

Fibres and Textiles (3) 2011

Vlákna a textil (3) 2011

Content	Obsah
TEXTILE MATERIALS	TEXTILNÉ MATERIÁLY
3 <i>S. Uherková, I. Sroková and G. Urban</i> Technical textiles for production of the seat covers	3 <i>S. Uherková, I. Sroková a G. Urban</i> Hodnotenie technických textílií pri výrobe autopotačov
NEWS FROM DEPARTMENTS	Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK
9 <i>Ľ. Horbanová and A. Ujhelyiová</i> Modified PP fibres available for technical applications	9 <i>Ľ. Horbanová a A. Ujhelyiová</i> Modifikované PP vlákna využiteľné pre technické aplikácie
21 <i>J. Ryba, M. Krištofič and A. Ujhelyiová</i> Polyamides, polyamide fibres and their modification	21 <i>J. Ryba, M. Krištofič a A. Ujhelyiová</i> Polyamidy, polyamidové vlákna a ich modifikácia
33 <i>P. Vencelová and A. Ujhelyiová</i> Functionalisation of surfaces of textile materials from natural fibres	33 <i>P. Vencelová a A. Ujhelyiová</i> Funkcionalizácia povrchov textilných materiálov z prírodných vlákien

HODNOTENIE TECHNICKÝCH TEXTÍLIÍ PRI VÝROBE AUTOPOŤAHOV

S. Uherková, I. Sroková a G. Urban

*Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka, Fakulta priemyselných technológií,
I.Krasku 491/30, 020 01 Púchov, Slovenská republika*

uherkova.stanka.u@gmail.com

Abstrakt: Práca sa zaoberá hodnotením mechanických vlastností materiálov použitých pri výrobe autopoťahov a to stanovením sily a ťažnosti potrebnej na pretrhnutie šva v procese ich výroby. Na hodnotenie sa použili technické textílie s rôznou hrúbkou (1 mm, 3 mm, 4,5 mm). Pevnosť a ťažnosť technických materiálov sa hodnotila podľa STN EN ISO noriem.

Kľúčové slová: autopoťah, mechanické vlastnosti, technické textílie.

1 ÚVOD

V súčasnosti sa vo všetkých oblastiach priemyslu (textilný priemysel nevynímajúc) hľadajú a využívajú nové materiály so zlepšenými požadovanými vlastnosťami. Súčasne sa inovujú technológie výroby alebo technologické postupy a tiež aj strojné zariadenia.

Výrobou autopoťahov sa zaoberajú špecializované firmy, ktoré svoje výrobky prispôbujú požiadavkám odberateľov. Pre svoje výrobky používajú materiály (technické textílie) s najlepšimi vlastnosťami, ktoré sú dostupné na trhu a sú v súlade s požiadavkami odberateľa.

Najčastejšími požadovanými vlastnosťami technických textílií pre automobilový priemysel sú fyzikálno - mechanické vlastnosti (pevnosť, ťažnosť a odolnosť materiálov proti oderu) [1].

Na pevnosť a ťažnosť švov použitých pri výrobe autopoťahov vplýva nielen kvalita použitých technických textílií a nití vo výrobnom procese, ale aj kvalita ihly. Vlastnosti použitého materiálu a šijacích nití sú ovplyvnené ich materiálovým zložením, konštrukciou a povrchovou úpravou, ktorá zlepšuje hladkosť a kĺzavosť nití pri prechode materiálom, čím sa zníži ich mechanické a tepelné namáhanie pri šití a zminimalizuje sa nebezpečenstvo pretrhnutia, ale aj poškodenia šitého materiálu. V súčasnosti sa

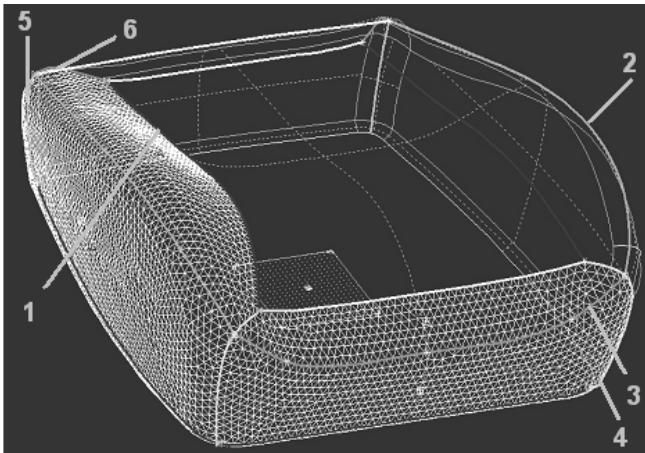
pri výrobe autopoťahov používajú polyesterové nite. Použitie bavlnených nití v procese výroby je na ústupe. Nite zo syntetických vlákien majú výhodnejšie mechanické vlastnosti oproti bavlneným, ale horšie odolávajú teplu na šijacej ihle [2].

Väčšina firiem sa špecializuje na výrobu autopoťahov šitých na mieru s minimálnou odchýlkou v presnosti šitia. To znamená, že každý šev autopoťahu kopíruje tvar polstru sedadla, aby sa dosiahlo rovnaké zaťaženie švov poťahu a nedochádzalo k presunutiu zaťaženia a pôsobenia sily pri namáhaní a bežnom používaní autopoťahu. Tieto poťahy sa vyznačujú vynikajúcou trvanlivosťou a presnosťou.

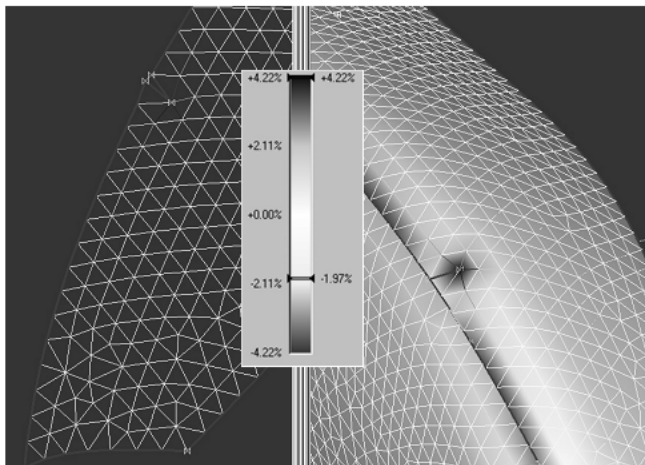
Tak ako pri odevných výrobkoch aj pri technickej konfekcii poznáme švy s rôznym stupňom zaťaženia nielen na oder, ale aj na mechanické zaťaženie, čo sa musí zohľadniť aj pri zhotovovaní poťahu, polohového plánu a v samotnej výrobe.

Pôsobenie jednotlivých síl zaťaženia švov autopoťahu je znázornené na Obr. 1 [3].

Sila pôsobiaca na jednotlivé švy klesá od šva číslo 1 (kde je najväčšia), cez šev číslo 2, 3, 4, 5 až po šev číslo 6, kde pôsobí najmenšia sila zaťaženia.



Obr. 1 Analýza sily zaťaženia jednotlivých švov autopoťahu [3]



Obr. 2 Rozloženie pôsobiacej sily zaťaženia šva.[3]

Na Obr.2 je pomocou farebnej stupnice znázornené rozloženie sily zaťaženia v mieste prešitia šva. Tmavá farba znázorňuje najväčšie zaťaženie šva (4,2%) a biela oblasť je charakterizovaná nulovou silou zaťaženia. [3]

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Použité materiály

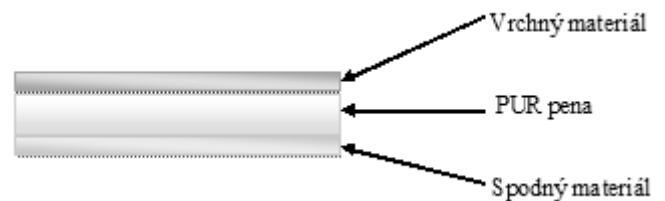
Použili sa 3 vysokopevné viacvrstvé materiály od firmy Eybl spol. s r.o., ktoré sa skladajú z troch vrstiev. Vrchný materiál je tvorený 100% polyesterovou (PES) tkaninou, strednú vrstvu vytvára polyuretánová pena

(PUR) a spodná vrstva je tvorená 100% polyesterovou (PES) pleteninou. Charakteristika použitého materiálu je uvedené v Tab. 1 a na Obr. 3. Rozdiel použitého materiálu je zapríčinený hrúbkou strednej vrstvy [4].

Na spájanie použitých technických textilných materiálov sa použila niť FILAN 30 AS zo 100% PES s jemnosťou 296 až 316x3 dtex, zákrutom Z a návinom na cievke 3000 m.

Tab.1 Charakterizácia viacvrstvových materiálov

Použitý materiál	hrúbka materiálu [mm]	Plošná hmotnosť [g/m ²]	Označenie vzoriek
Krepp	1	370+ 50	K1
Krepp	3	440+ 50	K2
Verona	4,5	690+ 50	K3



Obr. 3 Schematické znázornenie materiálu

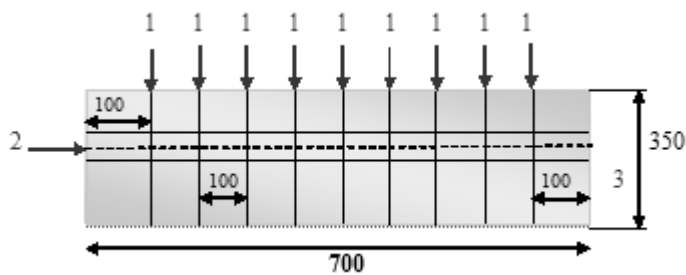
2.2 Použité metódy a zariadenia

Na zošívanie testovaných vzoriek technických materiálov sa použil dvojitý viazaný stroj značky Dürkopp Adler vo firme Eybl spol. s r.o.. Na stanovenie maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip a zisťovanie odolnosti tkanín proti posunutiu nití vo šve sa použil trhací stroj typu ZWICK/Z020. Tieto skúšky sa uskutočnili vo firme VUTCH spol. s r.o. Žilina.

2.3 Príprava vzoriek

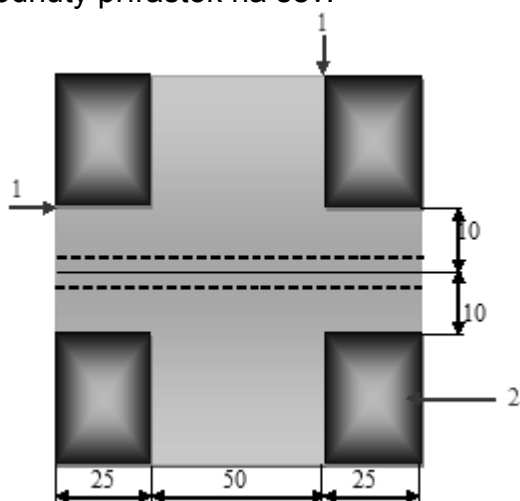
Príprava vzoriek materiálu na skúšku zisťovania maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip sa vykonala podľa normy STN ISO 13935 – 1 Textilie.

Zo skúmanej textílie sa vystrihlo 10 vzoriek v smere osnove (útku) s rozmermi 350 mm x 700 mm.



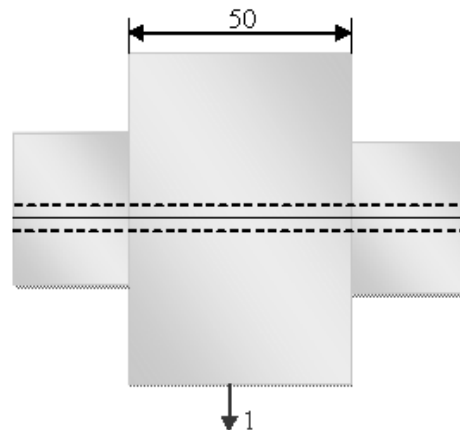
Obr. 4 Vzorka so švom a znázornením skúšobných vzoriek; 1 – rozstrihnutie, 2 – šev, 3 – dĺžka pred zošitím.

Vzorka sa preložila na polovicu tak, aby sklad bol rovnobežný s dlhšou stranou vzorky, v tomto smere sa ušil odsúhlasený šev a sklad sa rozstrihol tak, aby sa získal dohodnutý prírastok na šev.



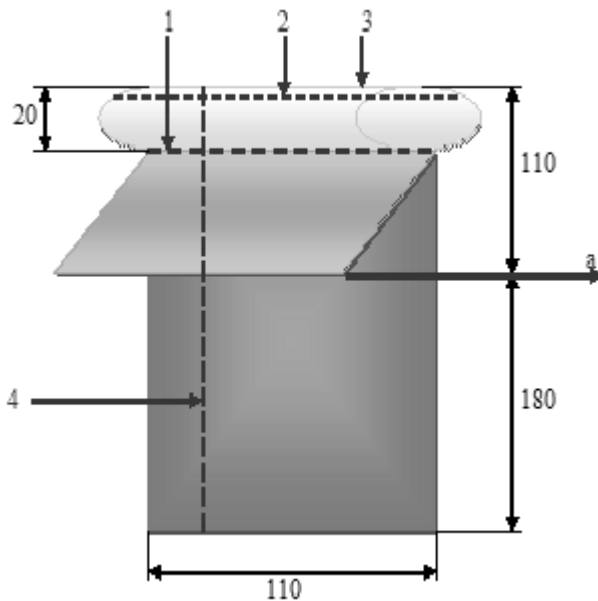
Obr. 5 Skúšobná vzorka; 1 – nastrihnutie, 2 – miesto vypárania prípadne odstrihnutia materiálu

Z každej vzorky so švom sa vystrihlo 5 skúšobných vzoriek širokých 100 mm (Obr. 4). Každá vzorka sa štyrikrát nastrihla vo vzdialenosti 10 mm od šva do hĺbky 25 mm (Obr. 5). Plocha, ktorá je vyznačená na Obr. 5 čiernou farbou, sa vystrihla tak, aby sa žiadna časť vzorky nenastrihla [5].



Obr. 6 Skúšobná vzorka pripravená na skúšku; 1 – smer pôsobenia sily

Skúška stanovenia odolnosti tkanín proti posunutiu nití vo šve sa uskutočnila podľa normy STN ISO 13936-1 [6]. Na zisťovanie posunutia nití v osnove (útku) sa pripravilo 5 vzoriek, každá široká 100 mm v smere osnove (útku) a dlhá 400 mm v smere útku (osnove). Každá skúšobná vzorka sa prešla vo vzdialenosti 110 mm od jedného okraja lícnou stranou dovnútra, rovnobežne s niťami strany s rozmerom 100 mm. Vo vzdialenosti 20 mm od línie okrajov prehybu sa vytvoril šev viazaným stehom. Vo vzdialenosti 38 mm od jedného okraja s dlhším okrajom vzorky sa nakreslila rovnobežná vodiaca čiara, aby čeluste boli počas skúšania umiestnené na rovnakých nitiach na zošitej aj nezošitej vzorky. Každá skúšobná vzorka sa rozstrihla vo vzdialenosti 12 mm od línie zošitého šva, pričom sa odstihli obidve vrstvy tkaniny. Prídavok na šev musí byť rovnaký na každej odstihnutej strane. Každá vzorka sa odstihla vo vzdialenosti 110 mm od línie prehybu rovnobežne so stehom. Takto sa vytvorili 2 skúšobné vzorky každá s dĺžkou 180 mm, jedna so švom s viazaným stehom, druhá bez šva [6].



Obr. 7 Schéma vytvorenia vzorky
 1 – línia šva (20 mm od línie prehybu)
 2 – línia šva rozťahnutia (12 mm od línie šva)
 3 – línia prehybu
 4 – vodiaca čiara (38 mm od okraja)
 a – smer línie rozťahnutia

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Výsledky hodnotenia maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip

Pri zisťovaní maximálnej sily pri pretrhnutí šva sa použila metóda Strip. Na skúmanie sa použili najčastejšie používané vzorky v troch rôznych hrúbkach (1; 3 a 4,5 mm). Výsledné hodnoty sú uvedené v Tab. 2 a predstavujú priemerné hodnoty piatich meraní vzoriek materiálu po šírke a po dĺžke. Ako bolo dokázané, pri tejto metóde pevnosť šva

klesá po šírke aj po dĺžke materiálu so stúpajúcou hrúbkou a ťažnosť rastie od 29 do 101%, čo znamená, že uvedený rast súvisí so zníženou pevnosťou šva.

Ako najpevnejší sa ukázal šev pri materiáli s hrúbkou 1 mm. Na pretrhnutie šva bola v smere dĺžky materiálu potrebná sila 1090 N a po šírke materiálu sila 629 N. Pri týchto maximálnych silách zaťaženia ťažnosť v smere dĺžky materiálu predstavovala 29% a v smere šírky materiálu 36%.

Pri materiáli s hrúbkou 3 mm bola potrebná sila na pretrhnutie šva v smere dĺžky 1072 N a v smere šírky 608 N. Ťažnosť skúšaného materiálu v smere dĺžky bola 30% a v smere šírky 34%. Väčšiu silu materiál nebol schopný uniesť, v mieste zošitia sa materiál pretrhol a ťažnosť skúšaného materiálu klesla na 0.

Skúšaný materiál s hrúbkou 4,5 mm vykázal najmenšiu odolnosť pri hodnotení maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip. V smere dĺžky bola potrebná sila na pretrhnutie šva s veľkosťou 719 N a v smere šírky 516 N. Ťažnosť pri tomto materiáli v smere dĺžky bola 88% a v smere šírky 101%. Pri zväčšení sily potrebnej na pretrhnutie šva sa vo šve ako prvý pretrhol skúšaný materiál a pri zväčšení sily o 5 N sa pretrhla aj niť.

Na základe vysokých hodnôt smerodajných odchýlok sa uvažuje o zmene použitého materiálu na výrobu použitej nite pri montáži autopotašov.

Tab. 2 Priemerné hodnoty maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip a ťažnosti po osnove a útku.

Smer osnovy	Hrúbka materiálu [mm]	Sila pri pretrhnutí [N]	Smerodajná odchýlka	Ťažnosť [%]	Smerodajná odchýlka
Po dĺžke	1	1090	37	29	0,8
	3	1072	39	30	1,2
	4,5	719	41	88	6,5
Po šírke	1	629	21	36	1,6
	3	608	33	34	2,2
	4,5	516	14	101	2,2

Tab. 3 Výsledky analýzy odolnosti tkanín proti posunutiu nití vo šve

Smer osnovy	Hrúbka materiálu [mm]	Sila potrebná na otvorenie šva o 2 mm [N]	Sila potrebná na otvorenie šva o 4 mm [N]
Po dĺžke	1	44	105
	3	66	153
	4,5	70	> 200
Po šírke	1	34	102
	3	41	107
	4,5	81	> 200

Výsledky analýzy zisťovania odolnosti tkanín proti posunutiu nití vo šve

Pri porovnaní nameraných priemerných hodnôt skúšaného materiálu sa ako najodolnejší ukázal materiál s hrúbkou 4,5 mm, pri ktorom sa v smere šírky otvoril šev o 2 mm pri sile 81 N a po dĺžke pri sile 70 N. K otvoreniu šva o 4 mm pri tomto materiáli nedošlo ani po dĺžke ani po šírke. Táto skutočnosť súvisí s tým, že norma udáva použitie sily do 200 N a pri nej nedošlo k uvedenému otvoreniu šva.

