevádzané ukončením reťazca. Popri miernom výskyte kopolymerizácie včlenením izoprénu formou 1,2- reakcia vedie k príprave iPP obsahujúceho vedľajšie vinylidénové skupiny [3].

Zmeny konformácií a kryštalickej štruktúry izotaktického mPP obsahujúceho dlhé bočné reťazce asymetrického diénového komonoméru (LCBiPP) boli sledované pomocou DSC, WAXS a FT-IR. Dokázalo sa, že konformačné usporiadania špirálových segmentov tohoto kopolyméru vykazujú veľké zmeny pri rôznych teplotách kryštalizácie. Pri nízkych kryštalizačných teplotách (100-130°C) intenzity pásov všetkých pravidelných špirálových konformácií LCBiPP stúpali s rastúcou teplotou kryštalizácie a pásy pravidelnej špirálovej konformácie s viacerými monomérnymi jednotkami rástli rýchlejšie ako pásy s menším počtom monomérnych jednotiek. Pri vyšších teplotách kryštalizácie (130-150°C) intenzity pásov všetkých pravidelných špirálových konformácií LCBiPP klesali s rastúcou teplotou kryštalizácie a pásy pravidelnej špirálovej konformácie s viacerými monomérnymi jednotkami klesali rýchlejšie ako pásy s menším počtom monomérnych jednotiek. Merania DSC a WAXS ukázali, že LCBiPP kryštalizuje z taveniny ako zmes α - a γ -kryštalických foriem. Obsah γ -kryštalickej formy stúpa s rastúcou teplotou kryštalizácie a dosahuje maximum pri 130 °C a potom klesá s rastúcou teplotou. Kryštalizácia γ -kryštalickej formy je favorizovaná prítomnosťou LCB štruktúr [4].

Štúdium vplyvu prítomnosti komonomérnych jednotiek etylénu na polymorfné chovanie sa syndiotaktického kopolyméru polypropylénu

(sPP) a na štrukturálne prechody počas dĺženia je doložené v literatúre [5]. Kopolymér sPP s obsahom 2-18 mol. % etylénu bol získaný syntézou v prítomnosti mono centrálného symetrického syndiošpecifického metalocénového katalyzátora. Kopolyméry s obsahom 2-7 mol. % etylénu vykazujú pri kryštalizácii z taveniny kryštály špirálovej formy I a menia na trans-planárne formy II pri dĺžení na vysoký deformačný stupeň. Forma III sa čiastočne mení na špirálovú formu pri uvoľnení napätia, ako to prebieha aj u sPP. Vzorky s obsahom 8-10 mol. % kryštalizujú z taveniny ako zmes špirálovej formy I a II, pričom obe sa pri dĺžení na nízke deformačné stupne (menej ako 300 %) transformujú na trans-planárne mezomorfné formy a tie sa transformujú na trans-planárne formy III ďalším dĺžením na vyšší deformačný stupeň (väčší ako 500 %). Uvoľnením napätia sa tieto formy III transformujú naspäť skôr na mezomorfnú ako špirálovú formu. Neorientované vzorky kopolymérov obsahujúce 13-18 mol. % etylénu kryštalizujú v špirálovej forme II, ktorá sa dĺžením mení na trans-planárnu mezomorfnú formu a po uvoľnení napätia táto forma ostáva stabilná a nepozorujú sa polymorfne zmeny. Prítomnosť etylénových komonomérnych jednotiek stabilizuje trans-planárnu formu v kopolymérnych vláknach. Dôkazom toho je, že pri vysokom obsahu etylénu nedochádza k zmene trans-planárnej a mezomorfnej formy na špirálovú pri temperovaní vlákien, dĺžených na vysoké deformačné stupne.

Zirkonium/metylaluminoxan katalyzátory premostené pentalénom sú popísané [6] a vhodné pre kopolymerizáciu etylénu a propylénu s norbornénom, pričom sa vyznačujú vysokou termostabilitou až do teploty polymerizácie 105°C [6].

Viacero kopolymérov propylénu a α -olefinov (1-hexén, 1-oktén a 1-oktadecén) a zodpovedajúci homopolymér PP boli syntetizované používajúc syndiotaktické metalocénové katalyzátory [7]. Bol pozorovaný značný pokles kryštalinity so stúpajúcim obsahom komonoméru. Pri jeho dostatočne vysokom obsahu bol získaný úplne amorfný polymér. Štrukturálne zmeny drasticky ovplyvňujú viskoelastické a mechanické

chovanie týchto kopolymérov. V závislosti od zloženia a dĺžky molekuly komonoméru bolo možné pozorovať tri alebo štyri relaxačné procesy. Existencia relaxácie odpovedajúca kryštalickým oblastiam sa predpokladá v dôsledku zmien charakteristík kryštalitov. Tiež bolo pozorované zníženie tuhosti a mikrotvrdosti a prechod krehkosť – ohybnosť pri izbovej teplote v závislosti od zloženia.

Je tiež možná kopolymerizácia propylénu a 10-undecén-1-ol s použitím metalocénového katalyzátora aktivovaného metylaluminoxanom (MAO) a triizobutylalumiňom (TIBA), pričom koncentrácia MAO, pomer MAO/komonómér a tlak ovplyvňujú polymerizačnú aktivitu a výťažok reakcie. Zmenou pomeru MAO/TIBA v kokatalyzačnom systéme je možné zvýšiť polymerizačnú aktivitu a dosiahnuť dobrý kompromis medzi vysokým obsahom funkčných skupín, polymerizačnou aktivitou a molovou hmotnosťou [8].

Účinný spôsob syntézy amfifilného diblokového kopolyméru obsahujúceho bloky ϵ -kaprolaktónu a bloky polyolefinu (ako polyetylén, syndiotaktický polystyrén a izotaktický polypropylén) je popísaný v literatúre [9]. Je popísaná dvojstupňová reakcia zahrňujúca kombináciu katalytického systému metalocén/metylaluminoxán a rôznych prenášačov i následná aniónová, cyklus otvárajúca polymerizácia ϵ -kaprolaktónu. Molekulová štruktúra (vzhľadom na zloženie), molová hmotnosť, distribúcia molovej hmotnosti pripravených diblokových kopolymérov je dobre kontrolovateľná týmto definovaným reakčným mechanizmom. Výsledky SEM analýzy ukazujú na podstatne zlepšenú znášanlivosť polyolefinových a polykarbonátových zmesí, keď sa tieto amfifilné diblokové kopolyméry použijú ako kompatibilizátory.