Pri skúšaní materiálu s hrúbkou 3 mm sa šev v smere šírky otvoril o 2 mm pri sile 41 N a po dĺžke pri sile 66 N. Pri vyššom zaťažení sa prejavovala deformácia materiálu, ktorá viedla až k jeho pretrhnutiu v mieste prešitia. K otvoreniu šva v smere šírky o 4 mm došlo

pri sile 107 N a v smere dĺžky pri sile 153 N. Pri väčšom zaťažení sa dala voľným okom pozorovať deformácia štruktúry materiálu.

Skúšaním materiálu hrúbky 1 mm pri otvorení šva o 2 mm sa zistilo, že materiál v smere šírky sa otvorí pri zaťažení silou 34 N a v smere dĺžky pri sile 44 N. Pri tomto materiáli sa tiež dala voľným okom pozorovať deformácia skúšanej vzorky a pri sile zaťaženia 70 N sa skúšaný materiál pretrhol v mieste prešitia. Na otvorenia šva o 4 mm, pri tomto skúšanom materiáli v smere šírky bola potrebná sila 102 N a v smere dĺžky 105 N.

Použitie inej vhodnej metódy s väčšou silou nebolo potrebné, lebo z predchádzajúcich už uskutočnených interných výskumov vo firme Eybl spol. s r.o., bolo dokázané, že

autopoťahy ku styku s väčším zaťažením neprichádzajú [4].

4 ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov možno formulovať nasledovné závery:

- Skúmané technické textilie sú vhodné na výrobu autopoťahov, lebo spĺňajú požiadavky stanovené normou, ale aj zákazníkom.
- Ich mechanické vlastnosti vykazujú vynikajúce výsledky na mechanické namáhanie, ktoré dochádza pri používaní autopoťahu.
- Ako najvhodnejšia a najviac odolná technická textília sa ukázal materiál s hrúbkou 4,5 mm, ktorý sa odporúča používať na najviac namáhané miesta autopoťahu, ako sú kufor, predná a zadná sedačka.
- Pre stredne namáhaný materiál hrúbky 3 mm sa odporúča použitie na prednú a zadnú opierku, ako aj tapacírovanie volantu.
- Pre najmenej namáhané časti autopoťahu, ako je hlavová opierka a tapacírované časti dverí sa odporúča použiť materiál hrúbky 1 mm.

5 LITERATÚRA

1. Jambrich M.: Štúdium a vlastnosti textilných vlákien, študijné materiály, Púchov, 2006
2. Pastieriková J.: Technológia a konštrukcie odevných výrobkov, študijné materiály, Žilina, 2001

3. Firemné materiály, VÚTCH-CHEMITEX spol. s r.o., Žilina
4. Firemné materiály, EYBL spol. s r.o., 2008
5. EN ISO 13935-1 Textilie. Ťahové vlastnosti švov na plošných textíliách a konfekčných výrobkoch.
6. Časť 1: Zisťovanie maximálnej sily pri pretrhnutí šva metódou Strip
STN EN ISO 13936-1. Zisťovanie odolnosti tkanín proti posuvnosti nití vo šve. Časť 1: Metóda so stanoveným otvorením šva

TECHNICAL TEXTILES FOR PRODUCTION OF THE SEAT COVERS

The translation of article

Hodnotenie technických textílií pri výrobe autopotáhov

Abstract: Evaluation of the mechanical properties technical textiles used for production of the seat covers will be presented. From the mechanical properties were evaluated strength and ductility of stitch and yarn in technological process, as well as. Strength and ductility of technical textiles were evaluated by STN EN ISO norms.

Key words: seat cover, mechanical properties, technical textiles

MODIFIKOVANÉ PP VLÁKNA VYUŽITELNÉ PRE TECHNICKÉ APLIKÁCIE

L. Horbanová a A. Ujhélyiová

*STU v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie vlákien a textilu, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika
luba.horbanova@stuba.sk*

1 ÚVOD

Polypropylén (PP) patrí v súčasnosti medzi svetovo najpoužívanejšie polymérne materiály vo forme najrôznejších produktov. Jedným z nich sú syntetické vlákna, ktoré po ich zavedení do výroby zabezpečili uspokojenie spotrebiteľských požiadaviek na dostupnosť surovín, technológií i zariadení. Zároveň sa minimalizovala spotreba materiálu a energií, ako aj vytváraných emisií v porovnaní s predtým vyrábanými chemickými vláknami. Dobré mechanické vlastnosti, chemická odolnosť a tiež mnoho iných faktorov prispievalo i prispieva k nemalému využívaniu PP vlákien. Z týchto dôvodov sa značne využívajú taktiež v kompozitných materiáloch. Vývojom kompozitov na báze PP môže byť dosiahnuté nahradenie kovov a mnohých typov technických termoplastov vo vysokopevnostných aplikáciách [1, 2]. PP vlákna sa uplatňujú v mnohých oblastiach domáceho aj priemyselného využitia. Významné miesto v priemyselnej oblasti zastávajú v stavebnom sektore ako výstuž v silikátových kompozitoch. Vystužovanie silikátových kompozitov vláknami je vysokoefektívnou metódou regulácie vzniku trhlin na povrchu silikátových materiálov v dôsledku zmršťovania. Náhodne distribuované PP vlákna zabezpečujú „premostňovacie sily“ cez trhliny a tým zabraňujú ich rastu v silikátových kompozitoch, čo zvyšuje ich pevnosť, odolnosť voči pôsobiacemu napätiu ako i celkovú životnosť takéhoto materiálu. PP je cenovo výhodný, environmentálne neškodný a ľahko dispergovateľný. Predpokladá sa, že PP vláknami vystužený silikátový kompozit

bude už v blízkej budúcnosti stále viac využívaným stavebným materiálom prinášajúcim ekonomický profit [3]. Avšak využívanie PP vlákien má aj svoje nevýhody. Špecifické vlastnosti PP vlákien nie vždy umožňujú dosiahnuť ich optimálne úžitkové vlastnosti, čo môže v niektorých prípadoch obmedziť ich použitie. Tento nedostatok je možné odstrániť modifikáciou PP vlákien. Vďaka technickému pokroku a na základe značného využívania metód chemickej a fyzikálnej modifikácie je možné vyrobiť PP vlákna s optimálnymi vlastnosťami. Dosiahne sa napr. intenzívnejšie ukotvenie PP vlákien v cementovej matrici, čím sa výrazne zlepší funkčný účinok PP vlákien vo vzťahu k prenosu a absorpcii deformačnej energie pri formovaní a záťaži silikátových stavebných kompozitov [2].

2 MODIFIKÁCIA POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKIEN

Prítomnosť polypropylénových vlákien ako výstuže v kompozitných silikátových materiáloch spôsobuje zlepšenie pevnosti v ohybe, tuhosti, pevnosti v tlaku, v ťahu a iné. Avšak zlepšenie charakteristík ako pevnosť v ohybe a tuhosť je obmedzené, keďže hydrofóbny PP s hladkým povrchom vykazuje slabú adhéziu k silikátovej matrici. Zvýšenie adhézie PP vlákien k silikátovej matrici je možné dosiahnuť chemickou alebo fyzikálnou modifikáciou [4-7]. Modifikáciou polyméru dochádza k zmenám jeho chemického, fyzikálno-chemického a fyzikálneho charakteru. Uskutočnenie týchto zámerných premien sa deje na rôznych úrovniach štruktúry polyméru, resp.

vlákna. Modifikáciou vlákien dochádza k vylepšeniu ich funkčných vlastností, čo umožňuje významné zlepšenie úžitkových vlastností alebo poskytnutie nových vlastností. Pri posudzovaní výhod alebo nevýhod modifikačného postupu je dôležité poznanie fyzikálnych a chemických zmien, ktoré pri modifikácii nastanú. Zároveň je potrebné zohľadniť náročnosť prístrojovej techniky a metód na vyhodnocovanie týchto zmien [2, 4, 8]. Výber a aplikácia vhodného modifikačného postupu a tiež zlepšenie vlastností PP vlákien závisia predovšetkým od požiadaviek ich využitia. Modifikačné postupy pri výrobe vlákien poskytujú ďalšie možnosti rozšírenia sortimentu a aplikácie PP vlákien [9].

Chemická modifikácia vlákien za účelom zlepšenia ich funkčných vlastností je zvyčajne uskutočňovaná dvoma spôsobmi - kopolymerizáciou základného monoméru druhým monomérom obsahujúcim potrebné funkčné skupiny na zaistenie potrebných vlastností, alebo očkovaním. Chemická modifikácia sa môže uskutočňovať vo fáze syntézy polyméru určeného na výrobu vlákien, alebo počas spracovania polyméru pri príprave vlákien. Zmena chemickej štruktúry vlákien počas prípravy východiskového polyméru môže byť dosiahnutá kopolymerizáciou. V priebehu spracovania polyméru pred zvlákňovaním vlákien môže byť zmena štruktúry docielená prídavkom funkčných skupín, prípadne látok schopných reagovať s polymérom [2]. Reaktívne skupiny sa pri chemickej modifikácii počas polymerizácie pôsobením chemických činidiel viažu chemickou väzbou priamo na makromolekulový reťazec (polypropylén) často za iniciácie žiarenia [10].

Chemická modifikácia, ktorá môže byť v niektorých prípadoch doplnená následnou chemickou úpravou vlákien, zaisťuje úžitkové vlastnosti vlákenných materiálov, ako zvýšenú hydrofilnosť, sorpčné vlastnosti, odolnosť voči horeniu, antistatické vlastnosti, antimikrobiálne vlastnosti, odolnosť voči nečistotám a iné funkčné charakteristiky [2]. Chemická modifikácia vlákien zahŕňa taktiež

aj povrchovú chemickú úpravu vlákien. Medzi najpoužívanejšie spôsoby patria predovšetkým rôzne povrchové impregnácie – povrch vlákna je upravovaný tak, že sa vytvára „chemický most“ medzi stužujúcim vláknom a matricou [11].

Fyzikálnymi metódami sa menia štruktúrne a povrchové vlastnosti vlákien, pričom chemické zloženie vlákien ostáva nezmenené [11].

Pri výrobe fyzikálne modifikovaných vlákien sa používajú metódy [2, 12]:

1. modifikácie v hmote, kedy sa aditívum pridáva priamo do hmoty – matrice vlákna pred alebo počas zvlákňovania a dochádza k zmene nadmolekulovej, morfolologickej a makromorfolologickej štruktúry vlákien v porovnaní s nemodifikovanými vláknami;
2. modifikácie úpravou povrchu, kedy sa napravuje len povrch vlákien aditívami – modifikátormi a dochádza len k zmene makromorfolologickej štruktúry (pričného prierezu alebo vonkajšieho tvaru povrchu vlákien).

Často sa vyskytuje tiež používanie týchto dvoch postupov súčasne. Fyzikálna modifikácia umožňuje získať vlákna so značne vylepšenými alebo úplne zmenenými funkčnými vlastnosťami použitím konvenčného vláknotvorného polyméru, ale bez zmeny chemickej štruktúry [2]. Modifikácia sa používa z dôvodov zmeny rôznych charakteristík vlastností vlákien, napr. na zvýšenie pevnosti, zvýšenie adsorbčnej kapacity, zvýšenie elektrickej vodivosti, zlepšenie odolnosti vlákien voči horeniu a pod [12]. Pri fyzikálnej modifikácii v hmote sú vo fáze prípravy taveniny alebo roztoku na zvlákňovanie alebo bezprostredne pred zvlákňovaním vlákien do hmoty pridávané rôzne typy aditív – polymérne, oligomérne a nízkomolekulové (anorganické a organické), ktoré majú zabezpečiť požadované očakávané vlastnosti vlákien po úprave. Účinnosť a kvalita modifikácie týmito aditívami závisí od viacerých faktorov - typu, vlastností, obsahu a veľkostí častíc aditíva, typu a vlastností polyméru, od spracovateľských

podmienok a pod. Aditíva vo forme častíc sa používajú väčšinou v nízkych koncentráciách. Pri väčších množstvách môžu byť príčinou spracovateľských problémov počas zvlákňovania ako aj zhoršenia mechanických vlastností [2, 12]. Aditíva sú často reaktívne látky, od ktorých sa vyžaduje dobrá dispergovateľnosť v PP, dostatočná termostabilita a vysoký obsah účinnej zložky. Touto modifikáciou sú aditíva ako nosiče nových vlastností vnesené do základného vláknovotvorného polyméru (taveniny alebo roztoku). Ich vnesenie sa prejaví vo vláknach zmenenou štruktúrou a tým aj zmenenými, alebo novými vlastnosťami. Pri PP vláknach môže byť pridaním čiastočiek aditív dosiahnutá zvýšená pevnosť, adsorbčná kapacita a zlepšená odolnosť voči ohňu, v dôsledku možnosti naviazania aditív na maticu kompozitu [2, 4, 12].

Modifikácie povrchu prostredníctvom fyzikálnej úpravy povrchu slabo ovplyvňujú vnútorné vrstvy vlákien. Tieto metódy sú používané vo fáze konečnej úpravy pripraveného vlákna, resp. vláknitého textilného materiálu, pretože modifikácia vlákna vo fáze prípravy je náročná a ekonomicky aj environmentálne menej vhodná. Povrchová modifikácia vlákien je v súčasnosti vo veľkej miere využívaná a študovaná hlavne pre snahu zlepšiť aplikovateľnosť PP vlákien v kompozitoch, s cieľom zmeny hladkého povrchu PP vlákien a zvýšenia ich adhézie k matici kompozitov [2, 3]. K týmto metódam je možné zahrnúť chemické úpravy povrchov PP vlákien za mokra, úpravu horením alebo úpravu studenou plazmou a pod. Výsledkom použitia týchto alebo ďalších metód povrchových úprav boli dosiahnuté zmeny povrchu PP vlákien, ako napríklad zdrsnenie, ktoré môžu zabezpečiť lepšie ukotvenie v matici [3]. Ďalším spôsobom zlepšenia adhézie PP vlákna k matici silikátového kompozitu je zmena prierehového prierezu vlákna na členitejší. Tým sa zvýši merný povrch vlákna, ktorý môže zabezpečiť väčšiu medzifázovú plochu medzi vláknom a silikátovou maticou.

2.1 Fyzikálna modifikácia PP vlákien aditívami

Najbežnejšími metódami modifikácie PP vlákien, ktoré by mali zabezpečiť PP vláknám lepšiu distribúciu a adhéziu k silikátovej matici, je modifikácia anorganickými aditívami vnesenými do hmoty pri príprave vlákien, alebo modifikácia prierehového prierezu vlákien. Výskumom sa zistilo, že začlenením drobných častíc anorganických aditív do PP hmoty, efektívnejšie do povrchových vrstiev vlákna je možné získať vlákna, ktoré sa dajú oveľa ľahšie dispergovať a ktoré veľmi dobre prilnú k materiálu matrice, pravdepodobne z dôvodov výskytu pórov, zdrsnenia povrchov v podobe výčnelkov a iných nerovnomerností na povrchu vlákien [13, 14]. Vplyv aditív na všetky vlastnosti materiálu silne závisí od typu aditíva, hlavne od ich tvaru, chemického zloženia, pomeru ich dávkovania a teplotného rozsahu pri ich použití. Pre špeciálne využitie bol PP modifikovaný pomocou mnohých činidiel v rozsahu od kriedy, uhličitanu vápenatého (CaCO_3), mastenca, sľudy, cementu, skla, síranu bárnateho, prípadne oxidu titaničitého, po vodivé aditíva ako sadze, antikorová oceľ, uhlíkové vlákna, ale aj sklenené a azbestové vlákna a celý rad ďalších aditív [13, 15, 16]. Príkladom vyhovujúcich anorganických aditív sú hlavne krieda a síran bárnatý, ktoré boli zistené ako najvhodnejšie pre ich výraznú hydrofilnosť. Taktiež značná hustota síranu bárnateho v porovnaní s ostatnými uvedenými typmi aditív je považovaná za dôvod ľahšieho a efektívnejšieho rozmiešavania častíc v PP [13].

Je mnoho spôsobov modifikácie PP aditívami s cieľom zlepšenia resp. zmeny mechanických vlastností tak, aby bol použiteľný v širokom rozsahu aplikácií konečných výrobkov. Prídavok anorganických aditív do PP má tendenciu zlepšovať mechanické aj termické vlastnosti, ako pevnosť v ťahu, pevnosť a modul v ohybe, teplotu deformácie, odolnosť voči tečeniu a v niektorých prípadoch aj rázovú

pevnosť. Materiálmi, ako mastenec a uhličitan vápenatý, môžu byť zlepšené tuhosť a rázová pevnosť. Aditíva, ako silány, zirkoničitany a titaničitany, sú tiež často používané, pričom sú schopné reagovať s polymérom a zvyšujú jeho adhéziu [16].

Aditíva sú pridávané do PP v procese prípravy vlákna. Častice aditíva môžu byť zmiešané s PP granulátom, alebo sú začlenené priamo do polyméru počas tavenia pred zvlákňovaním. Miešanie komponentov vlákna je uskutočňované v extrúderi zároveň s tavením PP. Častice aditív zmiešané s PP taveninou, ktoré sa vyskytujú v materiáli počas chladenia (kryštalizácie) vlákna, môžu ovplyvňovať proces kryštalizácie a tým aj tvorbu nadmolekulovej štruktúry vlákien [2, 13, 14]. Častice anorganických aditív musia spĺňať požadované vlastnosti, ako sú hydrofilita a veľkosť častíc. Zvyčajne sa používajú mäkké materiály nepoškodzujúce hubicu extrúdera. Pri výrobe PP vlákien sú kladené požiadavky aj na množstvo, termickú a chemickú stabilitu, dispergáciu a agregáciu, či veľkosť častíc aditív [13].

Zmiešavacie charakteristiky závisia od druhu a množstva pridávaných anorganických častíc. Ak množstvo presiahne 20% celkovej hmotnosti vlákna, dispergácia častíc môže byť náročná. U vlákien s obsahom menej ako 20% celkovej hmotnosti vlákna neboli pozorované žiadne problémy s homogénnym zmiešavaním komponentov [13]. Pridávanie aditív do taveniny alebo roztoku pripraveného na zvlákňovanie vyžaduje použitie látok, ktoré sú chemicky stabilné za podmienok zvlákňovania a následnej tepelnej úpravy, a tiež sú nerozpustné v zvlákňovacom kúpeli a relatívne chemicky stabilné pri zvlákňovaní za mokra [2]. Zložky vlákna sú zmiešavané tak, aby sa získala homogénna dispergácia častíc v PP. Vysoká disperácia a žiadna agregácia aditív v zvlákňovanej tavenine alebo roztoku je dôležitá pre stabilnú výrobu modifikovaných vlákien. Dosahuje sa to tak, že koncentrát s vysokou koncentráciou aditív je pripravený v predstihu, zvyčajne prídavkom dispergačných činidiel, ktoré zabraňujú

agregácii dispergovaných častíc aditíva [2, 13].

Ďalšou požiadavkou na častice aditív je priemerná veľkosť častíc, ktorá by nemala byť väčšia ako 0,5 – 0,6 μm . Konštantný pomer pridaných komponentov musí byť zaistený pre stabilitu vlastností všetkých vyrábaných vlákien.

Špeciálne vlastnosti vlákien je možné zabezpečiť napr. pridaním ohňovzdorných činidiel, čím sa zabezpečí odolnosť voči horeniu vlákien (retardéry horenia). Antimikrobiálne alebo biologicky aktívne vlákna sú vyrobené pridaním biologicky aktívnych aditív [2].

Medzi minerálne aditíva, ktoré sa často používajú pre modifikáciu PP patrí uhličitan vápenatý (CaCO_3). CaCO_3 je zložkou kryštalického minerálu, vápenca alebo mramoru. V súčasnosti vo svete patrí medzi najvýznamnejšie aditíva a medzi najrozšírenejšie spojivá. CaCO_3 je používaný v mnohých aplikáciách v oblasti plastov na zlepšenie napr. mechanických, reologických a optických vlastností. Spracovaný môže byť drvením a frakcionáciou, čím sa prispôsobí takmer všetkým aplikáciám. Dobrá dispergácia a vysoký stupeň čistoty v kombinácii s pozitívnymi vlastnosťami minerálov zaisťujú, že použitie CaCO_3 je ekologicky neškodné [17]. Bežné aditíva ako CaCO_3 alebo mastenec môžu byť použité v PP vláknach pri veľmi nízkej koncentrácii v úlohe pigmentov alebo antistatických aditív. Avšak, pri vyššom obsahu aditíva bez povrchovej úpravy orientácia, ktorá je vyžadovaná pre vysokú pevnosť, je sťažená príliš skorým oddeľovaním na rozhraní. To spôsobuje prerušenie vlákna už v začiatku dĺženia. Pre zachovanie kontaktu medzi fázami počas dĺžiaceho procesu a zaistenie vysokej úrovne homogenity častíc v PP matrici je potrebné v okolí častice aditíva vytvoriť viacvrstvovú medzifázu zloženú z tenkej vrstvy činidla a vrstvy elastoméru väčšej hrúbky [12].

Podľa výsledkov XPS a DSC analýz reaktívne činidlá reagujúce s CaCO_3 aj s PP sú schopné udržať kontakt medzi fázami CaCO_3 a PP vo vysoko orientovaných

vláknach s aditívom. Týmto spôsobom môže byť dosiahnutá vyššia pevnosť v ťahu [12]. Vo výskume Hansena stužujúce vlákna vyrobené z PP o hrúbke 10-100 μm obsahujú 12% anorganických častíc o veľkosti 1-10 μm z celkovej hmotnosti vlákien. Častice sú vo vnútri vlákna, v podstate sa nenachádzajú na povrchu vlákna. Povrch vlákna je hladký, prítomnosť častíc nespôsobuje žiadne vydutiny ani iné nerovnosti. Ako anorganické častice sú použité krieda, alebo síran bárnatý. Pripravené vlákna môžu byť ošetrené povrchovou úpravou (úprava korónovým výbojom, avivážou). Zo špeciálnych vlastností priradovaných týmto vláknám sú zaujímavé ľahká dispergácia častíc v matrici vlákna, ako aj ich výborná fixácia. Navyše vlákna vykazujú výborné vlastnosti, čo sa týka pevnosti a pružnosti materiálov silikátovej matrice, v ktorej sú vlákna prítomné v porovnaní s materiálmi vystuženými konvenčnými PP vláknami. Priaznivý vplyv použitia vlákien s časticami v kompozitných materiáloch je pripisovaný zavedeniu kapilárneho javu medzi matricou a vláknom. Mikroskopickými analýzami bolo zistené, že v PP sú prítomné drobné póry po dĺžení. Predpokladá sa, že tieto póry tvoria spojenie medzi časticami vo vláknach a materiálom silikátovej matrice, v ktorom sú vlákna zapustené. Keďže sú častice zvyčajne hydrofilneho typu, môžu absorbovať vodu, zvyčajne vo forme vlhkosti z materiálu matrice a tým je zavedený istý druh spojenia a výhodnej fixácie. Tieto výstužné materiály sú použiteľné v kompozitných materiáloch zahrňujúcich anorganické pojivo, napr. cement [13]. V poslednom čase bol uskutočňovaný intenzívny výskum najmä v oblasti anorganických nanočastíc. Znižovaním veľkosti častíc sa zvyšuje efektívnosť aditív. Výsledkom je, že koncentrácia aditív do polymérov (vlákien) môže byť redukovaná, ale vlastnosti modifikovaných polymérov, resp. vlákien ostávajú na rovnakej úrovni, ako pri vyššej koncentrácii častíc s väčšou veľkosťou. Navyše, nanočastice sa ľahšie začleňujú do vlákien po zabezpečení

neagregovania častíc navzájom [14]. Nanoveda a nanotechnológia predstavujú v súčasnosti jednu z najperspektívnejších ciest pre inováciu technológií a materiálov. Prinášajú nové, originálne modely, postupy, metódy a materiály [18, 19]. Modifikácia nanočasticami sa v súčasnosti zaraďuje medzi najzaujímavejšie spôsoby modifikácie PP. Veľkosť častíc anorganických aj organických aditív sa pohybuje v rozmedzí nanostupnice. Nanočastice môžu byť v rôznych veľkostiach vytvorené z niekoľkých desiatok alebo stoviek atómov molekúl. Morfológiu môžu mať amorfnú, kryštalickú, sférickú, ihličkovitú, atď. Využitie týchto aditív umožňuje prípravu PP so zmenenými aplikačnými vlastnosťami. Zmenou typu a koncentrácie aditíva, spôsobu dispergácie alebo spôsobu prípravy sa môžu získať nové vlastnosti. Zvýšená pozornosť sa už dlhší čas venuje hlavne anorganickým nanoaditívam s rozmermi v nm [20, 21]. Polyméry plnené časticami aspoň s jedným rozmerom v nanooblasti sa radia medzi nanokompozity. Počet rozmerov dispergovaných častíc, ktoré sú v nanooblasti, určuje typ nanoaditíva. Rozlišujeme tri typy nanočastíc. Prvým sú guľovité nanočastice, kde všetky tri rozmery sú v nanooblasti. Druhým typom sú nanorúrky, wiskery s predĺženou štruktúrou, kde dva rozmery sú v nanooblasti a tretí je väčší. V treťom type ide o vrstevnaté silikátové nanokompozity s jedným nanorozmerom. Aditíva sú prítomné vo forme platničiek, ktoré sú hrubé niekoľko nanometrov, široké a dlhé tisíc nanometrov [22]. Štruktúra nanokompozitov závisí od zložiek a postupov použitých pri ich príprave. Dispergáciou vrstevnatých silikátov v polyméri je možné získať tri hlavné typy kompozitov - interkalované nanokompozity, exfoliované nanokompozity a konvenčné kompozity. Interkalované nanokompozity vznikajú včlenením rozvinutého reťazca polyméru do vrstvenej štruktúry aditíva. Dochádza k zväčšeniu medzirstrovej vzdialenosti nanoaditív a vzniku pravidelne

kryštalicky usporiadaných oblastí polymérnych vrstiev a vrstiev aditíva v nanorozmeroch [23, 25]. Exfoliované nanokompozity vznikajú separáciou a náhodnou dispergáciou jednotlivých vrstiev aditíva v polymérnej matrici. Priemerná vzdialenosť medzi separovanými vrstvami závisí od množstva vrstveného aditíva [24, 25]. Ak polymér nepreniká medzi vrstvy aditíva dochádza k vzniku konvenčného kompozitu [26]. Pri interkalovaných a exfoliovaných nanokompozitných materiáloch boli v porovnaní s konvenčnými kompozitmi zistené zlepšené mechanické, termické, elektrické a bariérové vlastnosti. Zároveň exfoliované systémy dosahujú lepšie výsledky pri hodnotení mechanických vlastností ako interkalované nanokompozity [25].

2.2 Fyzikálna modifikácia povrchu PP vlákien

Polypropylénové vlákna, ktoré majú obmedzenú schopnosť chemicky reagovať pre hydrofóbny charakter reťazca, sa v posledných rokoch stali atraktívnejšie ako výstužný materiál pre matrice silikátových kompozitov aj preto, že sú značne termicky stabilné, extrémne odolné a najľahšie z textilných vlákien [1]. Niektoré vlastnosti ako pevnosť v ťahu, zmrašťovanie, odolnosť proti priepustnosti a životnosť silikátových materiálov boli výrazne vylepšené po vystužení silikátovej matrice PP vláknami [2–6]. Avšak usporiadaná chemická štruktúra, nedostatok polarít, a tiež hladkosť povrchu PP vlákien spôsobujú chabé adhézne charakteristiky medzi vláknami a silikátovou matricou. Predtým, ako dosiahne vlákno svoju najvyššiu pevnosť v ťahu pri namáhaní silikátového kompozitu spevneného vláknami, sú už vlákna a silikátová matrica od seba oddelené. Slabé väzbové charakteristické vlastnosti sú teda vážnym obmedzením efektívneho použitia PP vlákien v silikátových matriciach s vyššou výkonnosťou. V posledných rokoch bolo aplikovaných množstvo techník povrchových úprav PP vlákien pre zlepšenie medzifázovej

pevnosti medzi PP vláknami a silikátovou matricou [27–30].

PP je odolný a neaktívny vo vzťahu k väčšine chemikálii. Modifikácia jeho povrchu je preto nevyhnutná pre získanie dostatočnej interakcie medzi vláknom a matricou vystužovaného materiálu. Povrch môže byť modifikovaný tepelnou úpravou, vystavený chemickej modifikácii, elektrickej modifikácii, mechanickej modifikácii prípadne kombinácii týchto metód [13].

Efektívny spôsob tepelnej úpravy je prechod PP cez plynový plameň. Dochádza tým k prerušeniu niektorých medzimolekulových väzieb, čím vzniká možnosť vytvárania polárnych skupín na povrchu [13].

Chemická úprava môže prebiehať rôznymi spôsobmi napr. kopolymerizáciou, primiešavaním prášku alebo aplikovaním kvapalín na povrch. Použitie chemikálii je zvolené podľa požadovaných vlastností na povrchu, napr. dobrá fixácia vlákien v matrici silikátového kompozitu. Prospešnou je najmä chemická úprava zahrňujúca zavedenie OH-, COOH- a/alebo anhydridových skupín do polyolefínových zložiek. Príkladom chemických látok vhodných pre zavedenie týchto skupín sú vinylalkohol, kyselina akrylová alebo anhydrid kyseliny maleínovej [13].

Príkladom elektrickej úpravy, u ktorej sa zistili požadované vlastnosti a ktorá sa značne používa pri výrobe syntetických vlákien na celom svete, je úprava korónovým výbojom. Je to úprava intenzívnym elektrickým výbojom zo špeciálnej elektródy na povrch vlákna. Pomerne vysoké napätie (okolo 25 kV a 20 kHz) je potrebné, aby elektróny získali požadovanú energiu na prienik povrchom vlákna. Pri náraze elektrónu na polymérny reťazec vo vysokej rýchlosti sa väčšina týchto reťazcov naruší, čo dáva možnosť vytvárania karbonylových skupín prostredníctvom ozónu (O₃) vo vzduchu. Vytváranie karbonylových skupín robí povrch polárnym a tým vhodným pre reakcie s inými chemickými látkami. Pri úprave metódou elektrofyzikálnou alebo plazmovou, kde je ako pracovný plyn použitý vzduch, dochádza k povrchovej oxidácii

vlákien za vzniku polárnych funkčných skupín – hydroxylových, karboxylových a iných. Hydrofilita sa zvyšuje a elektrizácia sa znižuje, čo je obzvlášť dôležité pri použití syntetických hydrofóbných vlákien. Tieto metódy sú dostatočne efektívne a nevytvárajú škodlivé emisie [2, 13].

Mechanická úprava povrchu PP vlákien môže zahŕňať pieskovanie a môže byť uskutočnená napr. v pieskovacej komore. Existuje ale aj mnoho ďalších mechanických úprav, ktorých charakteristickým rysom je dosiahnutie ďalšieho štiepenia reťazcov na povrchu vlákna v axiálnom smere. Vytváranie vlnitého povrchu tvarovaním je tiež veľmi významnou modifikáciou povrchu [13]. V niektorých prípadoch zmena alebo modifikovanie povrchových vlastností vlákien môžu byť veľmi prospešné pre možné špecifické použitie. Vlákna môžu byť vyrobené ako hydrofilné, hydrofóbné alebo antistatické, prípadne môže byť uľahčená ich dispergácia v matrici príslušného materiálu. Povrchová modifikácia zahŕňa úpravu vlákien činidlami ako zmáčací prostriedok, napr. takzvaná „hydrofilná aviváž“ alebo antistatické činidlo. Druh použitého činidla musí byť taký, aby uspokojoval kvalitatívne požiadavky na povrch vlákna [13].

2.3 Povrchová modifikácia PP vlákien pre použitie v silikátových kompozitoch

Povrchová oxidácia PP vlákien môže byť uskutočnená pomocou plameňovej oxidácie alebo chemickou oxidáciou za mokra. V procese plameňovej oxidácie sa rôzne druhy plynov miešajú v určitých podieloch a horia v špeciálnom plameni. Výsledkom je, že niektoré skupiny obsahujúce kyslíkové atómy sú zavedené na povrch PP vlákien. Pomocou XPS analýzy, Pijpers a Robert [31] zistili, že na povrchu PP vlákien po úprave plameňom sú veľké množstvá kyslíkových atómov.

Pri použití chemickej oxidácie za mokra je zvyčajne použitá zmes $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4/H_2O$. Roztok je schopný odstrániť nečistoty a amorfné oblasti na povrchu vlákna. PP vlákna taktiež nadobudnú vnútorné mikro-

otvory komplikovaných tvarov a hydrofilné skupiny sa počas úpravy dostávajú na povrch týchto vlákien. Preto je po úprave výrazne zlepšená schopnosť zmáčania a medzifázová pevnosť medzi PP vláknami a silikátovou matricou [29].

Aj keď je proces úpravy oxidáciou veľmi jednoduchý a nie je potrebné špecifické vybavenie, je ťažké pre priemyselnú prax osvojiť si tento proces. Dôvodom je dlhá perióda úpravy, ale tiež veľa krokov ako neutralizácia, čistenie a sušenie, ktoré sa vyžadujú po oxidácii. Taktiež zložky použité v úprave sú škodlivé pre ľudský organizmus aj pre životné prostredie [29].

Počas výroby chemických vlákien sú niektoré organické zložky nanosené na ich povrchu ako ochranná vrstva na zabezpečenie ich odolnosti proti oxidácii alebo mechanickému poškodeniu. Na povrchovú úpravu PP vlákien pre elimináciu ochrannej vrstvy boli použité kyseliny a zásady, čím sa drsnosť PP vlákien a medzifázová spojovacia pevnosť PP vlákna a silikátovej matrice zvýšila. Upravený povrch PP vlákien je možné zaznamenať pomocou SEM. Taktiež je možné sledovať redukciu vzniku trhlín plastickým zmrašťovaním. Napríklad, ak množstvo PP vlákien pridaných do cementu je 0,10%, podiel redukcie vzniku trhlín plastickým zmrašťovaním je 60%. Ak sú pridané PP vlákna upravované zásadami, podiel sa znížil na 15,5% po pridaní týchto vlákien do cementu [29, 32].

Očkovanie polárnych monomérov, zvyčajne vinylových monomérov ako kyselina akrylová, anhydrid kyseliny maleínovej, na povrch PP vlákien je jednou z najúčinnějších metód modifikácie, ktorá zabezpečuje výbornú hydrofilnosť povrchu a výborne vylepšuje ich povrchové napätie. Aj keď bolo v posledných rokoch veľa výskumov zameraných na povrchovú úpravu PP vlákien očkovaním, táto technika je stále vzdialená pre modifikáciu PP vlákien používaných v silikátových kompozitoch [29, 33]. Garg a spol. [34] sledovali druh povrchovej modifikácie očkovaním, ktorá bola uskutočnená v dvoch stupňoch. V prvom stupni boli PP vlákna hydroxylované úpravou

vodným roztokom $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ v silnom prúde dusíka. V druhom stupni, hydroxylované PP vlákna boli podriadené očkovaniu akrylamidom za použitia dusičnanu ceričito-amónneho ako iniciátora. Buchenska [35] taktiež prezentovala novú metódu očkovania, ktorá bola tiež urobená v dvoch krokoch. Východiskovým bodom týchto procesov je po aktivácii miest na povrchu PP vlákien vytlačanie toluénového roztoku obsahujúceho benzoylperoxid (BPO). V druhom kroku dochádza k homopolymerizácii kyseliny akrylovej. Stupeň naočkovania kyseliny akrylovej použitím tejto metódy je vyšší a maximálne môže dosiahnuť 72%.

V porovnaní s inými modifikáciami tieto očkovania majú veľký potenciál pre modifikáciu PP vlákien používaných pre silikátové kompozity. Dôvodom je, že ich procesy produkcie sú jednoduché a nespôsobujú poškodenie životného prostredia ani zdravia. Iné metódy očkovania, využívajúce γ a UV žiarenie, sú tiež používané ako modifikačné úpravy PP vlákien. Avšak nákladné zariadenie a veľká spotreba energie obmedzuje ich priemyselné využívanie [29].

Silánové spojovacie činidlo s nízkou molekulovou hmotnosťou má na kremíkovom atóme naviazané funkčné skupiny s rozdielnou aktivitou so vzorcom $RSiX_3$. X reprezentuje alkyl-kyslíkové skupiny, ktoré môžu hydrolyzovať a potom reagovať s minerálmi majúcimi hydrofilný povrch za vzniku Si-O-Si chemickej väzby. R reprezentuje niektoré organické skupiny, ktoré majú značnú reaktivitu, napríklad vinylové skupiny, amidové skupiny, skupiny esteru kyseliny metakrylovej, atď., a môžu reagovať s reťazcami polymérov. Preto sú silánové spojovacie činidlá často používané na modifikáciu PP vlákien za účelom zlepšenia adhezívnej pevnosti medzi PP vláknami a matricou silikátového kompozitu [36].

Pevnosť v ohybe silikátových kompozitov sa značne zvyšuje po vystužení silikátovej matrice PP vláknami upravenými silánovými spojovacími činidlami. Reakčný

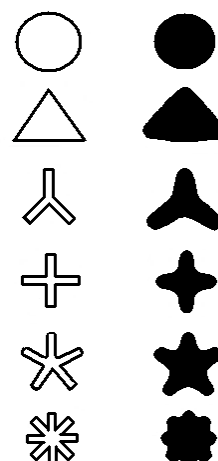
mechanizmus silánových spojovacích činidiel nebol jednoznačne objasnený žiadnou z existujúcich teórií. Silánové spojovacie činidlá značne vylepšujú adhezívnu pevnosť medzi silikátovou matricou a PP vláknami a to aj napriek tomu, že s PP vláknami nereagujú. Príkladom PP vlákien upravených silánovým spojovacím činidlom je Durafiber, produkt Hill Brothers Chemical Co., ktorý je značne používaný v stavebnom priemysle [29, 36].

Adhézia PP vlákien k silikátovej matrici môže byť zvýšená taktiež použitím zmáčacieho prostriedku. Schopnosť kvapaliny zmáčať tuhé látky závisí od povrchového napätia kvapaliny. Čím je menšie povrchové napätie kvapaliny, tým lepšia je zmáčacia schopnosť. Pretože povrchové napätie PP je o dosť menšie ako povrchové napätie vody, voda sa nemôže roztekať na povrchu PP vlákien. Preto po malom pridaní zmáčacieho prostriedku do vody bude povrchové napätie vody efektívne znížené a schopnosť zmáčania PP vlákna vodou bude značne zlepšená. Wang a spol. [37] študovali efekt troch druhov zmáčacích prostriedkov na výkonnosť silikátovej matrice vystuženej PP vláknami a zistili, že adhezívna pevnosť medzi PP vláknami a silikátovou matricou sa zvyšuje a výstužný aj stužujúci efekt je vyšší pridaním malého množstva zmáčacieho prostriedku. Avšak v prípade PP vlákien impregnovaných zmáčacím prostriedkom sa hydrofilnosť znižuje s časom z dôvodu úniku zmáčacieho prostriedku z pórov. Aj keď je táto technika extrémne jednoduchá, nezaistuje permanentnú hydrofilnosť PP vlákien, pretože tenzidy zmáčacích prostriedkov alebo zmáčacie prostriedky sa absorbujú iba fyzikálne a neviažu sa na povrch PP vlákien chemicky [29].