Kopolymér propylén (A)/10-undecén-1-ol (B) s obsahom 0.1 – 0.9 mol. % (0.5 – 3.6 % hm.) komonoméru B bol syntetizovaný použitím katalyzátora dimetylsilanylbis(2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)zirkónium dichloridu a kokatalyzátora MAO alebo MAO+TIBA. [10]. Pri použití MAO+TIBA bola znížená deaktivácia katalyzátora a reaktivita komonoméru B.

Zároveň bola stabilizovaná molová hmotnosť, ale bola jemne znížená. Zlepšené adhézne vlastnosti kopolyméru v porovnaní s homopolymérom boli dokumentované T-peel testom, kontaktným uhlom a testom natierateľnosti. Povrch zmesi, ktorá obsahovala malé množstvo hydroxylových skupín vykazovala zlepšené adhézne vlastnosti.

Propylén (PP) bol kopolymerizovaný s 7-metyl-1,6-oktadiénom (I), 1,9-dekadiénom (II) a α -olefinmi použitím katalytického systému dimetylsilanylbis (2-metyl-4-fenyl-1-indenyl)zirkónium dichlorid na metylaluminosiloxanom modifikovanom kremíku ako aktivátorom katalyzátora [11]. Obsah komonomérov bol 1.5 mol. % a menej. V prípade použitia I ako komonoméru nevznikli dlhé bočné reťazce a molová hmotnosť bola veľmi nízka. Pridanie malého množstva II spôsobilo, že kopolymér mal veľmi vysokú molovú hmotnosť a širokú distribúciu molovej hmotnosti. Zmenené reologické chovanie kopolyméru, najmä zvýšenie Arrheniovej aktivačnej energie toku poukazuje na dlhé bočné reťazce tohoto kopolyméru.

Vinylidénové štruktúry v polypropyléne získanom pomocou metalocénových katalyzátorov $\text{En(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I) a $\text{iPr(Cp)(Flu)ZrCl}_2$ (II) boli študované využitím ^1H NMR. Vinylidénové skupiny pripojené na konci reťazca boli jasne odlišiteľné od iných vnútroreťazcových vinylidénových skupín použitím 1,2-dichlórbenzénu ako rozpúšťadla. Polypropylén získaný s katalyzátorom II obsahoval veľa vnútroreťazcových vinylidénových skupín [12]. Štruktúra a tvorba morfológie počas deformácie metalocénových kopolymérov etylén-propylén s prevládajúcim obsahom propylénu (C3 M-EP) a ich zmesi s izotaktickým polypropylénom (M-iPP) boli skúmané malouhlovou a širokouhlovou röntgenovou difrakciou (RTG), DSC a pevnostným testom pri vysokej teplote [13]. Výsledky RTG analýzy poukazujú na to, že štruktúra a morfológia zmesi M-iPP/C3 M-EP je riadená M-iPP zložkou. Počas dĺženia pri izbovej teplote aj M-iPP aj polymérne zmesi vykazujú tú istú premenu z α -kryštalickej formy na mezofázu. Počas deformácie nedochádza k zmene α - formy C3

M-EP kopolyméru, čo poukazuje na to, že vplyv lokálnych napätí na kryštalické oblasti v čistom kopolymére bol veľmi malý na to, aby indukoval fázový prechod. Hoci DSC výsledky ukazujú, že zmesi sú nemiešateľné mechanické vlastnosti zmesi pri vysokej teplote (70 °C) ukazujú, že zložky spĺňajú konvenčné pravidlá miešania.

Viaceré metalocénové katalyzátory s centrálnym atómom Zr alebo Hf a kokatalyzátorom organoboránom v spojení s trialkylalumiíniom umožňujú prípravu blokového kopolyméru ataktický polypropylén-(etylén-co-propylén) pri nízkych teplotách pridaním etylénu počas živej polymerizácie propylénu. Pridanie etylénu spôsobí, že molová hmotnosť M_n dosiahne vyššie hodnoty ako pri porovnateľnom homopolypropyléne, pričom sa dodrží úzka distribúcia molových hmotností. Pomocou TEM bola v zmesi iPP/PP-blokEP pozorovaná morfológia izolovanej mikrofázy rozmerov asi 50 – 100 nm [14].

Kryštalizácia lineárneho polyetylénu a jeho kopolymérov s okténom bola sledovaná konvenčnou izotermálnou vysokoteplotnou mikroskopiou a metódou rýchleho chladenia (Ding-Spruiell). Pri štúdiu rýchleho chladenia polymér dáva vlastné pseudo-izotermálne kryštalizačné teploty (v súlade s Ding-Spruiell pre iné systémy) a dovoľuje vykonať experimenty izotermicky pri nízkych teplotách – až 90 °C. Pri konvenčnej kryštalizácii bolo ukázané, že rýchlosť rastu sférolitov sa mení s obsahom okténu v kopolymére a s molovou hmotnosťou polyméru. Výsledky ďalej ukazujú na veľké narušenie súčasných teórií o kryštalizácii polymérov v tom, že zanedbávajú rovnováhu zahŕňajúcu vzťah medzi rýchlosťou kryštalizácie, hrúbkou lamely, povrchovou voľnou energiou a superchladením v kopolyméroch, pri doteraz neznámych procesoch a pravidlách. Zdá sa, že stupeň neusporiadanosti klastrov silno závisí od superchladenia procesu, dovoľujúce začlenenie hexylových skupín do medziproduktu. Následné usporiadanie klastra dáva konečné usporiadanie kryštálu a vytesnenie hexylových skupín a iných nečistôt. Rýchlosť tvorby

klastrov sa zdá byť kontrolujúcim krokom v tvorbe sekundárnych zárodkov [15].

2. Zmesi a kompozity metalocénových polymérov a kopolymérov

Zmesi metalocénového nízko-hustotného polyetylénu (mLLDPE) a štatistického polypropylénového kopolyméru (PP) s tromi rôznymi hmotnostnými pomermi 10/90, 30/70 a 50/50 % hm. boli pripravené na dvojzávitovkovom extrúderi. Pomocou DSC a polarizačného mikroskopu boli sledované kinetika kryštalizácie a rast kryštalitov polymérov a ich zmesí. Teploty boli dostatočne vysoké na to, aby kryštalizoval len PP. Rovnovážna teplota tavenia a voľná energia PP lamely klesali so stúpajúcim obsahom mLLDPE v zmesi naznačujúc, že zložky sú obmedzene znášateľné, čo je v zhode s negatívnou hodnotou interakčného parametra [16].