Ďalším typom povrchovej úpravy je úprava povrchu PP vlákien plazmou a následná chemická úprava. Pri tejto modifikácii sa využíva úprava reaktívnou a nereaktívnou plazmou. Počas modifikácie nereaktívnou plazmou v atmosfére inertných plynov alebo H_2 , plazma nereaguje s polymérom, ale len energeticky nabúra povrchové vrstvy polyméru. Vzniknuté aktívne miesta reagujú

vzájomne za vzniku spojovacej vrstvy [29]. Mechanizmus modifikácie reaktívnou plazmou môže byť opísaný nasledovne: počas pôsobenia plazmy v atmosfére kyslíka alebo plynov oxidov je plazma v kontakte s polymérom. Ich vzájomnou reakčnou schopnosťou sa na povrchu PP vytvoria funkčné skupiny obsahujúce kyslík, ktoré umožnia tvorbu spojovacej vrstvy. Pri opracovaní PP plazmou v atmosfére kyslíka môžu prebiehať reakcie, ktorých výsledkom je prítomnosť veľkého počtu funkčných skupín s obsahom kyslíka na povrchu polyméru. Zo skorších štúdií vyplýva, že rôzne úpravy plazmou v plynnej atmosfére môžu byť vhodné pre rôzne typy polymérnych vlákien a majú rozdielny modifikačný efekt na PP vlákna [29, 38, 39]. Aj keď je úprava plazmou veľmi efektívnou technikou modifikácie povrchov polymérov bez významného ovplyvňovania štruktúry hmoty a vlastností, nemôže byť rozsiahlo využitá v priemyselných technológiách, z dôvodu vplyvu množstva faktorov (teplota, čas, atď.) na efektívnosť tejto úpravy [29].

Ďalším typom fyzikálnej modifikácie PP vlákien je modifikácia ich prierečného prierezu. Technologickými postupmi prípravy syntetických vlákien profilovaním v priechom a pozdĺžnom smere sa môže získať rad profilov vlákien s rôznymi povrchmi a povrchovými vlastnosťami [40]. Jednotlivé vlákna sú vyrábané v značnej rozmanitosti geometrických foriem vrátane kruhových alebo mnohoúhelníkových prierezov s hladkým povrchom, alebo nepravidelným prierezom, kde sa prierez môže meniť počas celej dĺžky vlákna. Vlákna môžu byť pripravené tiež vo forme multifilamentov alebo monofilamentov. Využitie tvarovaných vlákien so špeciálnymi alebo výrazne nepravidelnými profilmi je veľmi perspektívne. Vlákna sú vyrábané prostredníctvom zvlákňovacích hubíc so zodpovedajúcimi profilovanými otvormi (Obr. 1) [2, 41].



Obr. 1 Profily zvlákňovacích hubíc a príslušné priečne prierezy vlákien

Špecifické techniky výroby vlákien umožňujú aplikáciu vlákien takmer každej geometrie. Priečnu a pozdĺžnu geometriu vlákien opisujú charakteristiky, ako je tvar a veľkosť povrchu vlákien, objem vlákien, merný povrch vlákien a kapilárny systém medzi vláknami [40, 41]. Na hodnotenie charakteristík profilovaných vlákien sú používané vzťahy [42]:

Stupeň rozvetvenia:	$R = P_N^2 / S_N$	
Stupeň zaplnenia:	$Z = S_N / S_Y$	
Stupeň členitosti:	$\check{C} = P_N / P_Y$	
Stupeň deformácie:	$D = R / r$	
Koeficient plnosti (pre duté vlákna):	$F_P = (1 - A_D) / A_V$	

kde P_N - obvod prierezu, S_N - plocha prierezu, S_Y - plocha opísaného kruhu, P_Y - obvod opísaného kruhu, R - polomer opísaného kruhu, r - polomer vpísaného kruhu, A_D - plocha dutín, A_V - plocha vlákna.

Veľkosť a tvar priečného prierezu má dôležitý dopad na fyzikálne a mechanické vlastnosti vlákien a tiež na aplikáciu konečného použitia výrobku. Profilovanie vlákna napríklad výrazne zvyšuje trecie sily medzi vláknami a tiež kryciu schopnosť vlákien. Vytváranie otvorených pórov vo vláknach umožňuje výrazné zvýšenie sorpčných vlastností [2].

Najčastejšie používanými profilmi sú trojuholníkový a ypsilonové „trilobal“. Pre tieto vlákna je charakteristická vysoká flexibilita s nižším momentom zotrvačnosti v plochej časti pri ohybe v porovnaní s vláknami s kruhovým prierezom [2].

Ni a spol. [43] vyvinuli druh PP vlákien, ktorých tvar priečného prierezu je štvorlístkový alebo oblúkový. Môžu byť ľahko zvláknené a ich výhodami sú vysoká dispergovateľnosť a adhézia v silikátových kompozitoch, odolnosť voči trhlinám a žiareniu a silná schopnosť absorpcie ultrafialových lúčov. Testy vyťahovania indikujú, že priemerná sila potrebná na vytiahnutie PP vlákien so štvorlístkovým tvarom je oveľa vyššia ako u PP kruhového tvaru. Bolo zistené, že medzifázová adhezívna pevnosť medzi PP vláknami a silikátovou matricou je rovná vytvorenému medzifázovému povrchu PP vlákien. Medzifázová adhezívna pevnosť je priamo úmerná medzifázovému obvodu PP vlákien [43-46].

PP vlákna s množstvom mikropórov môžu byť vyrobené pridaním nukleačného činidla so schopnosťou tvorby β -modifikácie PP. Aj keď tento proces je ekonomicky výhodný a PP vlákna sú odolné voči kyselinám aj zásadám, v dôsledku prítomnosti mikropórov môže nastať u týchto PP vlákien pokles mechanických vlastností [29].

3 ZÁVER

PP vlákna, použité ako výstuž v kompozitných silikátových materiáloch, umožňujú dosiahnuť zlepšenie vlastností týchto materiálov, ako pevnosť v ohybe, tuhosť, pevnosť v tlaku, v ťahu a iné. Pre ich slabú adhéziu k silikátovej matrici, ktorá je

spôsobená hydrofóbnym charakterom PP reťazca a hladkým povrchom, je potrebná chemická alebo fyzikálna modifikácia týchto PP vlákien pred ich aplikáciou do silikátových kompozitov. Ako vyplýva z prezentovaných prác značné zvýšenie adhézie PP vlákien k silikátovej matrici sa dá dosiahnuť zdrsnením povrchu PP vlákien anorganickými aditívami, napr. CaCO_3 . Častice CaCO_3 na povrchu vlákna zabezpečia lepšiu adhéziu k silikátovej matrici vyplývajúcu z rovnakého charakteru materiálu. Ďalšie zvýšenie adhézie je možné zabezpečiť aj zvýšením kontaktnej plochy medzi PP vláknami a matricou zmenou členitosti priečného profilu vlákna.

4 LITERATÚRA

1. Harutun G.K.: Handbook of polypropylene and polypropylene composites, Marcel Dekker, New York, 1999, III-V
2. Perepelkin K.E.: Principles and methods of modification of fibres and fibre materials, Fibre chemistry, 37 (2), 2005, 123-140
3. Felekoglu B.; Tosun K.; Baradan B.: A comparative study on the flexural performance of plasma treated polypropylene fiber reinforced cementitious composites, Journal of Materials Processing Technology, 209 (11), 2009, 5133-5144
4. Bolhová E.; Ujhelyiová A.; Marcinčin A.: Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vlákien klasickým postupom z kúpeľa I. Časť, Vlákna a textil, 11 (4), 2004, 147-153
5. Sun Z.; Xu Q.: Microscopic, physical and mechanical analysis of polypropylene fiber reinforced concrete, Materials Science and Engineering, A 527, 2009, 198-204
6. Lee S.D.; Sarmadi M.; Denes E.; Shohet J.L.: Surface modification of polypropylene under argon and oxygen-rf-plasma conditions, Plasmas and Polymers 2 (3), 1997, 177-197
7. Singh S.; Shukla A.; Brown R.: Pullout behavior of polypropylene fibers from cementitious matrix, Cement and Concrete Research, 34, 2004, 1919-1925
8. Jambrich M.; Pikler A.; Diačík J.: Fyzika vlákien, Alfa, Bratislava, 1988
9. Ujhelyiová A.; Bolhová E.; Vaľková K.; Marcinčin A.: Dyeability of blend polypropylene/polyester fibers with disperse dyes, Vlákna a textil, 12 (2), 2005, 48-52
10. Marcinčin A.: Procesy prípravy syntetických vlákien, SVŠT, Bratislava, 1989

11. Krolsová D.; Vacková T.: Přírodní rostlinná vlákna jako vyztužující prvky polymérních matric, *Plasty a kaučuk*, 43 (3-4), 2006, 6-8
12. Marosi Gy.; Tohl A.; Bertalana Gy.; Anna P.; Maatouga M.A.; Ravaditsa I.; Bertóti I.; Tóth A.: Modified interfaces in multicomponent polypropylene fibers, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 29 (9-10), 1998, 1305–1311
13. Hansen A.S.: Reinforcing fibers and method of producing the same, U.S. Patent number 5,330,827, 1994
14. Broda J.; Gawłowski A.; Fabia J.; Ślusarczyk C.: Supermolecular Structure of Polypropylene Fibres Modified by Additives, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 15 (5-6), 2007, 30-33
15. Balow M.J.: Growth of Polypropylene Usage as a Cost-Effective Replacement of Engineering Polymers, Harutun, G. K., *Handbook of PP and PP composites*, Marcel Dekker, New York, 1999, 1–14
16. Constable R.C.: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites, Harutun, G. K., *Handbook of PP and PP composites*, Marcel Dekker, New York, 1999, 39-80
17. Möller B.: Polymer additives, [online], [cit: 10. 1. 2011], Dostupné na internete: <http://www.bm-chemie.de/content/en/polymeradditives/download/polymeradditives.pdf>
18. Kelsall R.; Hamley I.; Geoghegan M.: Nanoscale science and technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
19. Marcinčin A.; Dolgoš O.: Polymérne (vláknité) nanokompozity, príprava, štruktúra a vlastnosti; *Vlákna a textil*, 12 (3), 2005, 121-127
20. Fleischmannová L.; Borsig E.: Štruktúra, príprava a vlastnosti polymérov s obsahom anorganického nanoplňiva, *Vlákna a textil* (2) 2005, 68-72
21. Dulíková M.; Ujhelyiová A.: Štruktúra a bariérové vlastnosti PP vlákien modifikovaných nanoaditívami - I. Štruktúra PP nanokompozitných materiálov, *Vlákna a textil*, 13 (1-2), 2006, 33-37
22. Mlynarčíková Z.; Borsig E.: Nanocomposites of polypropylene Part.2 Nanocomposites, *Vlákna a textil*, 10 (4), 2003, 172-175
23. Bolhová E.; Ujhelyiová A.; Marcinčin A.: Modifikácia polypropylénu za účelom farbenia PP vlákien klasickým postupom z kúpeľa II. Časť, *Vlákna a textil*, 12 (1), 2005, 33-36
24. Ajayan P.M.; Schadler L.S.; Braun P.V.: *Nanocomposite Science and Technology*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003
25. Gacitua W.; Ballerini A.; Zhang J.: Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review, *Maderas Ciencia y tecnología*, 7 (3), 2005, 159-178
26. Jurenková M.; Marcinčin A.: Fiber-forming polymer nanocomposites. I. Structure of polymer nanocomposites , *Vlákna a textil*, 10 (4), 2003, 189-193
27. Hannant D.J.: Durability of polypropylene fibers in portland cementbased composites: eighteen years of data, *Cement and Concrete Research*, 28 (12), 1998, 1809–1817.
28. Feldman D.; Barbalata A.: *Synthetic Polymers*, Chapman and Hall, Londýn, 1996, 253–256
29. Wang W.; Wang L.; Shi Q.; Yu H.; Chen T.; Wang C.; Sun T.: Progress of the Surface Modification of PP Fiber Used in Concrete, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45 (1), 2006, 29–34
30. Toutanji H.; McNeil S.; Bayasi Z.: Chloride permeability and impact resistance of polypropylene-fiber-reinforced silica fume concrete, *Cement and Concrete Research*, 28 (7), 1998, 961–968.
31. Pijpers A.P.; Robert J.M.: Adhesion behaviour of polypropylenes after flame treatment determined by XPS(ESCA) spectral analysis, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121 (1-3), 2001, 299–313
32. Mu B.; Meyer C.; Shimanovich S.: Improving the interface bond between fiber mesh and cementitious matrix, *Cement and Concrete Research*, 32 (5), 2002, 783–787.
33. Ibon A.A.; Thomas L.; Alexander B.: Wetting behavior of flax fibers as reinforcement for polypropylene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 2003, 580–589
34. Garg D.H.; Lenk W.; Berwald S.; Lunchwitz K.; Simon F.; Eichhorn K.J.: Hydrophilization of microporous polypropylene; celgard1 membranes by the chemical modification technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (12), 1996, 2087–2104
35. Buchenska J.: Polypropylene fibers grafted with poly(acrylic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (11), 2002, 2295–2299
36. Li Z.K.; Peng J.H.; Chen M.F.; Cai W.: Surface modification of PP fibers used in concrete, *China Concrete and Cement Products*, 4, 2003, 44–46
37. Wang D.S.; Luo Q.Z.; Li F.T.; Li L.: Effects of surfactants on the performances of polypropylene fibers reinforced cement, *China Concrete and Cement Products*, 6, 2000, 42–43
38. Feldman D.; Denes F.; Zeng Z.; Denes A.R.; Banu D.: Polypropylene fiber-matrix bonds in cementitious composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14 (13), 2000, 1705–1721
39. Zhang C.; Gopalaratnam V.S.; Yasuda H.K.: Plasma treatment of polymeric fibers for improved performance in cement matrices, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2000, 1985–1996

40. Murárová A.; Jambrich M.; Balogová A.: The influence of textiles material composition on their physiological properties, *Vlákna a textil*, 11 (1), 2004, 3-8
41. Zollo R.F.: Fiber-reinforced concrete, An overview after 30 years of development, *Cement and Concrete Composites*, 19 (2), 1997, 107-122
42. Blažej A.; Šutá Š.: *Vlastnosti textilných vlákien*, Alfa, Bratislava, 1982
43. Ni J.H.; Wang Y.M.; Zhou W.; Pan X.Q.: Modified polypropylene staple for concrete and mortar, CN Patent 1,273,951, China, 2000
44. Ma Y.P.; Tan M.H.; Wu K.R.: Influence of different geometric (cross-section) polypropylene fibers on the performances of polypropylene fibers reinforced cement, *China Concrete and Cement Products*, 2, 2001, 38-40
45. Ma Y.P.; Tan M.H.: Effects of polypropylene fibers on the physical and mechanical properties of cement based composites I. Plastic shrinkage cracking resistance, *Journal of Building Materials*, 3 (1), 2000, 48-52
46. Bao Y.P.; Chu C.Y.: The relation between fiber cross-section shape and bonding force of fiber-binder interface, *Journal of China Textile University*, 23 (3), 1997, 8-12

POLYAMIDY, POLYAMIDOVÉ VLÁKNA A ICH MODIFIKÁCIA

J. Ryba, M. Krištofič a A. Ujhelyiová

*Oddelenie vlákien a textilu, Ústav polymérnych materiálov, FCHPT, STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika
jozef.ryba@stuba.sk*

1 ÚVOD

Syntetické vlákna prispeli výraznou mierou k zlepšeniu života ľudí v modernej spoločnosti. Spočiatku sa vyzdvihovali len ich výhodné vlastnosti, ale neskôr bolo poukázané aj na ich nedostatočné vlastnosti v porovnaní s prírodnými vláknami.

Polyamidové vlákna sa vyznačujú vysokou kvalitou z hľadiska mechanických vlastností, ale aj hladkým povrchom, nízkou sorpciou vodných pár a sklonom k tvorbe elektrostatického náboja. Negatívne vlastnosti vlákien možno čiastočne, alebo úplne odstrániť modifikáciou a tak získať vlákna so špecifickými vlastnosťami [1]. Polyamidové (PA) vlákna majú niekoľko vhodných vlastností, ktoré ich predurčujú na použitie v textilnom priemysle. Naopak v niektorých vlastnostiach, akými sú napríklad elektrické a sorpčné, však nedosahujú úroveň prírodných vlákien. Zlepšenie týchto vlastností môže byť dosiahnuté prostredníctvom chemickej alebo fyzikálnej modifikácie PA vlákien [2]. Polyamidy, ako vláknotvorné polyméry našli široké uplatnenie najmä v textilných aplikáciách (najmä alifatické polyamidy), ale aj v technických oblastiach (prevažne aromatické polyamidy). Príprava nových polymérov pre špecifické aplikácie je časovo náročný a drahý proces. Veľmi vhodnou alternatívou je príprava kopolymérov s modifikovanými vlastnosťami (chemická modifikácia), alebo príprava zmesí už existujúcich polymérov a kopolymérov (fyzikálna modifikácia) s cieľom získať materiál s požadovanými vlastnosťami. Z ekonomického hľadiska je pri príprave kopolymérov výhodné použiť

lacné základné monoméry a ako komonoméry ľahko dostupné zložky.

Dôležitou otázkou, a to nielen v prípade komerčných polyamidov, ale aj novo vyvíjaných polyamidov, kopolyamidov, či modifikovaných polyamidov a ich zmesí je zachovať ich dobré vlastnosti, zabezpečiť ich odolnosť voči vonkajším vplyvom, predĺžiť životnosť finálneho výrobku a dodať mu ďalšie výhodné vlastnosti, ktoré podstatne zvýšia jeho úžitkové vlastnosti [3]. Polyamidové vlákna nachádzajú najväčšie uplatnenie pri výrobe kobercov, dekoračných textílií, plášťov pneumatík osobných áut a v mnohých ďalších priemyselných aplikáciách. V roku 1990 bola celková produkcia PA 6 vo svete $3,5 \times 10^6$ t a v roku 2005 až $4,55 \times 10^6$ t [4]. V súčasnosti sa z polyamidu často pripravujú nanokompozity využitím vrstevnatých silikátov ako nanoplíniv. Vrstevnaté silikáty sú anorganické materiály patriace do skupiny ílových materiálov, ktoré sa skladajú z navzájom spojených vrstvičiek. Ílovité materiály (silikáty) môžu byť prírodné, alebo synteticky pripravené [5].

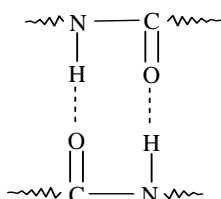
Polymérové nanokompozity silikátov tvoria novú triedu materiálov, ktoré vykazujú zlepšené vlastnosti pri väčšom zaťažení v porovnaní s bežnými plnenými mikrokompozitmi, ako sú mechanické a rozmerové vlastnosti, bariérové vlastnosti, tepelná stabilita i znížená horľavosť [6].

2 POLYAMIDY

2.1 Charakteristika polyamidov

Polyamidy sú makromolekulové látky, ktoré obsahujú pravidelne sa opakujúce amidické -CO-NH- skupiny. Medzi najrozšírenejšie

patria alifatické polyamidy. V ich pravidelnej štruktúre sú reťazce navzájom prepojené vodíkovými väzbami medzi amidickými skupinami (Obr.1). Tieto väzby ovplyvňujú kryštalickú štruktúru a jej obsah (30 až 50%). K najvýznamnejším alifatickým polyamidom patria polyamidy 6 a 66 (PA 6 a PA 66) [7].



Obr. 1 Schematické znázornenie vodíkových mostíkov medzi makromolekulami PA

2.2 Rozdelenie a spôsoby prípravy polyamidov

Polyamidy možno rozdeliť na tri základné skupiny:

1. *Homopolyamidy*, pripravené z aminokarboxylových kyselín, alebo laktámov.

2. *Heteropolyamidy*, ktoré sú pripravené z diamínov a dikarboxylových kyselín.
3. *Kopolyamidy*, vznikajúce kombináciou minimálne dvoch komonomérov resp. troch zložiek, t.j. jedného komonoméru a dvoch zložiek a tak môže vzniknúť štruktúra štatistického alebo blokového, výnimočne alternujúceho kopolyméru.

Označenie polyamidu (napr. PA 610) je dané počtom atómov uhlíka v diamíne (6) a počtom atómov uhlíka v dikarboxylovej kyseline (10), z ktorých bol polyamid pripravený [3].

2.3 Príprava polyamidov

Polyamidy sa dajú pripraviť polykondenzáciou v tavenine, polyadíciou ϵ -kaprolaktámu (KL), nízkoteplotnou roztokovou polymerizáciou, priamou amidáciou, reakciou chloridov s amínmi, adíciou amínov na aktívne dvojité väzby, polymerizáciou izokyanátov, reakciou formaldehydu s dinitrilmí, reakciou dikarboxylových kyselín a diizokyanátov, ale aj reakciou diazolaktonov a diamínov.

Tab. 1 Typy komerčných polyamidov

Monomér	Názov	Označenie
Polyamidy na báze alifatických monomérov		
6-hexánlaktám (ϵ -kaprolaktám)	poly(ϵ -kaprolaktám) poly(6-hexánlaktám)	PA 6
kys. 11-aminoundekánová	poly(11-aminoundekánamid)	PA 11
12-dodekalaktám (12-laurolaktám)	poly(dodekalaktám) poly(laurolaktám)	PA 12
tetrametyléndiamín kys. adipová	poly(tetrametylénadipamid)	PA 46
hexametyléndiamín kys. adipová	poly(hexametylénadipamid)	PA 66
hexametyléndiamín kys. azealová	poly(hexametylénazelamid)	PA 69
hexametyléndiamín kys. sebaková	poly(hexametylénsebakamid)	PA 610
hexametyléndiamín kys. dodekándiová	poly(hexametyléndodekánamid)	PA 612
dodekametyléndiamín kys. dodekándiová	poly(dodekametyléndodekánamid)	PA 1212

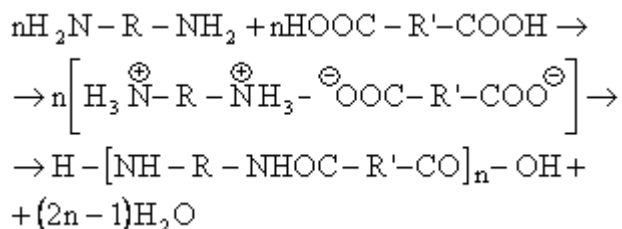
Polyamidy na báze aromatických monomérov		
m-xylyldiamín kys. adipová	poly(m-xylylénadipamid) poly(arylamid)	MXD6
trimetylhexametyldiamín kys. tereftalová	poly(trimetylhexametyléntereftalamid)	TMDT
m-fenyléndiamín dichlorid kys. izoftalovej	poly(m-fenylénizoftalamid)	(Nomex)*
p-fenyléndiamín dichlorid kys. tereftalovej	poly(p-fenyléntereftalamid)	(Kevlar)*

* obchodné názvy

Pozn. PA 1212 sa od roku 1991 priemyselne nevyrába

1) Polykondenzácia v tavenine

Priama reakcia aminoskupiny s karboxylovou skupinou, pričom sa uvoľní voda. V prípade reakcie diamínov a dikarboxylových kyselín je pre prípravu polyméru s vysokou mólovou hmotnosťou veľmi dôležitá nielen čistota oboch zložiek, neprítomnosť reaktívnych monofunkčných látok, ktoré ukončujú rast reťazca, ale i rovnováha reaktívnych skupín, čo sa obvykle zabezpečuje predchádzajúcou prípravou a čistením medziproduktu s charakterom soli (napr. AH soľ – soľ kyseliny adipovej a hexametyldiamínu).



2) Reakcia chloridov dikarboxylových kyselín

Niektoré polyamidy (napr. aromatické) s vysokými teplotami topenia je obtiažné až nemožné pripraviť reakciou v tavenine pri vysokých teplotách bez toho, aby nedochádzalo k reakciám sieťovania, či rozkladu. Možno ich však pripraviť nízkoteplotnou polykondenzáciou diamínov a dichloridov dikarboxylových kyselín a to:

- *medzifázovou polykondenzáciou*, pri ktorej sa dichlorid dikarboxylovej kyseliny (v rozpúšťadle, ktoré sa nemieša s vodou) pridá k vodnému roztoku diamínu, anorganickej zásady a povrchovo aktívnej látky.

Polykondenzácia prebieha v organickom rozpúšťadle na fázovom rozhraní.

- *jednofázovou polykondenzáciou* v roztoku organickej zásady, ktorá funguje, ako akceptor uvoľnenej kyseliny (HCl).

3) Polyreakcia otvorením kruhu

Je to účinná a dôležitá komerčná cesta na prípravu polyméru s vysokou mólovou hmotnosťou. Otvorenie kruhu môže byť spojené s uvoľnením molekuly jednoduchšej látky (napr. CO₂). Polyadíciu laktámov možno uskutočniť týmito spôsobmi :

- *vysokoteplotnou adíciou* - v ktorej sa ako zložky iniciačného systému polymerizácie používajú voda, aminokyseliny, resp. aminokarboxyláty (AH soľ).
- *nízkoteplotnou aniónovou polyadíciou* - otvorenie kruhu nastáva vplyvom zásaditého pH reakčného prostredia (NaOH_(aq), Na_(s), EtONa_(l)) zvyčajne v prostredí acylovaného katalyzátora.
- *otvorením kruhu N- karboxyanhydridov* (pri ktorej sa uvoľní CO₂). Táto metóda sa používa na prípravu poly- α -aminokyselín [8].

2.4 Syntéza PA 6 a PA 66

V roku 1928 sa kolektív W. H. Carothersa začal v laboratóriách firmy DuPont zaoberať mechanizmami tvorby kondenzačných polymérov a sledoval podmienky vzniku makromolekúl [9]. W. H. Carothers spolu s W. R. Petersonom zistili, že pri príprave polyamidu z diamínu a dikarboxylovej kyseliny je dôležité kontrolovať mólovú hmotnosť pripravovaného polyméru. Vznikajúci

polyamid (PA 66) nesmie mať mólovú hmotnosť nižšiu, ako $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na prípravu polyméru s vhodnou mólovou hmotnosťou musí zreagovať ekvimolárne množstvo východiskových látok. Dosiadnutie rovnovážneho stavu reakcie je dôležité a zároveň obtiažné. W. R. Peterson prekonal tento problém použitím nylonovej soli a vyvinul tak metódu, ktorá sa používa dodnes. Podstata prípravy nylonovej soli spočíva v zmiešaní roztokov kyseliny adipovej a hexametyléndiamínu (AH-soľ). Kyselina a zásada sa vzájomne neutralizujú a vzniká soľ, ktorá sa označuje ako nylonová soľ.

Nylonová soľ je čistá kryštalická látka, ktorá zahriatím nad 200°C reaguje a vzniká polyamid s veľmi vysokou mólovou hmotnosťou. Aby vznikajúci polymér bol vhodný na prípravu vlákien nesmie mať mólovú hmotnosť vyššiu ako $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [9].

W. H. Carothers študoval taktiež polykondenzáciu kyseliny 6-aminokaprónovej, ale pretože kyselina nebola dostatočne čistá nepodarilo sa mu pripraviť vláknotvorný polymér. Jeho chybu dokázal v roku 1937 nemecký chemik Paul Schlack, ktorému sa podarilo pripraviť polykondenzačnou reakciou kyseliny 6-aminokaprónovej o vysokej čistote prvý PA 6, čím otvoril cestu k vývoju polyamidového vlákna (Perlonu) v Nemecku [9].

2.5 Mechanizmus polyreakcie s otvorením cyklu laktámov

Polyreakcia laktámov môže prebiehať buď reťazovým mechanizmom, ale aj polyadičnou reakciou bez vzniku vedľajšieho produktu. Reaktivita cyklov pri polymerizácii je závislá od napätia vo vnútri cyklu. Sedem členné kruhy ako KL majú v porovnaní s viac člennými kruhmi vo svojom vnútri väčšie pnutie, preto polymerizujú relatívne ľahko. Presný mechanizmus premeny KL na lineárny polymér (PA 6) nie je ešte úplne jasný. V závislosti od použitého katalyzátora sa najčastejšie vyskytujú tri spôsoby polymerizácie KL [10]:

- hydrolytická polymerizácia za prítomnosti vody ako aktivátora,
- kationová polymerizácia katalyzovaná bezvodými kyselinami,
- aniónová polymerizácia za prítomnosti alkalických katalyzátorov.

Tab. 2 Polymerizačná schopnosť laktámov

Typ polymerizácie	Schopnosť polymerizovať
aniónová (silná zásada)	$7 > 5 > 6$
hydrolytická (iniciovaná vodou)	$7 > 8 > 9 > 5 > 6$
kationová	$8 > 7 > 11 > 5 > 6$

Vo všetkých troch prípadoch môžeme hovoriť o otváraní cyklu molekuly laktámu [2].

Pri hydrolytickej polyadičii (polymerizácia iniciovaná vodou) sa mení cyklický monomér na lineárny polymér pri dostatočne vysokej teplote pôsobením vody ako iniciátora. Okrem vody je možné použiť polyamidotvorné monoméry, ktoré sú schopné uvoľňovať počas reakcie vodu, napr. kyselina 6-aminokaprónová, alebo tzv. AH-soľ (nylonová soľ). Voda je potom prítomná pri polymerizácii v dvoch formách, ktoré sa rýchlo striedajú. Na jednej strane voda v podobe prehriatej vodnej pary rozptýlenej v tavenine, na strane druhej viazaná na koncové skupiny ($-\text{OH}$ v $-\text{COOH}$ a $-\text{H}$ v $-\text{NH}_2$).

Zmena heterocyklu na lineárny polymér závisí na termodynamickej stálosti cyklu, ktorá je daná počtom článkov cyklu a povahou funkčných skupín v cykle. Čím je väčšie napätie v cykle, tým menšia je jeho termodynamická stálosť a tým ľahšie sa mení na lineárny polymér.

2.6 Vlastnosti polyamidov a polyamidových vlákien

Niektoré základné údaje pre PA 6 a PA 66 sú uvedené v Tab. 4. Robia sa pokusy o systematizáciu dát a koreláciu polymérnej štruktúry s vlastnosťami, ako je teplota topenia T_m , teplota sklovitého prechodu T_g , rozpustnosť, sorpcia vody, moduly, atď.

Teplota topenia

Teplota topenia polyméru je charakteristika dôležitá jednak z hľadiska jeho spracovania a jednak z hľadiska jeho použitia. Teplota topenia, T_m [K] polyméru závisí od entalpie topenia ΔH_m [J.mol⁻¹] a entropie topenia ΔS_m [J.mol⁻¹.K⁻¹] v opakujúcej sa jednotke polymérneho reťazca, alebo kryštálu.

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (1)$$

Polyamidy sa tavia pri vysokej teplote, ktorá je funkciou zvyšujúcej sa koncentrácie amidických väzieb a ΔH_m [4].

Tab. 3 Vlastnosti polyamidov PA 6 a PA 66

Vlastnosti polyamidov	PA 6	PA 66
špecifická hmotnosť [kg.m ⁻³]	1130	1140
teplota sklovitého prechodu [°C]	40 - 75	50 - 82
teplota topenia [°C]	223	255
sorpcia vody [% hm.]	2-3	3-5
ťahová pevnosť [kPa]	$8,1 \times 10^4$	$8,3 \times 10^4$
elasticita [%]	50 - 150	40 - 80
dielektrická pevnosť [kV/mm]	17	24

Vplyv bočných substituentov

Vysoká T_m a kryštalinita PA 6, ako aj PA 66 je výsledkom silných polárnych síl medzi amidickými väzbami, preto nie je prekvapením, že zavedenie uhlíkových bočných reťazcov do uhlíkového skeletu polyméru predstavuje zábrany pre vedľajšie väzbové sily a narušenie vnútromolekulových väzieb amidických skupín. Ak je PA 66 substituovaný na α -uhlíku dibázickej kyseliny s rôznou veľkosťou uhlíkovdíkovej skupiny, teplota topenia sa znižuje so zvyšujúcou sa veľkosťou substituenta [4].

Vplyv heteroatómov

Substitúciou metylénovej skupiny základného reťazca polyamidu, napr.

atómom kyslíka sa zvyšuje ohybnosť reťazca a T_m sa znižuje približne o 40°C každým zavedením kyslíkového atómu. Kryštalinita a modul sa značne znižujú, zatiaľ čo absorpcia vlhkosti a rozpustnosť sa zvyšuje. Polymér s viacerými éterovými skupinami je ľahko rozpustný vo vode. Zavedenie atómov síry zvyšuje ohybnosť a znižuje modul. Na druhej strane sulfoskupiny zvyšujú teplotu topenia, modul a kryštalinitu i sorpciu vody, z 2-3% hm. na 7-10% hm. [4].

Vplyv cyklických štruktúr

Substitúcia alifatickej časti polyamidu cyklickým segmentom znižuje ohybnosť reťazca a zvyšuje T_m , pretože znižuje entropiu taveniny. Zavedenie týchto cyklov má taktiež tendenciu zvyšovania modulu a znižovania rozpustnosti [4].

Vplyv orientácie cyklov v alifaticko-aromatických polyamidoch a aromatických polyamidoch

Symetria má veľkú účinok na teplotu topenia polyamidov obsahujúcich cykly. Napr. zámena para-substituovaných cyklov za meta-substituované cykly v alifaticko-aromatických polyamidoch znižuje T_m [4].

Vplyv alicyklických štruktúr na teplotu topenia

Vplyv trans-1,4-cyklohexánových cyklov na teplotu topenia je podobný ako u aromatických. Polyamidy z trans-1,4-cyklohexán-bis(metylamínu) majú vyššiu teplotu topenia ako podobné polyamidy z p-xylén- α, α' -diamínu [4].

Polyamidy piperazínu

N,N'-disubstituované diamíny piperazínu poskytujú kaučukovité polyméry s nízkou teplotou topenia. Na druhej strane piperazínové polyméry majú relatívne vysokú teplotu topenia, pretože neohybný cyklus prispieva k znižovaniu entropie taveniny [4].

Vplyv kopolymerizácie na teplotu tavenia

Nerovnomernosť rozmiestnenia komonomérnych jednotiek znižuje T_m kopolyamidu. Vyskytuje sa to pri štatistickej kopolymerizácii, kde T_m kopolymérov PA 610 a PA 66 naznačuje opäť kopolymérnu kompozíciu. Najnižšia T_m (190°C) je

dosiahnutá v blízkosti zloženia 70/30% hm. [4].

Teplota sklovitého prechodu

Teplota sklovitého prechodu T_g závisí najmä od ohybnosti makromolekúl a možnosti uplatnenia medzimolekulových vodíkových väzieb a je charakteristikou amorfných oblastí. Kopolymerizáciou sa T_g znižuje. Vyšší obsah vlhkosti a vody tiež spôsobuje znižovanie T_g [4].

Kryštalinita

Symetrické, vodíkovými mostíkmi viazané lineárne polyamidy sú prevažne vysokokryštalické, čo sa odráža na výborných mechanických vlastnostiach. S rastúcim obsahom kryštalickej fázy dochádza k zvyšovaniu napätia, ťahovej sily, modulu, tvrdosti a odolnosti voči oderu, zatiaľ čo absorpcia vody klesá [4].

2.7 Modifikácia polyamidových vlákien

Vyrábané syntetické vlákna v niektorých vlastnostiach predstihujú vlákna prírodné a naopak v iných vlastnostiach za nimi zaostávajú. Polyamidové vlákna sú pevné, majú hladký povrch i dobré abrazívne vlastnosti. Vlastnosti ako sorpcia vodných pár, elasticita, elektrostatické vlastnosti, vyfarbiteľnosť a hydrofilnosť je potrebné zlepšiť, aby spĺňali požiadavky kladené na textilné vlákna. Existuje niekoľko spôsobov modifikácie, ktoré prispievajú k vyššej úrovni ich úžitkových vlastností.

Modifikácia predstavuje zámerné zmeny, ktoré sa uskutočňujú na rôznych úrovniach štruktúry polyméru, resp. vlákna. To značí zmeny chemického, fyzikálno-chemického a fyzikálneho charakteru. Ich cieľom je získať vlákna, ktoré viac vyhovujú požiadavkám konkrétneho spotrebiteľa [13].

2.7.1 Chemická modifikácia

Pri chemickej modifikácii dochádza k trvalej zmene chemického zloženia polyméru. Chemickú zmenu štruktúry polyméru možno uskutočniť:

- pri syntéze polyméru
- zámernou chemickou premenou polyméru
- chemickou úpravou povrchu vlákna

Metódy chemickej modifikácie polyamidových vlákien možno rozdeliť do niekoľkých skupín:

- zavedenie nových komonomérov či funkčných skupín do polymérneho reťazca (kopolyreakcia)
- príprava očkovaných kopolymérov
- polyméranalogické premeny [1, 2, 7]

Medzi žiadané úpravy PA 6 vlákien patrí:

1. hydrofilná úprava (očkovacími, adičnými, degradačnými reakciami, plazmou), syntézou blokových a štatistických kopolymérov
2. zvýšenie odolnosti proti opakovaným deformáciám (syntézou polyesteramidov, sieťovaním polyamidov, plastifikáciou polyamidov, prípravou vlákien z heterogénnych polymérnych zmesí)
3. zníženie elektrostatického nabíjania (úpravou povrchu vlákna, pridaním antistatických aditív do polymérnej taveniny)
4. príprava antimikrobiálnych vlákien (pridaním aditíva)
5. nehorľavá úprava (pridaním retardéru horenia ako aditíva)
6. zlepšenie termickej a termooxidačnej odolnosti (pridaním tepelných stabilizátorov, antioxidantov ako aditív)
7. zlepšenie vyfarbiteľnosti [12]

Z hľadiska vlastností chemicky modifikovaných polyamidov je dôležité, aby mali dostatočne vysokú mólovú hmotnosť a nízky obsah NML. Na základe teploty topenia a ďalších vlastností sa potom používajú buď ako textilné, alebo termopojivé vlákna či ako adhezíva [8].

Pri kopolyméroch hlavnými faktormi ovplyvňujúcimi teplotu topenia, obsah NML a mólovú hmotnosť sú najmä typ a celkový obsah komonomérov a doba reakcie [3]. Rozpustnosť kopolyméru a iné vlastnosti závisia najmä od pomeru zložiek. Iba kopolyméry, ktorých zložky sú izomorfné, t.j. ak komonomér je schopný nahradiť pôvodný monomér v kryštalickej mriežke homopolyméru vykazujú priamoúmernú závislosť fyzikálnych vlastností od zloženia. Ak pri príprave polymérov používame dva alebo viac monomérov (komonomérov), môžeme pripraviť kopolymér, v ktorom i malé množstvo inej zložky môže zmeniť

niektoré vlastnosti homopolyméru, napr. teplotu topenia, hydrofilnosť. Pri štatistických kopolyméroch s náhodným usporiadaním rôznych štruktúrnych jednotiek platí všeobecne, že ich vlastnosti sa líšia od vlastností príslušných homopolymérov, napr. teploty topenia sú nižšie. Kopolyméry možno použiť na prípravu modifikovaných vlákien buď samotne (pri dostatočne vysokej mólovej hmotnosti), alebo ako aditíva [8].