Poly(trimetylén)tereftalát (PTT) a metalocénový iPP (MIPP) boli pretavené na dvojzávitovkovom extrúdere (v pomeroch 75/25, 50/50 a 25/75 % hm.) a boli pripravené zmesné vlákna. Chovanie sa zmesných tavenín vykazuje zápornú odchýlku od newtonského chovania a zmes 50/50 má minimálnu hodnotu viskozity taveniny. DSC merania ukázali, že zložky tvoria nemiešateľný a neznášateľný systém s viditeľne dispergovanou fázovou štruktúrou. Pevnosť vlákien najprv klesá potom stúpa s rastom obsahu MIPP. Kryštalinita a hustota konjugovaných vlákien bola lineárne závislá na zmesnom pomere. Pórovitá štruktúra bola potvrdená po odstránení buď PTT alebo MIPP a PTT mikrovlákná boli takýmto spôsobom pripravené [17].

Chlórovaným polypropylénom (CPO s obsahom 20 % hm. chlóru) bola povrstvená zmes vysoko kryštalického izotaktického Ziegler-Nattovského PP (iPP) a kryštalického metalocénového kopolyméru etylén-butén (EB9 s obsahom 9 % hm. buténu). Pevnosť pri roztrhnutí stúpala so stúpajúcim obsahom CPO v zmesi iPP+EB9. Napr. v zmesi obsahujúcej 25 % hm. EB9 (označenej TPO₂₅) sa povrchová vrstva skladá z vlákien EB9 zachytených

v transkryštalickej matici iPP s kryštalickými lamelami rozvíjajúcimi sa z matrice cez EB9 domény. Pomocou konfokálnej fluorescenčnej mikroskopie a zo SEM obrázkov vzoriek iPP/CPO/iPP bolo zistené, že trhlinka sa objaví blízko fázového rozhrania medzi CPO a iPP substrátom a počas lomu si vrstva CPO zachováva svoju pôvodnú hrúbku. Pre sendvičové vzorky TPO/CPO/TPO boli povrchy trhlín oveľa drsnejšie ako tie pre iPP/CPO/iPP. Dôležitá je pevná adhézia medzi CPO a TPO₂₅. Tento systém má využitie všade, kde sa používajú pri príprave sendvičových systémov aromatické uhlíkovodíky a v budúcnosti majú byť obmedzené či zakázané napr. automobilový priemysel [18].

Vplyv mikroštruktúry na adhéziu kopolymérov etylénu ku polypropylénu bol študovaný používajúc koextrudované mikrovrstvy [19]. Stanovila sa adhézia hodnotou delaminačnej húževnatosti G pomocou T-peel testu a medzivrstvová morfológia bola použitím AFC. Dobrá adhézia k PP bola dosiahnutá pomocou homogénneho metalocénového kopolyméru (mPE) hustoty 900 kg. m⁻³ a menej. V protiklade s tým heterogénny Ziegler-Natta kopolymér (ZNPE) hustoty 925 kg. m⁻³ vykazoval slabú adhéziu k PP v dôsledku amorfnej vrstvy na medzifázovom rozhraní a nízkej molovej hmotnosti vysoko rozvetvenej frakcie, ktorá bránila účinnej interakcii reťazcov ZNPE s PP. Zmiešanie mPE s ZNPE odstránilo amorfnú vrstvu na medzifázovom rozhraní a vyústilo do epitaxiálnej kryštalizácie objemných ZNPE reťazcov s určitým zvýšením hodnoty G. Zvýšenie množstva mPE v zmesi nad množstvo potrebné pre úplné „rozpustenie“ medzifázového rozhrania ZNPE vyústilo do takmer lineárneho rastu hodnoty G. Fázová separácia mPE a ZNPE počas kryštalizácie vytvára medzifázu s oblasťami epitaxiálne kryštalizovanými objemnými ZNPE reťazcami a ďalšie oblasti zauzlenia mPE reťazcov. Tieto zauzlenia zabezpečujú oveľa lepšiu adhéziu ako to umožňujú epitaxiálne skryštalizované lamely.

Reológia, morfológia, termické a mechanické vlastnosti zmesí obsahujúcich nízkomolekulový polypropylén (PP) a metalocénové kopolyméry

etylén- α -olefín (ECs) boli študované [20]. Zhodnotenie termo-reologických vlastností zmesí ukázalo, že sú nemiešateľné ako v pevnom tak i v roztavenom stave, v celom rozsahu 0 – 100 % hm. Reologické vlastnosti boli korelované s morfológiou zmesí (použitím emulzného modelu podľa Palierne-ho) a nízke hodnoty medzifázového napätia potvrdili vynikajúcu znášanlivosť medzi fázami. Pridanie ECs do PP prinieslo podstatné zlepšenie ohybnosti. Zmena plastických na elastické vlastnosti súvisí s inverziou fáz. ECs na základe buténu sa ukázala ako najvhodnejšia z hľadiska nárazových vlastností. Jemná morfológia so submikrónovými rozmermi dispergovanej fázy sa vytvorila po extrúzii zmesí.

Štruktúra vyfukovaných filmov zo zmesí polyetylénu a až 30 % hm. polypropylénu (PP) bola skúmaná použitím AFM a WAXS, pričom boli použité dva typy polyetylénu s rovnakou hustotou: konvenčný Ziegler-Natta lineárny nízko hustotný (ZNPE) a zmes ZNPE a metalocénového lineárneho nízko hustotného (ZN/mPE). Vo filmoch zo zmesí bol PP dobre dispergovaný v matrici polyetylénu vo forme predĺžených útvarov, v ktorých kryštalizoval ako rovinné, riadkové kryštalické štruktúry s dlhou osou lamely kolmou na smer vytlačania, dávajúc tak základ pre epitaxiálne skryštalizované PE lamely. Zmiešanie s PP zvýšilo modul pevnosti a pevnosť polyetylénového filmu bez podstatného ovplyvnenia hraničnej ťažnosti [21].

Metalocénový kopolymér etylén-1-oktén EOC (obsah 25 % hm. 1-okténu) polypropylén boli zmiešané jednošnekovým extrúderom. Hmotnostný obsah EOC bol v rozsahu 1 – 30 % hm.. Hodnoty viskozity zmesí určené experimentálne boli podobné hodnotám vypočítaným pri použití logaritmického aditívneho princípu, ktorý popísal Ferry. Tieto výsledky spolu s pozorovaniami SEM a dynamickej termickej analýzy ukázali, že PP a EOC sú čiastočne miešateľné v zmesiach obsahujúcich maximálne 10 % hm. EOC. Modul pevnosti, pevnosť pri pretrhnutí a modul šmyku zmesí klesali v porovnaní čistým PP so stúpajúcim obsahom EOC do 30 hm. %.

Zníženie mechanických vlastností bolo sprevádzané rastom ťažnosti pri pretrhnutí z hodnoty 40 % pre čistý PP do 140 % pre zmesi s 15 % hm.EOC a znížením na 65 % pri zmesi s % hm.EOC v zmesi [22].

Reologický model závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti podľa Crossa bol použitý pre štúdium zmesí: metalocénový kopolymér etylén/oktén (EOC) + PP a EPDM + PP. Tokové vlastnosti čistých polymérov a zmesí boli stanovené pri teplote 220 ° C na reometri kužeľ – plocha pri uhlovej frekvencii v rozsahu 0.01 – 100 rad/s. Vyššie hodnoty šmykovej rýchlosti boli získané na kapilárnom viskozimetri. Výsledky meraní ukazujú, že Crossov model možno použiť na popis reológie čistého EOC a zmesi EOC/PP, ale nie pre čistý EPDM a zmes EPDM/PP [23].

Z predchádzajúceho štúdia vyplynul výskum reologického chovania a mechanických vlastností polymérnych zmesí rôznych typov kopolymérov etylén/oktén (EOC) + PP. Oscilačné tokové vlastnosti čistých EOC, PP a zmesí boli analyzované pomocou Rheometrics Dynamic Stress Rheometer SR 200 a výsledky ukazujú, že systémy s rôznymi typmi dávajú rozmanité reologické a mechanické vlastnosti. Takéto chovanie je pravdepodobne vo vzťahu k odlišnostiam v molovej hmotnosti a obsahu dlhých bočných reťazcov v kopolyméroch [24].

Príprava izotaktických polypropylénových nanokompozitov plnených surovými, prečistenými a oxidovanými viacstenovými C-nanotrubičkami (MWCNT) bola zakončená polymerizáciou propylénu in situ s metalocénovým katalyzátorom metylaluminoxan (MAO). Dobrá medzifázová adhézia medzi matricou a plnivom je zásadná pre úspešnú prípravu nanokompozitu a preto bol použitý in situ proces, ktorý dáva sľubný prístup pre zvýšenie adhézie matrice. Tento postup využíva kovalentné väzby kokatalyzátora na povrchu oxidovaných MWCNT trubičiek [25].

Izotaktický polypropylén s vysokou molovou hmotnosťou bol syntetizovaný pomocou metalocénového katalyzátora a s funkcionalizovanými koncovými skupinami Cl, OH a NH₂. Pri príprave kompozitov má takto pripravený iPP

značnú výhodu pred inými funkcionalizovanými PP obsahujúcimi bočné funkčné skupiny alebo funkčné bloky a to aj pri nízkej koncentrácii koncových funkčných skupín. Koncové skupiny $-OH$ a $-NH_3^+$ katióny s dobrou pohyblivosťou a reaktivitou, účinné vodíkové mostíky a ionovýmeny katiónov (Li^+ , Na^+ , atď) ukotvujú PP reťazce medzi galériami ílu (nanoaditíva). Na druhej strane zvyšok vysokomolekulového PP spôsobí exfoliaciu ílových vrstiev [26].

Morfológia a mechanické vlastnosti kompozitov polypropylén/elastomér/ SiO_2 s použitím komerčného polypropylénu a polyetylénu obsahujúceho maleinanhydridové funkčné skupiny boli skúmané s cieľom regulovať ich mikroštruktúru a v konečnom

dôsledku i mechanické vlastnosti. Porovnania boli vykonané s povrchovo upraveným SiO_2 a kopolymérom funkcionalizovaným hydroxylom pripraveným s metallocénovým katalyzátorom. Štúdium morfológie, termická analýza a mechanické merania boli použité pre sledovanie vplyvu polymérnych kompatibilizérov. Podstatné zlepšenie rázovej pevnosti bolo zistené správnym nastavením mikroštruktúry kompozitu polypropylén/elastomér/ SiO_2 . Zavedením PP-g-MAH ako kompatibilizátora bola súčasne zlepšená tuhosť i rázová pevnosť [27].

Pod'akovanie: Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0226-06

3. Literatúra

- [1] Dong J.-Y., Hu Y.: Design and synthesis of structurally well defined functional polyolefins via transitio metal-mediated olefin polymerization chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 250 (1-2), 2006, 47-65
- [2] Tynys A., Eilertsen J. L., Seppälä J. V. and Rytter E.: Copolymerization of 1,9-decadiene and propylene with binary and isolated metallocene systems. *Polymer* 48 (10), 2007, 2793-2805
- [3] Niu H., Dong J.-Y.: Is isoprene capable of being a comonomer under metallocene catalysis to reach side chain-unsaturated isotactic polypropylene. *Polymer* 48 (6), 2007, 1533-1540
- [4] Su Z., Wang H., Dong J., Zhang X., Dong X., Zhao Y., Yu J., Han Ch.C., Xu D. and Wang D.: Conformation transition and crystalline variation of long chain branched isotactic polypropylenes (LCBiPP). *Polymer* 48 (3), 2007, 870-876
- [5] De Rosa C., Auriemma F.: Structure of syndiotactic propylene-ethylene copolymers: Effect of the presence of ethylene units on the structural transitions during plastic deformation and annealing of syndiotactic polypropylene. *Polymer* 47 (6), 2006, 2179-2188
- [6] Kaminsky W., Sperber O. and Werner R.: Pentalene substituted metallocene complexes for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews* 250 (1-2), 2006, 110-117
- [7] Arranz-Andrés J., Guevara J.L., Velilla T., Quijada R., Benavente R., Pérez E. and Cerrada M.L.: Syndiotactic polypropylene and its copolymers with alpha-olefins. Effect of composition and length of comonomer. *Polymer* 46 (26), 2005, 12287-12297
- [8] Paavola S., Löfgren B. and Seppälä J.V.: Polymerization of hydroxyl functional polypropylene by metallocene catalysis. *European Polymer Journal* 41 (12), 2005, 2861-2866
- [9] Lu Y., Hu Y. and Chung T.C.M.: Synthesis of diblock copolymers polyolefin-b-poly(ϵ -caprolactone) and their applications as the polymeric compatibilizer. *Polymer* 46 (23), 2005, 10585-10591
- [10] Paavola S., Uotila R., Löfgren B. and Seppälä J.: Enhanced adhesive properties of polypropylene through copolymerization with 10-undecene-1-ol. *Reactive and Functional Polymers* 61 (1), 2004, 53-62
- [11] Paavola S., Saarinen T., Löfgren B. and Pitkänen P.: Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and α -olefins