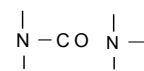
Použitie komonoméru obsahujúceho polárne atómy a skupiny, napr. NH skupiny, alebo N atómy môže zvýšiť polaritu kopolyamidu, ako aj jeho schopnosť viazať polárne látky, napr. vodnú paru, farbivá atď., a tak zvýšiť napr. hydrofilitu, vyfarbiteľnosť a znížiť schopnosť kumulovať elektrostatický náboj [11, 13, 21]. Viacero publikácií uvádza pre prípravu polyamidov s funkčnými skupinami použitie derivátov piperazínu a piperidínu [22, 23, 24-29], resp. vytvorenie imidazolínových jadier v reťazci polyamidu [30]. Niektoré nevýhodné vlastnosti polyamidu obsahujúceho vysoký podiel hydrofilných skupín (napr. -NH- skupín u dietyléntriáminu) či jadier (napr. rozpustnosť polyamidimidazolínu vo vode) možno odstrániť prípravou jeho kopolyamidov s ϵ -kapolaktámom [23].

Polyamidy a kopolyamidy dosahujú relatívne vysokú mólovú hmotnosť. V porovnaní s komerčným PA 6 môže byť aj nižšia, ale aj vtedy dáva predpoklady ich použitia ako aditív pre PA 6, ako aj dobrej znášateľnosti, zvlákniteľnosti a dĺžiteľnosti zmesných vlákien [11].

Obsah NML v kopolyamidoch je porovnateľný s obsahom v komerčne pripravenom PA 6. Obsah týchto látok extrahovateľných horúcou vodou je dôležitý z dôvodu ich odstránenia pred spracovaním na textilné výrobky, najmä ak sa polyamidy či kopolyamidy použijú ako aditíva (vo vyššej koncentrácii).

Vlastnosti (ko)polyamidov ovplyvňuje molekulová charakteristika - chemické zloženie, t.j. pomer metylénových a amidových skupín, obsah komonoméru a

iných funkčných skupín alebo atómov, pravidelnosť stavby reťazca makromolekúl [22] a z toho vyplývajúce nadmolekulové vlastnosti ako je stupeň kryštalinity a faktor priemernej orientácie [11]. Vysoká kryštalinita polyamidov a veľký počet medzimolekulových väzieb podmieňujú ich relatívne vysokú teplotu topenia T_m a nedostatočnú sorpčnú schopnosť. Neuspokojivé sú aj elektrostatické vlastnosti polyamidových vlákien [3]. Publikácia [31] potvrdila, že sorpcia vodných pár stúpa s obsahom (ko)polyamidu v zmesných PA 6 vláknach, viac ak je koncentrácia aktívnych skupín vyššia (amidické skupiny -NH-CO-polyamidu 6 alebo iné aktívne atómy, alebo



skupiny napr. $\begin{array}{c} | \\ \text{N} - \text{CO} - \text{N} - \\ | \end{array}$. Výskum elektrostatických vlastností ukázal, že v tomto prípade stanovenie jednej veličiny nie je dostatočné. Len súčasné stanovenie maximálneho povrchového potenciálu (U_{\max}), rýchlosti vybíjania ako aj polčasu vybíjania ($t_{v/2}$) a času úplného vybitia (t_{v0}) dali možnosť komplexne popísať vplyv kopolyamidu na elektrostatické vlastnosti modifikovaných PA 6 vlákien, ktoré sa významne zlepšujú pri obsahu kopolyamidu vyššom ako 20% hm. [13].

Aj v ich ďalšom štúdiu bolo ukázané, že sorpčné a elektrostatické vlastnosti, tak ako funkcie povrchu vlákna, môžu byť ovplyvnené hlavne vláknami majúcimi S/C alebo M/F geometriu (s dostatočnou koncentraciou aditíva v plášti). V prípade M/F vlákien dispergované aditívum môže vyvolať zmeny v kryštalinite a molekulovej orientácii. Elektrostatické vlastnosti a sorpčná schopnosť modifikovaných PA 6 vlákien sú oveľa lepšie ako u čistého PA 6 [13].

Účinné polárne aditíva, polyméry a kopolyméry obsahujúce polárne atómy alebo skupiny, ako napr. atóm kyslíka, SO_2 skupinu, atóm dusíka v rôznych formách ako aditíva, ktoré sú hygroskopické a prípadne aj rozpustné vo vode, môžu zlepšiť sorpciu a elektrostatické vlastnosti PA 6 vlákien [32].

Kopolyamidy typu PA 66/6 sa vyznačujú zníženým obsahom NML a dostatočne vysokou teplotou topenia ($T_m > 200^\circ\text{C}$). Kopolyamidy obsahujúce benzénové jadrá, napr. PA 66/6 T (v pomere 60/40) s $T_m = 245^\circ\text{C}$ dávajú vlákna s charakterom podobným vlne. Kombináciou dikarboxylových kyselín a diamínov (výnimkou sú aromatické) i laktámov, alebo ω -aminokarboxylových kyselín a diamínov možno pripraviť rôzne kopolyamidy. Vyššie uvedené poukazuje na to, že chemický charakter komonomérov, ich podiely, štatistický alebo blokový charakter kopolyamidu podstatne ovplyvnia obsah NML, teplotu topenia, rozpustnosť, kryštalizačnú schopnosť i ďalšie vlastnosti. Ak nahradíme niektorú alifatickú zložku aromatickou či alicyklickou možno narušiť pravidelnosť usporiadania reťazca a znížiť stupeň kryštalinity, teplotu topenia a sklovitého prechodu. Neplatí to, keď kopolymerizačná zložka (segment) má podobnú dĺžku ako nahradený segment a je izomorfná, napr. ak nahradíme kyselinu adipovú s dĺžkou segmentu 6,3 Å kyselinou tereftalovou s dĺžkou segmentu 5,9 Å. Kopolyamidy typu PA 66/6 T sú kryštalinické a nemajú napr. eutektický bod na krivke závislosti $T_m = f(\text{zloženie})$ [33]. Aditíva s vysokou mólovou hmotnosťou musia mať určité chemické, fyzikálne a štruktúrne vlastnosti a musia byť znášateľné so základným polymérom, aby boli vhodné ako aditíva pre modifikáciu, pretože v tom prípade nespôsobujú ťažkosti počas prípravy zmesných vlákien a počas ich konečnej úpravy. Medzi ich najdôležitejšie vlastnosti patria napr. mólová hmotnosť, tvar reťazca (lineárny) aditíva, ich tavitelnosť bez rozkladu (termicky stále do 300°C resp. do spracovateľských teplôt), schopnosť viazať polárne molekuly vody a farbív, vysoký obsah funkčných skupín v aditíve a ich pravidelnosť usporiadania, stupeň usporiadania molekúl aditíva [34, 35]. Práce publikované v oblasti prípravy (ko)polymérov a najmä (ko)polyamidov obsahujúcich deriváty piperazínu ukázali,

že sa znižuje ich teplota topenia T_m , ale zlepšujú sa ich sorpčné, elektrostatické a ďalšie vlastnosti. Zníženie T_m je zaujímavé z hľadiska ich použitia ako adhezív či termopojivých vlákien, zvýšená sorpcia a zlepšené elektrostatické vlastnosti zvyšujú úžitkovú hodnotu z nich pripravených vlákien. Tieto kopolyméry ako aditíva v polyamidových vláknach zlepšujú aj napr. vyfarbiteľnosť modifikovaných vlákien a termickú stabilitu zmesnej vláknovotvorenej taveniny [13]. Teploty topenia kopolyamidov sú tiež nižšie a ich hodnota závisí od typu komonoméru (komonomérov) a ich podielu v kopolymére. Teploty topenia T_m polyamidov, ktoré obsahujú piperazínové deriváty sú nižšie ako teplota topenia čistého polyamidu 6 [23]. Polyamidy obsahujúce terciárny dusík v piperazínovom deriváte sú známe zvýšenou sorpciou vody, pretože vyššia koncentrácia NH skupín a N atómov prináša vyššiu afinitu k vode, ktorá často vedie k rozpustnosti polyméru vo vode. Zvýšená afinita k vode sa prejavuje u polyamidov a kopolyamidov obsahujúcich deriváty piperazínu a piperidínu a vlákna z nich pripravené sú charakterizované vyššou sorpciou vlhkosti a zlepšenou vyfarbiteľnosťou [17] v porovnaní s PA 6 vláknami pripravenými z homopolyméru [36]. Z literárnych údajov vyplýva, že zmesi obsahujúce deriváty piperazínu majú aj vyššiu UV stabilitu [32, 46].

Použitie „nylonovej soli“, napr. diamínoderivátu piperazínu s dikarboxylovou kyselinou vedie ku skráteniu doby potrebnej na prípravu kopolyamidov s dostatočne vysokou mólovou hmotnosťou. Rôzny mechanizmus výstavby reťazca a rôzna reaktivita kopolymérov môže spôsobiť, že napr. binárne kopolyamidy z kaprolaktámu a nylonovej soli kyseliny adipovej (A) a 1-(2-aminoetyl)piperazínu (N2) alebo nylonovej soli kyseliny adipovej a 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazínu (NB) majú charakter kryštalických blokových kopolyamidov s dlhými segmentami kaprolaktámových jednotiek [27].

Termická stabilita nylonových solí kyseliny adipovej, kyseliny sebakovej (S), 1-(2-aminoetyl)piperazínu a 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazínu a AH (soľ kyseliny adipovej s hexametyléndiamínom) soli, polyamidov z nylonových solí AN 2 resp. ANB a kopolyamidov z ϵ -kaprolaktámu (jeho obsah sa pohybuje v intervale 50-70% hm.) v rozsahu spracovateľských teplôt ($T \leq 300^\circ\text{C}$) je rovnaká a takmer v každom prípade dosahuje úroveň PA 6 [11].

Ďalšia publikácia [37] poukázala na vyhovujúcu termickú stabilitu, ale zníženú T_m kopolyamidov pripravených z ϵ -kaprolaktámu (KL) a nylonovej soli z kyseliny izoftalovej (I) a 1-(2-aminoetyl)piperazínu alebo nylonovej soli z kyseliny izoftalovej a 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazínu. Vlákna obsahujúce tieto kopolyamidy vykazujú zlepšené elektrostatické vlastnosti (hlavne pri použití nylonovej soli INB), hydrofilitu, stupeň pružnosti a faktor orientácie [38].

Dobré termické vlastnosti a kryštalizačná schopnosť boli získané pri kopolyamidoch z KL a nylonovej soli z kyseliny adipovej a dietyléntriáminu (DETA). 5-15% hm. obsah kopolyamidu v PA 6 vlákne zlepšuje ich elektrostatické vlastnosti, sorpciu vlhkosti a stupeň pružnosti [39-43].

Zlepšenie elektrostatických, sorpčných vlastností i vyfarbiteľnosti sa prejavilo aj pri PA 6 vláknoch obsahujúcich kopolyamid z KL, nylonovej soli AN2, nylonovej soli ADETA a vrstevnatý silikát [44, 45].

U polyamidových vlákien sa zámernými chemickými premenami realizuje najmä príprava hydrofilných, antistatických, nehorľavých a lepšie vyfarbiteľných vlákien.

2.7.2 Fyzikálna modifikácia

Fyzikálne modifikačné úpravy sú dnes podstatnou problematikou v riešení úžitkových vlastností vlákien. V prevažnej miere je to problematika využitia heterogénnych polymérnych zmesí [14].

Fyzikálna modifikácia vo väčšine prípadoch spočíva v :

- príprave bikomponentných vlákien (usporiadanie M/F – matrica/fibrily, S/S – bok/bok alebo S/C – jadro/plášť),
- modifikácii priečného rezu polyamidových vlákien [13].

Zavedenie aditíva do polyméru u polyamidov spočíva v príprave polymérnej zmesi pozostávajúcej z PA 6 a aditíva, vďaka ktorému dochádza k vytváraniu heterogenít a vzniku špecifických makroštruktúr. Ako aditíva môžu byť použité látky s rôznymi mólóvymi hmotnosťami. Výhodou makromolekulových aditív je ich termická stabilita a nižšia vypierateľnosť v zmesnom polymérnom systéme a menší vplyv na mechanické vlastnosti.

Pojem bikomponentné (resp. bikonštituentné) vlákno predstavuje modifikované vlákno, ktoré pozostáva z dvoch polymérov rovnakej (u bikonštituentných rôznej generačnej rady), napr. PA 6 a PA 610. Zložky môžu byť v dvoch fázach zaradených do systému bok/bok, alebo kompozícia jadro/plášť, alebo môžu byť rozdispergované jeden v druhom - matrica/fibrily.

V praxi sa zvlákňovanie konvenčného bikomponentného vlákna typu S/C uskutočňuje pri relatívne nízkych zvlákňovacích rýchlostiach, aby bola istota, že jadrová zložka je obklopená po celej svojej ploche a dĺžke vrstvou zložky, ktorá tvorí plášť. Novodobé patenty sú založené aj na vysokorýchlostnom zvlákňovaní, kedy dochádza k zmene nadmolekulovej štruktúry [12, 14]. Výsledkom takýchto fyzikálnych úprav je, že polyamidové vlákna sa v širokom rozsahu používajú v spotrebiteľskom aj priemyselnom prostredí, ako napr. výroba kobercov, textilných materiálov pre čalúnenie a odevy. Ďalším príkladom je modifikácia priečného rezu. Zvyčajne má otvor zvlákňovacej hubice i vlákno samotné kruhový prierez. Priečný rez je dôležitý z hľadiska využitia vlákien a ich špecifických vlastností. Pre modifikáciu sa používajú rôzne prierezy otvorov hubice napr. trojuholníkové, tvar písmena X, Y, Z.

Vhodné polymérne aditívum (napr. kopolyamidy) je schopné zmeniť vlastnosti PA 6 vlákien. Zo samotných kopolyamidov s dostatočne vysokou mólovou hmotnosťou a kryštalizačnou schopnosťou sa dajú pripraviť ako modifikované vlákna tak i zmesné vlákna typu M/F, príp. S/C i S/S. Najjednoduchšie sa typy M/F pripravujú priamym zvlákňovaním z taveniny, pričom vyžadujú predchádzajúcu prípravu zmesného polymérneho granulátu. Výsledné vlákna však môžu zmeniť svoju morfológickú štruktúru, konfiguráciu reťazcov.

Pridanie aditíva do polyméru zvyčajne vedie k zhoršeniu mechanických vlastností (pevnosť v ťahu, modul) zmesných vlákien. Zmesi z PA 6, PA 66 (matrica) s polyamidmi PA 46, PA 610, PA 612 (fibrily) dávajú zmesné vlákna bez významnejšej preamidačnej reakcie počas výroby. Pridaním PA 46 (ako rýchlo kryštalizujúceho polyméru) dôjde k formovaniu organizovanejších štruktúr s lepšími mechanickými vlastnosťami.

Sorpčné a elektrické vlastnosti, ako funkcia povrchu vlákna, môžu byť ovplyvnené špeciálne vláknami, ktoré majú S/C alebo M/F geometriu (s dostatočnou koncentráciou aditíva). V prípade M/F vlákien dispergované aditívum môže navodiť niektoré zmeny v kryštalinite alebo molekulovej orientácii. Štruktúra M/F je charakteristická pre zmesné vlákna, kde dispergovaná polymérna zložka vytvára v matrici polyamidového vlákna jemné fibrily [2].

2.8 Farbenie modifikovaných polyamidovaných vlákien

Farbenie polyamidov a výrobkov z nich má veľký význam pre zákazníkov. Polyamidové vlákna vyrobené na báze KL možno pomerne ľahko farbiť. Majú afinitu k mnohým skupinám farbív, ako sú disperzné, kyslé, 2:1 kovokomplexné, ale aj reaktívne, kypové a substantívne. Najčastejšie sú používané disperzné farbivá pre svoju ľahkú aplikovateľnosť,

rovnomé vyfarbenia a kyslé farbivá pre brilantné odtiene [15].

Na vyfarbiteľnosť vplyvajú rôzne faktory:

- chemická povaha a fyzikálna štruktúra vlákna, kryštalinita, molekulová orientácia, dĺžiaci pomer
- farbiaci kúpeľ, v ktorom musí byť zabezpečená rovnováha medzi difúziou farbiva dnu a von z vlákna [4].

Schopnosť vlákien prijímať a viazať farbivá ovplyvňuje najmä otvorenejšia štruktúra (napr. nižšia kryštalinita) a prítomnosť polárnych funkčných skupín a dá sa zvýšiť zámernou chemickou, alebo fyzikálnou premenou – modifikáciou. Súvisí i so zvýšením sorpčných vlastností. Použitím kopolymérov obsahujúcich polárne skupiny a vyznačujúcich sa nepravidelnou (štatistickou) štruktúrou sa dá táto schopnosť významne ovplyvniť. Niektoré syntetické vlákna neobsahujú polárne skupiny vôbec (napr. polyolefínové vlákna), alebo sú ich skupiny málo hydrofilné, či zablokované. Polyamidové vlákna možno považovať za určitý prechod medzi hydrofilnými viskóznymi vláknami a hydrofóbnymi syntetickými vláknami [16].

Kopolymerizáciou, zabudovaním nových funkčných skupín do reťazca (napr. polárne skupiny obsahujúce atóm dusíka v rôznych formách, kyslík, atď.) sa významne zvyšujú sorpčné schopnosti. Kopolyméry pripravené z KL a komonoméru(-ov) obsahujúcich vhodnú koncentráciu polárnych funkčných skupín môžu byť vhodné modifikátory i na zlepšenie vyfarbiteľnosti. Môžeme použiť komonoméry obsahujúce deriváty piperazínu a piperidínu, ktoré obsahujú terciárny dusík a sú známe zvýšenou sorpciou vody i farbív. Vysoká koncentrácia sekundárnych -NH- skupín a terciárnych atómov -N- prináša vyššiu afinitu k vode, ktorá často vedie až k rozpustnosti pripraveného polyméru vo vode, napr. polyimidazolín [17].

Použitie kyslých farbív umožňuje prítomnosť koncových -NH₂ skupín, ktorých množstvo je ovplyvňované strednou mólovou hmotnosťou M_n polyméru, ako aj prísadami stabilizátorov viskozity (primárne

alifatické amíny alebo diamíny). Zvýšená koncentrácia –NH– skupín a –N– atómov môže prispieť k zvýšenej vyfarbitelnosti najmä pri nižšom pH [16].

Lepšia sorpcia a teda aj vyfarbitelnosť sa môže dosiahnuť pridaním aditív do procesu v rôznych fázach prípravy polyméru. Najčastejšie sa používa zmiešanie reaktívnych zložiek s taveninou polyamidu v extrúderi prednostne pred zvlákňovaním alebo počas prípravy samotného polyamidu. Vzniknuté modifikované polyamidy farbené kyslými farbivami majú porovnateľne hlbšie a brilantnejšie vyfarbenie v porovnaní s polyamidom nemodifikovaným. Vytiahnutie farbiva z kúpeľa je výrazne lepšie a taktiež sa zlepšili stálosti, špeciálne stálosti za mokra [18].

Ďalšou z možností je farbenie vlákien v hmote. Technologicky nenáročným spôsobom je farbenie granulátu polyméru hneď po extrakcii NML [19, 20].

3 LITERATÚRA

- Krištofič M., Marcinčin A., Ujhelyiová A., Murárová A.: Modification of PA 6 Fibers with Alkaline Copolyamides, *Chemical Papers*, 2000; 54, 53–58
- Marcinčin A.: Procesy prípravy syntetických vlákien, SVŠT, Bratislava, 1989
- Krištofič M., Alexy P., Karabcová N.: Optimisation of Properties of Ternary Copolyamides Based on ϵ -Caprolactam, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 12, No. 2, 2004, 46
- Mark F., Bikales M.N., Overberger G.Ch., Menges G.: *Concise Encyclopedia of Polymere Science and Engineering*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990
- <http://atmsp.whut.edu.cn/resource/pdf/3802.pdf>
- Zanetti M., Lomakin S., Camino G.: *Macromol Mater Eng* 1, 2000, 9
- Chrástová V., Borsig E.: *Makromolekulová chémia*, ALFA, Bratislava, 1985
- Krištofič M.: *Laboratórium odboru I, Syntéza a vlastnosti vláknotvorných polymérov*, Bratislava, 1989
- Veselý R., kol.: *Polyamidy, jejich chemie, výroba a použití*, SNTL, Praha 1963
- <http://www.psrc.usm.edu/macrog.html>
- Krištofič M., Ujhelyiová A.: Vláknotvorné polyamidy, kopolyamidy a ich zmesi, *Zborník príspevov*, 51. zjazd chemických spoločností, Nitra, 1999
- Jambrich M., Pikler A., Diačik I.: *Fyzika vlákien*, ALFA, Bratislava, 1987, 426-434
- Krištofič M., Marcinčin A., Borsig E.: *Preparation, Properties and Application of Modified Fibers with Piperazine Rings*, *Polymers for Advanced Technologies*, No. 10, 1999, 179-186
- United States Patent 6,332,994, Karageorgiou, Theodore G., December 25, 2001, High speed spinning of sheath/core bicomponent fibers
- Prchal V., Hodul P.: *Chemická technológia textilu*, ALFA, Bratislava, 1983
- Jambrich M., Pikler A., Diačik I.: *Fyzika vlákien*, ALFA, Bratislava, 1987, 458-462
- Karabcová N.: *Modifikované polyamidy s vyššími úžitkovými vlastnosťami*, *Písomná práca k dizertačnej skúške*, 2003
- USA pat. 6218452.
- Maboroba V.I., Panina L.: *Chem. Volokna* 5, 1962, 52
- Razafimahefa L, Chlebicki S, Vroman I, Devaux E.: Effect of nanoclay on the dyeing ability of PA 6 nanocomposite fibers, *Dyes and Pigments* 2005; 66, 55-60
- Hoepfner F.: *Ger. Offen. De* 10, 120, 620
- Jap. pat. 72 32753
- Krištofič M., Marcinčin A.: *Syntetické vlákna modifikované kopolyamidmi*, *Zborník príspevov*, 51. zjazd chemických spoločností, Nitra, 1999
- Jap. pat. 72 32754
- Jap. pat. 72 32755
- Jap. pat. 72 32756
- Jap. pat. 73 00894
- Jap. pat. 73 00895
- USA pat. 3143527
- USA pat. 2914427
- Krištofič M., Marcinčin A., Prchal V., Ujhelyiová A., Legěň J., Pašková E.: Modification of PA 6 by copolyamides, *Vlákna a textil* 4 (1), 1994, 201-205
- Fr. pat. 177916 (1973)
- Edgar O.B., Hill R.: *J. Polymer Sci*, 8, 1952, 8
- Pikler A., Šutá Š., Lodesová D.: *Chemické vlákna*, 32 (3), 1982, 167-175
- Paul D.R., Newman S.: *Polymer Blends*, Academic Press, Vol. 2, 1978, 55-56
- Jambrich M.: *Štruktúra a vlastnosti vlákien*, SVŠT, 1983, 19-29
- Krištofič M., Karabcová N.: Copolyamides containing ring elements, *Vlákna a textil* 3 (9), 2002, 88-91
- Krištofič M., Murárová A., Karabcová N.: Polyamide 6 – Copolyamide blended fibres, *Vlákna a textil* 9 (4), 2002, 130-134
- Krištofič M., Hricová M., Ujhelyiová A.: Modification of PP fibres with Alkaline

- Copolyamides, *Macromol. Symp.* 170, 2001, 291-299
40. Krištofič M., Karabcová N.: Copolyamides as additives for modification of Polypropylene and Polyamide fibres, In *Proceedings of Fibre-Grade polymers, chemical fibres and special textiles*, 10-12 September 2003, Portorose, Slovenia, 13
 41. Krištofič M., Dulíková M., Ryba J., Vassová I.: PA 6/Copolyamide/layered silicate fibres, in *Proceedings of 5th Central European Conference*, 5-8 September 2007, Kraków, Poland, 28-29
 42. Krištofič M., Ujhelyiová A.: PA 6, Copolyamides of ϵ -Caprolactam with Nylon Salt of diethylenetriamine + adipic acid and their Thermal Properties, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, Vol. 14, No. 4 (58), 2006, 21-24
 43. Dulíková M., Krištofič M., Ryba J.: Modification of PA 6 fibres by layered silicates, In *Proceedings of 4th Central European Conference 2005*, 7-9 September 2005, Liberec, Czech Republic, 49-50
 44. Krištofič M., Vassová I., Ujhelyiová A., Bolhová E.: PA 6 and PP fibres modified with copolyamides and copolyamide+layered silicate, In *Proceedings of 3rd International Textile Clothing & Design Conference*, 8-11 October, 2006, Dubrovnik, Croatia, 61-64
 45. Vassová I., Krištofič M., Ryba J.: PA 6 and PP fibres modified by copolyamides containing layered silicate, In *Proceedings of 6th International Conference TEXSCI 2007*, 5-7 June, 2007, Liberec, Czech Republic, 29-30
 46. Kučera M., Vojtová L., Kotes J.: *Chem. Papers*, 50, 1996, 233

FUNKCIONALIZÁCIA POVRCHOV TEXTILNÝCH MATERIÁLOV Z PRÍRODNÝCH VLÁKIEN

P. Vencelová a A. Ujhelyiová

*Oddelenie vlákien a textilu, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská Republika
petronela.vencelova@stuba.sk*

1 ÚVOD

Bavlnené a vlnené vlákna patria medzi prírodné vlákna. Vlnené vlákna majú na povrchu šupiny, ktoré spôsobujú plstivosť a povrchovú bariéru, napríklad pri nanášaní farbív. Bavlnené vlákna zase obsahujú vosk, ktorý spôsobuje hydrofóbnosť týchto vlákien. Tieto vlastnosti nepriaznivo ovplyvňujú úpravu povrchov týchto materiálov. Z tohto dôvodu sa povrchy materiálov modifikujú. Doteraz boli používané bežné (konvenčné) metódy s použitím chemických látok, ktoré znečisťovali životné prostredie. Preto sa hľadali a hľadajú iné spôsoby úprav na zníženie ekologického zaťaženia životného prostredia pri zošľachtovacích a konečných úpravách textilných materiálov z prírodných vlákien. Jedným z takýchto riešení bolo objavenie plazmy. Výhodou tejto metódy je, že je šetrná k prírode a okrem toho sa pri nej šetrí aj energiou, čo má za následok dobrý ekonomický dopad. Bežné metódy sú z hľadiska ekonomického príliš drahé a z hľadiska ekologického škodlivé. Okrem iného aj nepriaznivo ovplyvňujú niektoré základné, spracovateľské ako aj úžitkové vlastnosti. Negatívny vplyv sa môže prejavovať už pri spracovaní textilných materiálov, ale aj pri ich využívaní. Z tohto dôvodu sa hľadali metódy, ktoré by nahradili konvenčné. Úprava nízkoteplotnou plazmou môže byť jednou z účinných metód na vylepšenie prípadne zavedenie nových povrchových vlastností bez toho, aby nedošlo k majoritnej zmene potrebných dobrých vlastností upravovaných materiálov.

Povrchová modifikácia polymérov má dôležitú úlohu v širokej škále aplikácií. Úpravou textilných materiálov plazmou je možné vylepšiť vlastnosti, ako sú adhézia, zmáčavosť a vyfarbiteľnosť polymérnych materiálov bez toho, aby sa zmenili ich vlastnosti. Ošetrovanie plazmou poukazuje napríklad na zlepšenie absorpcie vody. Vlastnosti vlákien ako surovín pre prípravu textilných výrobkov sú často nedostačujúce a treba ich vylepšiť. Textilné zošľachtovanie a konečné úpravy poskytujú metódy, pomocou ktorých je možné niektoré vlastnosti vlákien zmeniť resp. dodať nové. Používajú sa fyzikálne resp. mechanické (procesy za sucha) a chemické (procesy za mokra) zošľachtovacie techniky [1, 2]. Fyzikálne zošľachtovanie je obvyčajne aplikované priamo na priadzi alebo pevnom textilnom substráte, zatiaľ čo chemické zošľachtovanie môže byť využité už aj vo zvlákňovacom kúpeli pred vznikom vlákna, aplikované do hmoty vlákien, pri zvlákňovaní z taveniny, pri úprave priadzí alebo celých textilných štruktúr. K fyzikálnemu zošľachtovaniu, patrí napríklad česanie, strihanie, opaľovanie a pod. Chemické zošľachtovanie je aplikácia chemických reagentov alebo polymérnych materiálov do textilnej štruktúry rôznymi metódami [2].

2 POVRCHOVÁ ÚPRAVA PLAZMOU

Textilné materiály majú rôzne vlastnosti, ako je napríklad pružnosť, pevnosť, veľkosť povrchu a pod. Na dosiahnutie zlepšenia niektorých vlastností textilných materiálov sa zvyknú používať konvenčné metódy, ako napríklad použitie aditív pri impregnácii,

použitie farbív a textilných pomocných prostriedkov pri farbení z kúpeľa, pri nekrčivej a nepremokavej úprave, termická fixácia a pod. Všetky tieto tradičné procesy úpravy povrchov v súčasnej dobe sú viac alebo menej neekologické, spôsobujú znečistenie prostredia, pretože sa pri nich spotrebuje priveľa energie a zvyčajne dochádza k modifikácii všetkých fyzikálnych vlastností.

Keďže aplikáciou tradičných mokrých metód sa spotrebuje veľké množstvo vody, chemikálií a energie, z tohto dôvodu sa hľadali nové spôsoby úpravy textilných materiálov, ktoré by viedli k lepšej ekologizácii týchto procesov. Jedným z takýchto procesov je plazmová úprava povrchov materiálov. Pri povrchovej úprave plazmou nedochádza k celkovým zmenám vlastností textilných materiálov. Plazma patrí medzi suché metódy a nezaťažuje tak životné prostredie [3, 4, 5].

Povrchová úprava plazmou je ekologicky nenáročný proces, ktorý môže efektívne ovplyvniť adhéziu, zmäčavosť a vyfarbiteľnosť polymérnych materiálov bez zmeny objemových vlastností [3, 5, 6, 7]. Plazma sa používa už nielen v laboratóriách, ale aj v mnohých priemyselných odvetviach [3].

V poslednom období je funkcionalizácia textilných materiálov cieľom viacerých výskumných projektov [3]. Vo všeobecnosti, použitie povrchovej úpravy plazmou má vysoký rozsah využitia. Medzi najbežnejšie využitia pri úprave textílií patria: dodanie hydrofilných vlastností, zvýšenie adhézie, zlepšenie vyfarbiteľnosti a potlače, zmena elektrickej vodivosti, dodanie hydrofóbných alebo oleofóbných vlastností, aplikácia antibakteriálnych činidiel, aplikácia činidiel, ktoré spomaľujú horenie, zníženie zrážanlivosti vlny, sterilizácia, zlepšenie rozmerovej stability, a pod.

V závislosti od povahy excitovaného plynu a podmienok ošetrovania, plazma indukuje rôzne modifikácie na povrchu vlákna, ako fixácia funkčných skupín, nanášanie polyméru a pod. Najviac využívaná plazma v priemyselnej technológii pri úprave

povrchov je založená na použití netermickej reaktívnej plazmy. Vo všeobecnosti, netermická plazma môže byť generovaná pri zníženom ako aj atmosférickom tlaku. Tieto dva tlakové režimy sú bežnými typmi výboja. Zvyčajne sa pracuje pri tlaku 10 a 105 Pa [3].

2.1 Teória plazmy

Plazma je vysoko ionizovaný plyn zložený z iónov, elektrónov, radikálov, neutrálnych atómov a molekúl, ktorý vzniká odtrhnutím elektrónov z elektrónového obalu atómov plynu, alebo roztrhnutím molekúl (ionizáciou) [8, 9]. Plazma sa zvyčajne považuje za ďalšie skupenstvo hmoty. Pretože obsahuje veľké množstvo ionizovaných častíc je elektricky vodivá.

Podľa stupňa ionizácie rozlišujeme slabo ionizovanú a silne ionizovanú plazmu. V slabo ionizovanej plazme je koncentrácia nabitých častíc zanedbateľne malá v porovnaní s koncentráciou neutrálnych molekúl. Naproti tomu v silne ionizovanej plazme prevláda koncentrácia nabitých častíc.

Podľa teploty sa plazma rozlišuje na 2 druhy. Je to vysokoteplotná a nízokoteplotná plazma. Vysokoteplotná plazma má strednú energiu nabitých častíc väčšiu než 100 eV, čo zodpovedá rádovo 10⁶ K. Vyskytuje sa vo hviezdach a pri experimentoch s riadenou termonukleárnou syntézou.

Nízokoteplotná plazma sa vyskytuje napr. v žiarivkách a výbojkách, taktiež v elektrickom oblúku. V plazme môže byť teplota elektrónov o niekoľko stupňov vyššia než teplota kladných iónov a neutrálnych molekúl.

Z hľadiska termodynamiky môžeme plazmu generovanú elektrickými výbojmi rozdeliť na teplotne rovnovážnu (izotermickú) a teplotne nerovnovážnu (neizotermickú). Vysokotlaková vysokoteplotná plazma je charakterizovaná pri tlaku presahujúcom 10³ Pa s vysokou teplotou elektrónov do 10⁴ K a vyššie. Stupeň ionizácie je blízky alebo rovný 100 %. Na druhej strane, studená, neizotermická plazma je v termodynamicky nerovnovážnom stave a je

prepojená s nízkym stupňom ionizácie. Vo vysokoteplotnej plazme, ktorá je tiež známa aj ako rovnovážna plazma, dochádza k ionizácii; ióny a elektróny sú v tepelnej rovnováhe a sú poháňané pri vysokom alebo atmosférickom tlaku [9]. Vysokoteplotná plazma je aplikovaná pri nanášaní a rozprašovaní, zvaraní a strihaní, syntéze ultrajemných práškov, rozklade toxických plyných, kvapalných a tuhých odpadov [3]. Vysokoteplotná plazma, tvorená napríklad v elektrickom oblúku, plazmových tryskách raketových motorov, plazma generovaná pri termonukleárných reakciách, atď., má extrémne vysoký obsah energie, ktorý indukuje fragmentáciu všetkých organických molekúl na atómovú úroveň. Takýto typ plazmy môže byť jedine použitý na generovanie extrémne vysokej energie alebo na modifikáciu termicky stabilných anorganických materiálov (kovy, oxidy kovov, atď.). V špeciálnych prípadoch nachádza vysokoteplotná plazma uplatnenie aj pri zložitých chemických procesoch, napríklad pri syntézach nanočastíc.

Nerovnovážna studená plazma alebo nízkoteplotná plazma je jediná, v ktorej iba malé frakcie atómov v plyne sú ionizované a elektróny dosahujú vysoké teploty, zatiaľ čo ionizácia prebieha pri teplote prostredia. Energetická plazma narúša molekulové väzby na povrchu substrátu, čo spôsobuje rekombináciu s voľnými radikálmi tvorenými v objeme plazmy. Ďalej dochádza k tvorbe nových funkčných skupín na povrchu substrátu, okrem toho môže dôjsť k očkovaniu, k polymerizácii alebo presieťovaniu [10, 11].

Účinok plazmy na textilné materiály závisí aj od typu použitého plynu a od typu použitého substrátu [8, 12]. Úprava povrchov plazmou môže prebiehať v prítomnosti Ar, N₂, H₂, O₂, CO₂, NH₃ alebo vzduchu. Plazmou aktivované centrá iniciujú chemické a fyzikálne reakcie na povrchu materiálu, čím spôsobujú zmenu povrchových vlastností a povrchovej morfológie [13]. Za prítomnosti kyslíka

dochádza k oxidácii. Následkom tejto oxidácie sa zvýši povrchová energia a polarita, čím dochádza k degradácii a k tvorbe nízkomolekulových produktov. V prítomnosti dusíka dochádza k nitrácii povrchu a v čistom inertnom plyne dochádza k dehydrogenácii polymérnych povrchov v plazme.

Studenú plazmu poznáme aj ako plazmu generovanú tlejivým výbojom alebo korónovým výbojom. Tieto typy plaziem sú taktiež známe aj ako technologické plazmy. Studená plazma sa bežne používa pri polymerizácii, povrchovej úprave a pri pokovovaní [12].

Studená (nízkoteplotná) plazma sa môže použiť pri nízkom alebo atmosférickom tlaku. Popri rôznych povrchových modifikačných metódach, úprava povrchov nízkoteplotnou plazmou je považovaná za jednu z najvýhodnejších metód. Aktívne častice generované v plazme môžu aktivovať molekulárne vrstvy na povrchu polyméru. Tak je možné dosiahnuť požadované povrchové vlastnosti upravovaného polyméru bez zmeny vlastnosti v hĺbke polyméru [14]. Výsledky, ktoré boli dosiahnuté pri povrchovej úprave nízkotlakovou plazmou výrazne zlepšili povrchové vlastnosti materiálov. Nevýhodou použitia plazmy pri nízkom tlaku je, že je potrebné použiť zariadenia, ktoré umožňujú pracovať pri nízkom tlaku. To zvyšuje cenu vstupných nákladov na investíciu z dôvodu potreby použitia vákuového zariadenia. Okrem toho sa nemôže využívať kontinuálne opracovanie textilných materiálov v celom technologickom procese, pretože toto zariadenie pracuje diskontinuálne.

V posledných rokoch sa na úpravu povrchov aplikuje plazma pri atmosférickom tlaku, ktorá je výhodnejšia aj z ekologického hľadiska. Plazma pri atmosférickom tlaku nevyžaduje použitie vákuových zariadení a preto môžu byť vláknité materiály upravované nepretržite s omnoho vyššou koncentráciou aktívnych častíc [15, 16].

V poslednom čase sa pri úprave vláknitých materiálov stávajú dostupnejšími dva typy

nízokoteplotnej plazmy pri atmosférickom tlaku. Je to plazma vyvíjaná buď dielektrickým bariérovým výbojom (DBD) alebo tryskou pri atmosférickom tlaku (APPJ), sú však dostupné aj iné typy zariadení pre úpravu plazmou [15].

Medzi týmito typmi plazmy je jeden dôležitý rozdiel. Pri plazme vyvíjanej APPJ systémom, je plazma vyvolaná medzi kapacitnou dvojicou elektród, ktorá je potom dýzou (hubicou, tryskou) vedená (aplikovaná) na upravovaný substrát. Z tohto dôvodu iba jedna strana povrchu substrátu je priamo v kontakte s prúdom plazmy. Pri DBD je plazma generovaná medzi dvoma kapacitnými dvojicami elektród, medzi ktoré je vložený substrát. V takomto prípade môže byť substrát ošetrovaný z oboch strán súčasne. Rôzne hlboký prienik plazmy pri ošetrovaní povrchu materiálu plazmou závisí od porozity substrátu. Pri vlnených materiáloch to znamená, že rozhoduje porozita, ako aj štruktúra vlákňitého materiálu.