- using supported metallocene catalyst. *Polymer* 45 (7), 2004, 2099-2110
- [12] Kawahara N., Kojoh S., Toda Y., Mizuno A and Kashiwa N.: The detailed analysis of the vinylidene structure of metallocene-catalyzed polypropylene. *Polymer* 45 (2), 2004, 355-357
- [13] Ran S., Hsiao B.S., Agarwal P.K. and Varma-Nair M.: Structure and morphology development during deformation of propylene based ethylene-propylene copolymer and its blends with isotactic polypropylene. *Polymer* 44 (8), 2003, 2385-2392
- [14] Fukui Y and Murata M.: Living polymerization of propylene and synthesis of atactic polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene) using metallocene catalyst system. *Applied Catalysis A: General* 237 (1-2), 2002, 1-10
- [15] Wagner, J. and Philips, P.: The mechanism of crystallization of linear polyethylene, and its copolymers with octene, over a wide range of supercoolings. *Polymer* 42 (21), 2001, 8999-9013
- [16] Razavi-Nouri, M.: Properties of polypropylene and metallocene-prepared polyethylene blends: Crystallization behaviour and interaction parameter. *Polymer Testing* 26 (1), 2007, 108-115
- [17] Shu Y.-Ch. and Hsiao K.-J: Preparation and physical properties of poly(trimethylene terephthalate)/metallocene isotactic polypropylene conjugated fibers. *European Polymer Journal* 42 (10), 2006, 2773-2780
- [18] Yin Z., Ma Y., Chen W, Coombs N., Winnik M.A., Ryntz R.S and Yaneff P.V.: Adhesion of CPO onto high modulus TPO: Lap-shear tests in conjunction with microscopy studies of the fracture surface structure. *Polymer* 46, (25), 11610-11623
- [19] Poon B.C., Chum S.P., Hiltner A. and Baer E.: Adhesion of polyethylene blends to polypropylene. *Polymer* 45 (3), 2004, 893-903
- [20] Kontopoulou M., Wang W, Gopakumar T.G. and Cheung C.: Effect of composition and comonomer type on the rheology, morphology and properties of ethylene- α -olefin copolymer/polypropylene blends. *Polymer* 44 (24), 2003, 7495-7504
- [21] Chang A.C., Tau L., Hiltner A. and Baer E.: Structure of blown film from blends of polyethylene and high melt strength polypropylene. *Polymer* 43 (18), 2002, 4923-4933
- [22] McNally T., McShane P., Nally G.M., Murphy W.R., Cook M. and Miller A.: Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene. *Polymer* 43 (13), 2002, 3785-3793
- [23] Da Silva, A.L.N., Rocha, M.C.G. and Coutinho, F.M.B.: Study of rheological behaviour of elastomer/polypropylene blends. *Polymer Testing* 21 (3), 2002, 289-293
- [24] Da Silva A.L.N., Rocha M.C.G. and Coutinho F.M.B., Bretas R.E.S. and Farah M.: Evaluation of rheological and mechanical behavior of blends based on polypropylene and metallocene elastomers. *Polymer Testing* 21 (6), 2002, 647-652
- [25] Funck A., Kaminsky W.: Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. *Composites Science and Technology* 67 (5), 2007, 906-915
- [26] Chung, T.C.: Metallocene-mediated synthesis of chain-end functionalized polypropylene and application in PP/clay nanocomposites. *Journal of Organometallic Chemistry* 690 (26), 2005, 6292-6299
- [27] Uotila R., Hippel U., Paavola S., Seppälä J.: Compatibilization of PP/elastomer/microsilica composites with functionalized polyolefins: Effect on microstructure. *Polymer* 46 (19), 2005, 7923-7930

Received: May 2008

KNÍŽNÉ NOVINKY

I když je užívání technických textilií stejně tak staré, jako užívání textilií pro odívání, je monografií o tetických textilií poměrně málo. Proto je přetištěné vydání příručky technických textilií v roce 2004 vítaným titulem pro textilní odborníky. Podle definice technických textilií publikované Textilním Institutem jsou technické textilie textilní materiály a výrobky vyráběné přímo pro technické účely a technické užité vlastnosti a použití a ne pro jejich oděvní, estetické a dekorativní účely. Vedle klasických textilních materiálů a technologií se uplatnily při výrobě technických textilií nové polymerové materiály a technologie zvláště pak rounin (netkaných textilií). Příručky vyšly pod tituly

1. Handbook of technical textiles (Příručka technických textilií), za editorství A.R., Horrocka, a S. C., Nanda a vydali ji Textile Institute spolu s CRC Cambridge v roce 2004.

Rozsah knihy na tak rozsáhlou problematiku, jakou jsou bezesporu technické textilie je nevelký, pouhých 559 stran. Přesto kniha obsahuje téměř všechna témata významná pro technické textilie v 19. kapitolách. Autoři jsou většinou z textilních středisek Spojeného království (UK) z Manchesteru, Leedsu a Boltonu, jeden z Indie a jeden z Kanady. Nyní probereme podrobněji obsahy jednotlivých kapitol. 1. C.Byrne : Přehled trhu technických textilií (TT). V kapitole o 23 stranách kromě základních pojmů a přehledu technických textilií jsou uvedena vlákna užívaná k jejich výrobě, výrobní postupy a rozsáhlá využití. Jsou uvedeny tabulky rostoucí spotřeby TT podle množství i podle způsobu použití. Nejvíce spotřebuje TT doprava. Výrobě technických textilií se předvídá velká budoucnost pro jejich široké využití ve všech odvětvích lidské činnosti.

2. M. Moraftab.: Vlákna pro technické textilie

Autor ukazuje na velký význam vláken pro technické textilie. Nejužívanější jsou již od starých kultur pro technické textilie přírodní vlákna: bavlna, vlna, len, konopí, hedvábí a další. Postupně s vývojem se užívají regenerovaná vlákna a vlákna syntetická a pro speciální účely vlákna vysokomodulová a vysokopevnostní organická (nomex, conex, kermel a další) i anorganická (sklo, uhlík, karbid křemíku, ocel, wolfram a další). V poslední době se pro technické použití vyvinula vlákna, mikronová a nanovlákna. V kapitole najde čtenář užitečné charakteristiky a průběhy důležitých mechanických veličin vláken pro technické textilie.

3. R.H. Gong, X. Chen.: Technické příze

Je zřejmé, že podobně jako vlákna daleko více ovlivňují vlastnosti technických textilií jejich agregáty, tj. kablíky a příze. Proto je věnována poměrně krátká 3. kapitola i technologiím a strukturám přízí požadovaných pro technické textilie. Jde o vytváření struktury přízí různými technologiemi a výběrem materiálů. Jsou zde uvedeny různé technologie předení od prstencové, přes rotorovou, přes frikční, vzduchovou tryskací, metody tvorby filamentových přízí přímo z polymeru, metody tvarování, metody tvorby sklových a uhlíkových přízí. Jsou uvedeny i speciální příze polytetrafluorethylenu (PTFE) pro nejvyšší tření, tepelnou a chemickou odolnost, polybenzimidazolu (PBI), mají dobrou tepelnou odolnost a velkou pohltivost vlhkosti. Dalším materiálem pro technické účely je polyfenylenbenzobisoxazol (PBO), který má vynikající tepelné vlastnosti, vysoký modul v tahu, důležitý pro konstrukci kompozitu a nízký mezní oxidační index (LOI), který způsobuje zpoždění zápalné teploty. Tato kapitola souvisí těsně s kapitolou předchozí.

4. W.S. Soundhelm.: Technické struktury textilií- tkaniny

Kapitola pojednává o tkaninách, které jsou velmi rozšířené k využití pro technické textilie. Jsou v ní uvedeny základní vazby tkanin, plátňová, keprová a atlasová. V plátňové vazbě jsou uvedeny i její odvozeniny, tj. vazba rypsová a panamová, které se využívají rovněž pro technické textilie. Z keprových vazeb jsou uvedeny třívazný a čtyřvazný kepr a kepry osnovní a útkové. Z atlasových vazeb jsou uvedeny osnovní a útkové atlasy s postupovým číslem 5 a 8. Jsou uvedeny i neobvyklé a pro technické účely významné triaxiální tkaniny. Z charakteristik tkanin najdeme šířku tkaniny, plošnou hmotnost, součinitel zaplnění a setkání a tloušťku. V této kapitole najdeme i přípravu ke tkaní,

tkací procesy od klasických člunkových prohozů až po prohozy pneumatické a víceprošlupové. Elektromagnetické prohozy jako málo užívané nejsou uvedeny.

5. S.C.Anand.: Technické struktury textilií- pleteniny

Je pojednáno o zátažných (útkových) a osnovních pleteninách a jsou uvedeny jejich vazby a charakteristiky jako je plošná hmotnost, součinitel zaplnění, tloušťka apod. Najdeme v této kapitole rozdělení zátažných pletenin jako jednolící, oboulící, obouruční a další. Kniha nepřesahuje obsah běžných pletařských učebnic.

6. P.A.Smith.: Technické struktury textilií - rouniny (netkané textilie, rounové textilie)

V kapitole jsou shrnuty všechny známé technologie přípravy rounin (netkaných textilií), které se staly díky jejich velké produktivitě významnými technickými textiliemi. V literatuře chybí citace významných evropských publikací tohoto oboru a jejich poměrně nízký počet z oboru tak rozsáhlého. Nejsou uvedeny ultrazvukové metody pojení rounových textilií.

7. M.E. Hall.: Zušlechťování technických textilií

Zušlechťováním technických textilií se dosahuje jejich lepší funkčnosti případně i vzhledu. Zušlechťování se provádí mechanicky, tepelně a chemicky. Všechny uvedené metody jsou probrány spolu s jejich technologickým zařízením v této kapitole.

8. M.E. Hall.: Povrstvování technických textilií

Významné je i pokrývání technických textilií různými vrstvami, provrstvování, ke zvýšení jejich technických parametrů. K provrstvování textilií se používají lineární polymery jako jsou polyvinylchlorid (PVC), polyvinylidenchlorid (PVDC), polytetrafluorethylen (PTFE), kaučuky, polyuretan (PUR) a další. Jsou popsány i technologie nanášení polymerových vrstev na technické textilie.

9. I. Holme.: Barvení textilií

Barvení technických textilií musí v první řadě zvýšit funkční hodnoty textilie. Např. barva odráží nebo pohlcuje záření. Pro práci a pohyb na silnicích při ozáření luminiskuje, zvyšuje viditelnost i při normálním světle. Zbarvená různými značkami, urychluje provoz na silnicích apod. Sekundárně může zbarvení technických textilií působit i esteticky. V kapitole jsou popsány i různé barvicí technologie.

10. P. Bajaj.: Tepelná a protihorlavá úprava technických textilií

Tato kapitola svým rozsahem převyšuje většinu ostatních kapitol a je považována za velmi důležitou. Dnes se setkáváme s otevřeným ohněm ve výrobě i v domácnostech i při výrobních postupech jako je svařování. Vzhledem k tomu, že většina používaných materiálů je hořlavých, zvláště pak textilních, je třeba technické textilie chránit proti ohni, zapálení a hoření. K tomu slouží použití nehořlavých vláken a nehořlavé úpravy textilií, které jsou předmětem kapitoly 10. Tepelné vlastnosti textilií určují tepelné vlastnosti vláken, a to teplota tání, teplota rozkladu, teplota vzplanutí, teplota samozapálení a kyslíkové číslo. Zabránit hoření technických textilií je možné užitím nehořlavých vláken a užitím retardérů hoření. V kapitole jsou uvedeny retardéry hoření pro nejrůznější vlákna jak přirozená, tak i syntetická.

11. S.I. Ogin.: Textilní kompozity

V současné době významnou skupinu materiálů tvoří kompozity. Mezi nimi jsou nejdůležitější textiliemi vyztužené kompozity, textilní kompozity. Pro zesílení textilních kompozitů se užívají všechny druhy textilií tkaniny, pleteniny, netkané textilie. Textilní kompozity jsou progresivní materiály, které jsou stále předmětem vývoje a výzkumu.

12. D.A.Holmes.: Nepromokavé a prodyšné textilie (NPT)

Nepromokavé a prodyšné textilie (NPT) lze rozdělit do tří skupin: 1. hustě utkané textilie, 2. membrány, 3. povrstvované textilie.