2.1.1 Povrchová úprava bavlny plazmou

K. Pandiyaraj a kol. modifikovali povrch bavlnených tkanín neizotermickou nízkotlakovou plazmou vyvíjanou tlejúcim výbojom. Bola skúmaná zmáčateľnosť upravených povrchov pomocou kontaktných uhlov, vyfarbiteľnosť a zmena povrchovej morfológie za použitia SEM metódy [17].

Zmáčateľnosť upravenej a neupravenej bavlnenej tkaniny bola meraná pomocou kontaktných uhlov pri izbovej teplote s využitím Owens-Wendtovej metódy. Na meranie boli použité dva typy kvapalín - voda a glycerol. Kontaktné uhly neupravenej vzorky mali vysoké hodnoty ako pre vodu, tak aj pre glycerol. Po úprave povrchu plazmou boli namerané nižšie hodnoty kontaktných uhlov. Pri pôsobení plazmy na povrch dochádza k vytváraniu polárnych skupín na povrchu tkaniny vďaka povrchovej oxidácii a iným chemickým zmenám. Hodnoty nameraných kontaktných uhlov ukázali, že neupravená bavlnená textília mala veľmi zlé zmáčacie

vlastnosti. Vyfarbenie týchto neupravených tkanín bolo obtiažné. Po úprave tkaniny plazmou sa schopnosť vyfarbenia značne zvýšila. Môže to byť spôsobené zlepšenou penetráciou molekúl farbiva do tkaniny zapríčinené plazmovou úpravou a nárastom polárnych skupín na povrchu, ktoré sú schopné silno sa viazať s molekulami farbiva.

FTIR-ATR analýza potvrdila prítomnosť -OH, -CH a -C-O- skupín po úprave plazmou. Získané spektrá pre neupravenú a upravenú tkaninu boli veľmi podobné, avšak absorpčná intenzita plazmou upravených tkanín je oveľa vyššia ako neupravených. Je to vďaka vzniku polárnych skupín na povrchu upravenej tkaniny. Okrem toho bola zistená aj prítomnosť -OH a -COO- skupín, ktoré vznikli povrchovou oxidáciou vplyvom plazmy. Je zrejmé, že vyššia koncentrácia skupín ako -OH, -C=O, -COO- a C-O môže zlepšovať hydrofilnosť bavlnených textílií [17].

Zo SEM analýzy sa zistilo, že neupravené vlákna majú voskovitý (hladký) hydrofóbny povrch. Naopak na povrchu plazmou upravených vlákien sa vytvárajú praskliny a diery, čo má za následok zvýšenie drsnosti povrchu. Z týchto výsledkov je možné konštatovať, že sa zvyšuje povrchová energia a drsnosť vďaka úprave povrchu bavlny plazmou. Takáto zmena zvyšuje hydrofilnosť a vyfarbiteľnosť takto upravených materiálov.

2.1.2 Povrchová úprava vlny plazmou

Povrchová úprava textilných materiálov sa používa na vytvorenie reaktívneho povrchu, ktorý je vhodný na zlepšenie vyfarbenia a finálnych úprav. Boli prezentované výsledky mnohých výskumov, v ktorých bol analyzovaný účinok rôznych typov plazmy na vlnené textílie a vlákna s cieľom zlepšenia ich spracovateľnosti, fyzikálnych a chemických vlastností. Chemické zloženie povrchu vlny po úprave plazmou sa odlišuje v závislosti od druhu použitého pracovného plynu pri jeho generovaní.

Ošetrovanie plazmou a následná vývarka textilného vlneného materiálu spôsobuje zníženie obsahu vosku na cca 8 %. Kontaktný uhol upraveného vlneného materiálu plazmou v kyslíkovej atmosfére sa významne znížil.

Na základe výskumov bolo zistené, že použitím nízkoteplotnej plazmy dochádza k zlepšeniu mnohých povrchových vlastností, najmä zmáčateľnosti a vyfarbiteľnosti vlnených materiálov. Kan a kol. [18] modifikovali povrch vlneného materiálu za použitia nízkoteplotnej plazmy v prostredí nepolymerizujúceho dusíkového plynu. Použitím SEM metódy poukázali na to, že došlo k zmene povrchu vlákna. Na povrchu vlákna upraveného plazmou sa objavili trhliny. Takéto trhliny môžu spôsobiť fyzikálnu zmenu povrchovej morfológie vlnených vlákien, ktorá môže poskytnúť miesta pre ľahšiu penetráciu molekúl farbív do vlákna. Tým sa zvýši stupeň vyfarbenia textílie. Okrem toho bolo zistené, že takouto úpravou sa zlepšila aj zmáčateľnosť tkanín. Doba zmáčania neupravenej tkaniny bola 200 s, zatiaľ čo doba zmáčania po úprave nízkoteplotnou plazmou sa znížila na menej než 1 s. Vylepšenie zmáčateľnosti môže byť spôsobené odstránením hydrofóbných častí z povrchu vlnených tkanín. Vplyvom nízkoteplotnej plazmy sa cysteínové skupiny existujúce na povrchu vlákna zmenili na skupiny kyseliny cysteínovej čo spôsobilo, že povrch vlákna sa stal viac hydrofilnejším. Výsledkom tejto zmeny bolo zlepšenie zmáčateľnosti. Takéto zlepšenie uľahčuje zmáčanie tkanín a tým poskytuje ľahší prístup molekúl farbív do vlnenej tkaniny bez akýchkoľvek prekážok. Zlepšenie zmáčateľnosti vlnených textílií taktiež znižuje povrchové napätie medzi polymérom a tkaninou [18].

Po povrchovej úprave nízkoteplotnou plazmou sa neutrálny povrch stáva polárnym, pretože sa zvýši obsah hydrofilných skupín. Výsledkom tohto javu je zlepšenie sorpcie vody. Počas úpravy nízkoteplotnou plazmou by zvýšené sorpčné správanie sa vlákien mohlo zlepšiť tvorbu vodíkových väzieb medzi vláknom

a vodou. Následkom toho sa zvýši obsah nasorbovanej vody na plazmou upravenej tkanine. Vo všeobecnosti, voda vytvára na povrchu vlákna membránu, ktorá umožňuje iónom voľne sa pohybovať na povrchu materiálu, výsledkom čoho je zvýšenie povrchovej vodivosti. Zvyšovanie povrchovej vodivosti znižuje aj čas vybíjania elektrostatického náboja z vlneného vlákna, čiže dochádza k zlepšeniu aj antistatických vlastností takýchto vlákien [18]. Na základe výsledkov bolo zistené, že aj keď došlo k zmene morfológie povrchu vlákna, pôvodné rozmerové vlastnosti sa veľmi nezmenili.

C.X. Wang a kol. zase modifikovali povrch vlnených vlákien úpravou pomocou plazmy za atmosférického tlaku za použitia He a O₂ ako reaktívnych plynov. Výskum bol zameraný na meranie zmáčateľnosti a povrchovej zmeny vlákien [19]. Zo SEM snímok bolo pozorované, že morfológia povrchu neupraveného vlákna bola neporušená. Prítomnosť neporušených mikrosporických hydrofóbných vrstiev spôsobuje zlú zmáčateľnosť povrchu vlákna. Avšak po úprave plazmou bolo pozorované porušenie rozsiahlej časti povrchu vlákna na vrchnej vrstve tkaniny. Spodná vrstva tkaniny bola tiež porušená, ale len do menšej hĺbky ako vrchná. Je to spôsobené penetráciou aktívnych častíc z plazmy cez póry vlnenej tkaniny do jej hĺbky. Na druhej strane, ryhový efekt po úprave plazmou by mohol taktiež spôsobiť zdrsnenie povrchu vlákien. Všetky tieto príčiny majú za následok zlepšenie zmáčateľnosti povrchov vlnených vlákien [19].

Po plazmovej úprave sa znížila doba vsiakavania vody do tkaniny. Zníženie doby vsiakavosti vody mohlo byť spôsobené deštrukciou rozsiahlej štruktúry vďaka plazme, ktorá spôsobila vznik rýh na povrchu vlákien a zavedenie polárných hydroxylových skupín. Ďalej bol povrch vlnených materiálov upravených plazmou analyzovaný FTIR transmisnou spektroskopiou. Zo získaných spektier je možné konštatovať, že úprava plazmou za

atmosférického tlaku môže zabezpečiť zmenu zmáčavosti. Vplyvom aktívnych častíc v plazme môže dochádzať k oxidácii $-CH_3$ a $-CH_2-$ skupín naviazaním $-OH$ a $-NH-$ skupín, čím sa stáva povrch tkaniny hydrofilnejším. Dusík sa mohol dostať na povrch upravených materiálov z okolitého vzduchu a spôsobiť až rozpad polymérnych reťazcov na povrchu vlákna. Výsledky znova potvrdzujú difúziu aktívnych častí plazmy cez póry do vnútra vlákna, čo pozitívne vplyva na zlepšenie vlastností zmáčania [19].

D. Sun a kol. zisťovali morfológiu a chemické zloženie vlnených materiálov upravených nízkoteplotnou plazmou v prítomnosti O_2 . Zo SEM analýzy bolo zistené, že pôsobením nízkoteplotnej plazmy v prítomnosti O_2 na vlnenej textílii sa vytvorili funkčné skupiny, ktoré spôsobili, že povrch takto upravených materiálov bol drsnejší v porovnaní s neupravenými textíliami [20]. Chemické zloženie neupravených a upravených vlnených textílií nízkoteplotnou plazmou v prítomnosti O_2 sa zisťoval pomocou XPS metódy. Intenzita O_2 píku je väčšia pri plazmou upravených povrchoch textílií za prítomnosti kyslíka než u neupravenej textílii. Babai-Cline a Wightman [21] poskytli detailnejšiu analýzu a ukázali, že $-OH$, $-C=O$ a éterové skupiny sú prítomné na povrchu upravených materiálov. Zníženie väzbovej energie pri všetkých vlnených vzorkách upravených plazmou poukazuje na fakt, že plazmová modifikácia spôsobuje štiepenie reťazcov upravených vlnených a bavlnených materiálov. Podobné výsledky boli dosiahnuté aj pri výskume [22], kde vysoká energia radiácie z plazmy zapríčiňuje tvorbu radikálov a vytvorené radikály spôsobujú štiepenie reťazcov [22]. Z výsledkov nameraných hodnôt kontaktných uhlov plazmou ošetrovaných vlnených materiálov v prostredí kyslíka sa ukázalo, že hodnoty kontaktných uhlov sa výrazne znížili po úprave plazmou v porovnaní s neupravenými vzorkami. Toto je zapríčinené zmenou v morfológii a chemickom zložení plazmou upravených

vzoriek. Toto dokazuje, že povrchová voľná energia plazmou upravených (v kyslíkovom prostredí) textílií sa zvýšila v porovnaní s neupravenými vzorkami. Oxidačné reakcie spôsobené plazmou vytvárajú funkčné skupiny obsahujúce kyslík ($-OOH$, $-OH$, $-C=O$), ktoré sú naviazané na povrch polyméru. Tieto funkčné skupiny hrajú dôležitú úlohu vo zvyšovaní hydrofilných vlastností textílií [20, 21].

Molina a kol. [31] upravili vlnený materiál pomocou plazmy v prostredí rôznych plynov (vzduch, kyslík, vodná para a dusík) a pri rôznych časoch. Na znázornenie zmien v chemickom zložení bola použitá XPS analýza. Z XPS analýzy sa zistilo, že na základe píkov, dusík nie je viazaný priamo na povrchu vlny, ale je umiestnený pod povrchom. Okrem toho bola lokalizovaná aj prítomnosť Si. Modifikáciou nízkoteplotnou plazmou pri atmosférickom tlaku došlo k drastickej zmene chemického zloženia povrchu vlneného materiálu [23]. Vo všeobecnosti sa intenzita C-C píkov znížila a naopak bol zaznamenaný zvýšený obsah $-C=O$ a $O-C=O$ v prípade použitia O_2 . Súčasne sa znižuje intenzita píkov S-S skupín a SO_3- skupín sa zvyšuje. Z toho vyplýva, že zmena chemického zloženia súvisí s typom použitého pracovného plynu. Úprava plazmou v prostredí dusíka nezvyšuje žiadnu podstatnú koncentráciu skupín obsahujúcich dusík na povrchu materiálu. Oproti tomu, aktívne častice kyslíka nachádzajúceho sa vo funkčných skupinách vlny podporujú oxidáciu povrchu vlnených vlákien a ich následné poleptanie. Podobné zmeny nastali aj pri použití vzduchu ako pracovného plynu. Aktívne častice vytvorené plazmou v prostredí vodnej pary sa zdajú byť najefektívnejšie čo sa týka reakcie s povrchom vlny a vedú k rastúcej oxidácii monomolekulárnych vrstiev mastných kyselín. Z výsledkov vyplýva, že zmena chemického zloženia na povrchu vzoriek súvisí s typom použitého plynu (O_2 , N_2 , vzduch a pod.), čo dokazujú aj hodnoty XPS analýzy [23].

Kan a kol. upravili textílie plazmou v atmosfére O_2 , testovali vlastnosti

a porovnali výsledky s priemyselnými požiadavkami. Podľa nich aplikácia nízkoteplotnej plazmy dosahuje priemyselné požiadavky. Bolo sledované zníženie pevnosti pri pretrhnutí a pokles zrážania textilných materiálov [24, 25, 26]. Hlavným dôvodom aplikácie plazmy je úprava povrchov materiálov. Vlastnosti vyvolané funkcionalizáciou za pomoci plazmy sú primárne ovplyvnené chemickým zložením a štruktúrou povrchov. Na pochopenie, optimalizovanie a potvrdenie interakčných procesov plazmy na povrchoch materiálov je dôležité získať poznatky o týchto povrchoch upravených plazmou. Existujú analytické metódy, ktoré poskytujú podrobnú charakterizáciu povrchov neupravených i upravených plazmou, vrátane termodynamiky, štruktúry, morfológie a chemického zloženia. Takýmito metódami sú napríklad SEM, TEM, AFM, XPS, FTIR, metóda merania kontaktného uhla a pod. [3]. Výber analytických metód na hodnotenie upravovaných textilných materiálov plazmou v rôznom prostredí závisí od typu ich úpravy a od očakávaných konečných vlastností.

3 ZÁVER

Pre zvýšenie komfortu odievania, ale aj z dôvodu zlepšenia ekologizácie výrobných procesov v textilnej chemickej technológii je neustály tlak na textilné materiály s novými resp. vylepšenými vlastnosťami získanými za ekologickejších podmienok a s nižšími finančnými nákladmi.

Vlastnosti textilných materiálov sa dajú meniť a vylepšovať pomocou rôznych technologických postupov. Funkcionalizáciou textilných materiálov sa dajú dosiahnuť rôzne vylepšené vlastnosti, ako napr. dodanie hydrofilných, či hydrofóbných vlastností, zlepšenie adhézie, vyfarbiteľnosti, zníženie zrážanlivosti a zabránenie žmolkovitosti vlny, a pod. V súčasnosti sa používajú rôzne metódy povrchovej modifikácie, avšak úprava povrchov nízkoteplotnou plazmou je

považovaná za jednu z najvýhodnejších a najperspektívnejších metód.

Výsledky, ktoré boli dosiahnuté pri povrchovej úprave nízkotlakovou plazmou výrazne zlepšili povrchové vlastnosti materiálov. Po úprave tkaniny plazmou sa značne zvýšila schopnosť vyfarbenia spôsobená nárastom polárnych funkčných skupín na povrchu. Tie sú schopné reagovať s molekulami farbiva alebo umožňujú jednoduchšiu penetráciu molekúl farbiva do vnútra vlákna, ako aj zabezpečiť jeho lepšiu fixáciu, čo zvýši stabilitu vyfarbenia v otere za sucha i za mokra.

4 LITERATÚRA

1. Tomasino Ch.: Chemistry & Technology of Fabric preparation & Finishing, Department of Textile Engineering, Chemistry and Science, North Carolina State University, 1992
2. Prchal V., Hodul P.: Chemická technológia textilu 1, Vydavateľstvo SVŠT, Bratislava, 1983
3. Rauscher H., Perucca M., Buyle G.: Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces, Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 3-133
4. Ceria A., Rovero G., Sicardi S., Ferrero F.: Atmospheric continuous cold plasma treatment: Thermal and hydrodynamical diagnostics of a plasma jet pilot unit, Chemical Engineering and Processing, 49, 2010, 65-69
5. Guimond S., et al: Plasma functionalization of textiles: Specifics and possibilities, Pure Appl. Chem., 82 (6), 2010, 1239-1245
6. Shishoo R.: Plasma Technologies for Textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2007
7. Hegemann D.: Plasma polymerization and its applications in textiles, Indian J. of Fibre & Text. Res., 31, 99, 2006
8. Shanmugasundaram O.L. a Rengasamy K.S.: Application of Plasma in Textile Industry, Textile Asia 2006 (5), 44-47
9. Bogaerts A., et al.: Gas discharge plasmas and their applications, Spectrochimica Acta Part B 57, 2002, 609-658
10. Höcker H.: Plasma treatment of textile fibers, Pure Appl. Chem., 74 (3), 2002, 423-427
11. Wolf R.A., Sparavigna A.: The plasma advantage, Textil World 155, 2005, 49-51
12. Saravanan D., Nlankilli G.: Atmospheric plasma-induced modifications on natural fibres, The Indian Textile Journal, 2008, dostupne na: <http://www.indiantextilejournal.com/articles/FAdetails.asp?id=1385>

13. Cech V., a kol.: Plasma surface treatment and modification of glass fibers, *Composites: Part A*, 33, 2002, 1367-1372
14. Babai-Cline M., Wightman J.P.: Surface analysis and peel strength of aged, oxygen-plasma-modified unplasticised poly(vinyl chloride) films, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 15, 1995, 185-190
15. Wang C.X., et al.: Influence of twist and filament location in a yarn on effectiveness of atmospheric pressure plasma jet treatment of filament yarns, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2008, 2775-2782
16. Ren Y., Wang Ch., Qiu Y.: Aging of surface properties of ultra high modulus polyethylene fibers treated with He/O₂ atmospheric pressure plasma jet, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2008, 2670-2676
17. Navaneetha Pandiyaraj K., Selvarajan V.: Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics, *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 2008, 130-139
18. Kan C.W., et al.: Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics, *Journal of Materials Processing*, 83, 1998, 180-184
19. Wang C.X., Qiu Y.P.: Two sided modification of wool fabrics by atmospheric pressure plasma jet: Influence of processing parameters on plasma penetration, *Surface & Coatings Technology* 201, 2007, 6273-6277
20. Sun D., Stylios G.K.: Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment, *Journal of Materials Processing Technology*, 173, 2006, 172-177
21. Yip. J.: Low temperature plasma-treated nylon fabrics, *J. Mat. Proc. Techn.*, 123, 2002, 5-12
22. Molina R., et al.: XPS analysis of down stream plasma treated wool: Influence of the nature of the gas on the surface modification of wool, *Applied Surface Science*, 252, 2005, 1417-1429
23. Morent R., et al.: Non-thermal plasma treatment of textiles, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2008, 3427 – 3449
24. [Kan C. W., et al: Low-temperature plasma treatment of wool fabric for its industrial use, *Indian Journal. of Fibre & Text. Res.*, 29, 2004, 385
25. Kan C. W., et al: The Possibility of low-temperature plasma treated wool fabric for industrial use, *AUTEX Res. Journal.*, 4, 2004, 37
26. <http://hydrodrive.s5.com>