Hustě utkané textilie jako NPT byly vyvinuty v roce 1940 pro vojenské účely pod názvem Ventile. Tato textilie využívá příze s rovnoběžnými vlákny. Vazba tkaniny je oxfordského typu, což je plátňová vazba s dvojitou osnovní nití. Ve vazbě jsou použita dlouhá bavlnová vlákna. Membrány jsou velmi tenké polymerové vrstvy, které nepropouštějí kapky vody a nechají pronikat vodní páry. Obvykle 10 μm membrány jsou laminovány na povrch textilie. Jsou mikroporézní a hydrofilní. Mikroporézní membrány mají v sobě mikrootvory propouštějící vodní páry a zachycující kapičky vody. Byly

zavedeny do výroby v roce 1976 W. Gorem a jsou známe pod názvem Gore-tex (<http://www.gorefabric.com>). Tato membrána je tvořena tenkou folií PTFE. Hydrofilní membrány tvoří tenké folie modifikovaného polyesteru nebo polyuretanu. Modifikace se provádí polyethylenoxidem s až 40% obsahem. Přenos vlhkosti se děje přes amorfni části hydrofilních oblastí. Jsou uvedené čtyři způsoby vpravení membrány do technických textilií, technologie jejich nanášení a přípravy a způsoby jejich hodnocení..

13. E.Hardman.: Filtrační textilie

Filtrace spočívá v oddělování tuhých částic z kapalin a plynů. Využívá se jak ve výrobě tak i v domácnosti. Ve většině tvoří filtrační prostředí textilie, a to jak tkaniny, pleteniny a rouniny. V kapitole je popsána funkce jednotlivých typů textilií, jejich struktura a způsoby úprav ke zvýšení filtrační účinnosti od vláken, přízí až po plošné textilie.

14.1. P.R. Randkilor.: Textilie ve stavebnictví první část: geotextilie

V raných šedesátých a sedmdesátých letech 20.století, když začala masová výroba rounových textilií, se ukázalo výhodné využívat textilií jako geotextilie, a to ke filtraci nánosů bahna, ke zpevňování silnic, železničních náspů a proti erozi půdy. V roce 1980 pak vyšla již první příručka o geotextiliích. Využití na geotextilie byly vyzkoušeny polypropylen a polyethylen, pro vyšší pevnosti i polyester. Za míru mechanických vlastností geotextilie je používána síla v kN působící na jednotku šířky textilie (kN/m). Textilie s hodnotou pevnosti 2000kN/m jsou považovány za ultrapevné, do 500kN/m za středně pevné, do 200kN/m za málo pevné, do 10kN/m za velmi tažné rounové textilie. Geotextilií se užívá k zachycování půdy, proti její korozi, k zpevňování dopravních cest apod.

14. 2. M. Pritchard, et al.: Textilie ve stavebnictví druhá část: geotextilie z přírodních vláken

Již staré kultury používaly rostlinná vlákna ke zpevňování stavebních materiálů a staveb. Číňané a Babyloňané využívali vláken zigguratu a tamaryšku. V moderní době začaly Britové užívat tkanin na zpevňování železničních náspů (1930) a ke zpevňování pobřeží při invazi v roce 1944. Vedle bavlny se užívají téměř všechna známá přírodní vlákna, len, konopí, sisal, juta a další. V kapitole jsou uvedeny všechny známé aplikace přírodních vláken na geotextilie, tabulky jejich charakteristik, struktury vazeb důležitých pro jejich využití jako geotextilie a způsoby jejich využití, které jsou shodné s využitím syntetických textilií.

15. A.J.Rigby, S.C.Anand.: Textilie v lékařství

Textilie se užívají v lékařství od nepaměti. Historicky najdeme jejich užívání již ve starých kulturách zvláště egyptské, kde bylo vyspělé lékařství a posmrtné balzamování. Textilie užívané v lékařství se řadí do čtyřech skupin: 1. neimplantovatelné textilie (obvazy, bandáže, náplasti a další). 2. Pro mimotělní zařízení jako umělé ledviny, , játra, plíce, srdce apod. 3. Implantabilní textilie (nitě na sešívání, cévní transplantáty, umělé spoje, umělá vaziva apod.). Pro lékařské účely se používají všechny typy textilních struktur. Velký růst výroby rounin, který vzrostl od roku 1870 desetkrát způsobil, že byly zavedeny výrobky pro lékařskou i hygienickou praxi pro jedno použití, což se zvláště osvědčilo pro chirurgické obleky, dětské pleny a další. Užívaná vlákna pro lékařské účely jsou přírodní i umělá. Vlákna, který se degradují v těle déle než 6 měsíců se považují za biologicky nedegradovatelná. Výroba textilií pro lékařské dává dnes již široký sortiment výrobků pro nejrozličnější aplikace.

16. R.A.Scott.: Textilie ve vojenském

Většina textilií pro vojenské účely se spotřebuje na uniformy vojáků. Obleky pro tepelně izolační účely zavedl lord Rumford. Na začátku 20.století, kdy byly k dispozici již účinné zbraně a prostředky pozorovací, bylo třeba chránit vojáky maskovanými oděvy a stany. Moderní vojenská uniforma představuje dnes již technický zázrak, opatřený technickými prostředky a vytvořený inteligentními textiliemi. Při konstrukci vojenských oděvů je třeba brát na zřetel i působení fyzikální, chemické, okolního prostředí, různé bojové hrozby jako plameny, teplo, záření, a další nebezpečné vlivy. Materiály na vojenské oděvy musejí být tepelně izolační, nepromokavé a propouštějící vodní páry. Textilie musí ochraňovat vůči hoření (nehořlavá úprava), a jinými toxickými vlivy způsobenými

hořením. Oděv má ochraňovat vojáka proti střelám, úlomkům střel apod. Dnes je žádána i ochrana proti biologickým chemickým zbraním.

17. D.A. Holme.: Textilie pro ochranu života (ochranné prostředky)

Vlastnosti těchto textilií se překrývají s vlastnostmi vojenských textilií v kap.16. textiliemi souvisejícími s životním prostředím (kap.19), neboť řada požadavků na tyto textilie je podobná. V kap. 17 jsou vyjmenovány téměř všechny možnosti ochrany, které mají tyto textilie zajistit. Jde o stany, rukavice, protipožární ochranu, neprůstřelné vesty, potápěcí oděvy, lana a popruhy a další. Tabulky potřebných fyzikálních veličin pro konstrukci těchto textilií jsou uvedeny právě v kap.17.

18. W.Fung.: Textilie v dopravě

Těžko lze najít nějakou oblast dopravy, kde by se neužívalo technických textilií. Největší jejich spotřebu má automobilový průmysl na sedačky. Od roku 1970 se na tento druh textilií specializoval i textilní průmysl a byl zařazen do technických textilií, neboť na něj jsou kladeny vysoké požadavky na pevnost, tepelnou izolaci, nízkou opotřebitelnost a komfort. Pro tento druh textilií se využívají všechny typy vláken přírodních i syntetických. S rostoucím růstem automobilového průmyslu na celém světě rostou i nároky na technické textilie. Kromě sedadel je třeba připomenout i textilie na Erbany a ochranné pásy. Jako technické textilie pro automobilový průmysl se používají všechny druhy textilií od tkanin, pletenin až po rouniny. Ty se uplatňují jako tepelně izolační výstelky, koberce i jako výztuhové textilie různých kompozitů v konstrukcích automobilů. Technické textilie se užívají i v jiných druzích dopravy jako je letecká a lodní. Je skutečností, že nejhůře působí provoz dopravních prostředků zvláště pak automobilů na životní prostředí. Rostoucí turistika nemůže snížit využívání dopravních prostředků ba naopak. Je proto třeba anti ekologické chování dopravy konstrukcí lehčích automobilů, letadel, vlaků a lodí, snižovat jejich spotřebu. Přejít na textilní kompozity v konstrukcích dopravních prostředků umožní snížit spotřeby paliva, nahradit ocelové součásti lehčími a kvalitnějšími součástkami z textilních kompozitů. To vyžaduje i větší nároky na kvalitu technických textilií.

19. K.Slater.: Textilie a životní prostředí

Poslední kapitolou neobvyklou v publikacích o technických textiliích i když velmi důležitou je zpracování vlivu textilního průmyslu a využívání textilií na životní prostředí. Textilní průmysl nejen sám vypouští do prostředí toxické látky, kromě běžných skleníkových plynů vzniklých z provozů textilek. Kromě toho vyžaduje těžkých strojů, jejichž výroba rovněž zatěžuje životní prostředí. Textilní průmysl produkuje textilie, které se po použití stávají samy odpadem a zatěžují životní prostředí. Sama textilní výroba je náročná na vodu, využívá k zušlechťování textilií nejrůznější chemické prostředky, z nichž mnohé jsou toxické a i když se dostanou do životního prostředí a do potravinového řetězce, stávají se i životu nebezpečné. Kromě toho je textilní výroba energeticky náročná. Lze říci, že do budoucna může energetickou krizi vyřešit energie z jaderné fúze, ale dosud není jasné, v jakém horizontu. Kromě jaderné energie jsou tzv. obnovitelné zdroje výrobně náročné a jejich výrobu zatěžuje neúměrně zisku životní prostředí (větrné elektrárny, sluneční panely a další). Podobně je tomu s výrobou syntetických vláken. Pěstování rostlin na přírodní vlákna, spotřebovávají úrodnou půdu na výrobu potravin. Kromě toho neustálý růst světové populace vyžaduje zvýšenou produkci potravin i textilií. Jednou z možností, jak využívat textilní odpad je recyklace použitých textilií. Výzkum ukazuje, že ani to není správné východisko. Částečná řešení doporučují zefektivnit a zekologizovat textilní výrobu, vyrábět textilie na delší dobu využití a tak snížit množství odpadu. Ukazuje se tedy, že nejen vznik skleníkových plynů, k jejichž množství přispívá každá výroba, přispívá ke zhoršování životního prostředí podobně jako výroba papíru, která rovněž spotřebovává ke svým produktům vlákna i nemalou měrou textilní průmysl. Není jiné cesty než omezovat jejich spotřebu šetřením.

Je třeba zdůraznit, že takovéto kapitoly textilie a životní prostředí jsou velmi vzácné a její přítomnost v této knize lze ocenit.

20. L.Sodomka.: Co v této knize chybí

Kniha Handbook of technical textiles má vedle předností jakými jsou celkový přehled technických textilií, který umožňuje poznat celou problematiku technických textilií i své nedostatky. Z nich je třeba upozornit, že v knize chybí zařazení do technických textilií obor provazů, turistických, horolezeckých o lodních lan. Chybí i technologie hadic, v nichž dochází k náhradě přírodních vláken vlákny syntetickými a problémy dopravních těžkotonážních vaků. Nenajdeme v ní zmínky o ultrazvukovém pojení a spojování textilií.

Srovnáme-li tuto knihu s knihou Technické textilie vydanou v roce 1978 pod vedením J.Švédové Výzkumným ústavem lýkových vláken, lze říci, že obsahově ani úrovní zpracování ani rozsahem se příliš od recenzované knihy neliší. Zpracovává podobně jako recenzovanou knihu kolektiv autorů specialistů, což rovněž zajišťuje její úroveň a svědčí i o úrovni textilního průmyslu v ČR.

Lubomír Sodomka, Liberec

INSTRUCTIONS FOR AUTHORS

The journal "Vlákna a textil" is the scientific and professional journal with a view to technology of fibres and textiles, with emphasis to chemical and natural fibres, processes of fibre finishing and dyeing, to fibrous and textile engineering and oriented polymer films. The original contributions and works of background researches, new physico-analytical methods and papers concerning the development of fibres, textiles and the marketing of these materials as well as review papers will be published in the journal.

Manuscript

The original research papers are required to be written in English language (maximum 10 type-written pages) with summary (abstract - maximum 10 lines). Text of contribution from Slovak and Czech Republic have to be in Slovak or Czech language as well.

The other parts of the journal will be published in Slovak language, the advertisements will be published in a language according to the mutual agreement.

The first page of the manuscript has to contain:

The title of the article.

The initials of the first name (s) and also surnames of all authors.

The complete address (es) of the working place of the authors, (e-mail if it is possible).

The manuscript has to be type-written at the size A4 in standard form, 30 lines with 65 spaces, at a page.

The total number of figures and tables would have been less than 10. All figures, tables, schemes and photos have to have their own number and title

The figures would have been drawn at the tracing paper or Bristol, drawn round by black ink, numbered by Arabic numerals and titled beneath the figure.

The tables would have been written at an individual piece of paper with number and title above them.

Photos and schemes have to be sufficiently contrastive at a photographic paper or to be drawn at a white paper.

Equations and schemes are stated right in the text. Numbers of the figures and tables shall be stated in the text at the left margin.

Physical and technical properties have to be quantified in SI units, names and abbreviations of the chemical materials have to be stated according to the IUPAC standards.

References in the text have to be in square brackets and literature cited at the end of the text has to respect the international conventions.

The manuscript together with the tables and figures are demanded as hard copy.

Authors are kindly requested to deliver all papers to be published on PC disks 3,5" in WINWORD and by e-mail.

Address of the Editor Office: "Vlákna a textil"
Doc. Ing. Michal Kristofie, PhD.
FCHPT STU Radlinského 9
81237 Bratislava,
Slovak Republic
e-mail: marcela.hricova@stuba.sk
e-mail: michal.kristofic@stuba.sk