

**Rozvoj lidských zdrojů TUL pro zvyšování relevance,
kvality a přístupu ke vzdělání v podmínkách Průmyslu 4.0**

Finální úpravy textilií IV

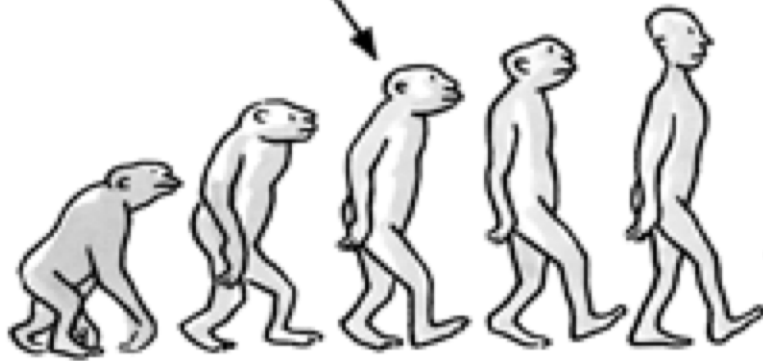
Lektor: doc. Ing. Martina Viková, Ph.D.
doc. Ing. Michal Vik, Ph.D.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

YOU ARE HERE



Leif Altman

Dělení finálních úprav

- **omakové** - tj. měkčící, tužící, plnící apod.
- **vzhledové** - tj. kalandrování, mandlování, lisování, dekatování, česání, postřihování, broušení apod.
- **stabilizační** - tj. kompresivní srážení, fixace, nesráživé, nemačkové, nežehlivé a Permanent - press úpravy, protižmolkové, neplstivé apod.
- **ochranné** - tj. hydrofobní, oleofobní, nehořlavé, antistatické, nešpinivé, antimikrobiální, protimolové apod.

Hydrofobní úprava I

Hydrofobní úpravou se potlačuje smáčivost textilie a propůjčuje se jí voduodpudivost.

V praxi se rozlišuje úprava :

1/ neprodyšná

2/ prodyšná



Hydrofobní úprava II

1/ neprodyšná

Vodotěsná úprava, která musí odolat určitému tlaku vodního sloupce. Provádí se povrstvením nebo zatíráním latexy, termoplastickými pryskyřicemi, apod. Nanesený film musí být dostatečně pružný, pevný s dostatečnou adhezí. Tyto úpravy nejsou vhodné pro oděvy, neboť tkanina je neprodyšná, nošení je nehygienické. Jejich využití je směřováno především pro plachtoviny všeho druhu.



Hydrofobní úprava III

2/ prodyšná

a/ s odperlujícím efektem , která se aplikuje většinou na sportovní oblečení. Provádí se tak, že se jednotlivá vlákna obalí hydrofobním tenkým filmem, takže do nich nemůže proniknout voda. Propustnost pro vzduch však zůstává zachována. Hodí se pro svrchní pláštěviny, větrovky apod.

b/ nepromokavá, která je schopna vodu nejen odrážet, ale i zabránit jejímu pronikání tkaninou. Prodyšnost upravené tkaniny je v menší míře zachována. Lze ji použít na pláště a pracovní oděvy určené do deště, stanoviny apod.

Co ovlivňuje smáčivost či nesmáčivost?



Fázové rozhraní I

Fázové rozhraní - plocha, na které se vlastnosti systému mění skokem; fáze o určité tloušťce

Homogenní - kapalina/plyn - povrch; kapalina/kapalina

Nehomogenní - tuhá látka/plyn - povrch;
tuhá látka/kapalina; tuhá látka/ tuhá látka

Vlastnosti fázového rozhraní jsou ovlivňovány vlastnostmi stýkajících se fází. Molekuly ve fázovém rozhraní nejsou nehybné; tenká oblast mezifází je ve velmi turbulentním stavu. Většinou nastává rychlá výměna molekul.

Fázové rozhraní II

Plocha fázového rozhraní a tedy i podíl molekul, umístěných ve fázovém rozhraní roste se zmenšujícím se lineárním rozměrem částic.

U systémů s velkým poměrem plochy fázového rozhraní k objemu systému připadá významný příspěvek na molekuly umístěné ve fázovém rozhraní.

Existence rozdílných mezimolekulárních interakcí uvnitř kapaliny a na fázovém rozhraní se projevuje tím, že na vytvoření určité plochy nového povrchu (dA) je třeba vynaložit práci (dW^s), která je úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a tedy ploše nově vytvořeného rozhraní:

$$dW^s = \gamma \cdot dA$$

γ - povrchová energie nebo povrchové napětí

A - plocha fázového rozhraní

Rovnováha na rozhraní tří fází I

Youngova rovnice (1805)

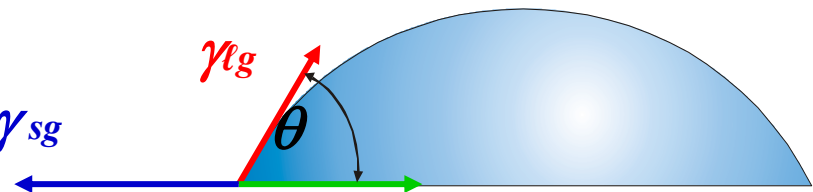
$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$$

$$0 < \cos \theta < 1$$

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} < \gamma_{lg} \longrightarrow \gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad 0 < \theta < 90^\circ$$

$$\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$$

 γ_{sg} 

Rovnováha na rozhraní tří fází II

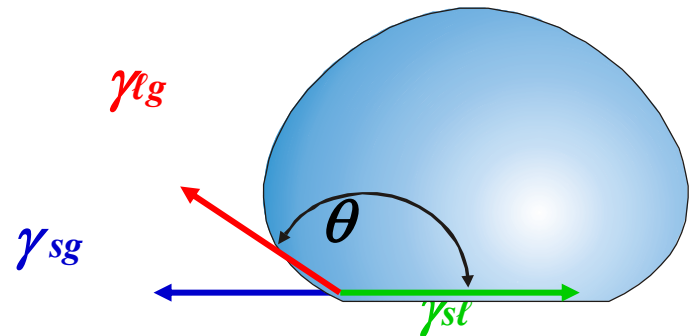
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}$$

$$-1 < \cos \theta < 0$$

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} < \gamma_{lg} \longrightarrow \gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$$

$$90^\circ < \theta < 180^\circ$$

$$\gamma_{sg} < \gamma_{sl} \longrightarrow$$



Rovnováha na rozhraní tří fází III

rozestírání

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} > \gamma_{lg} \quad \cos \theta \geq 1$$

$$\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$$

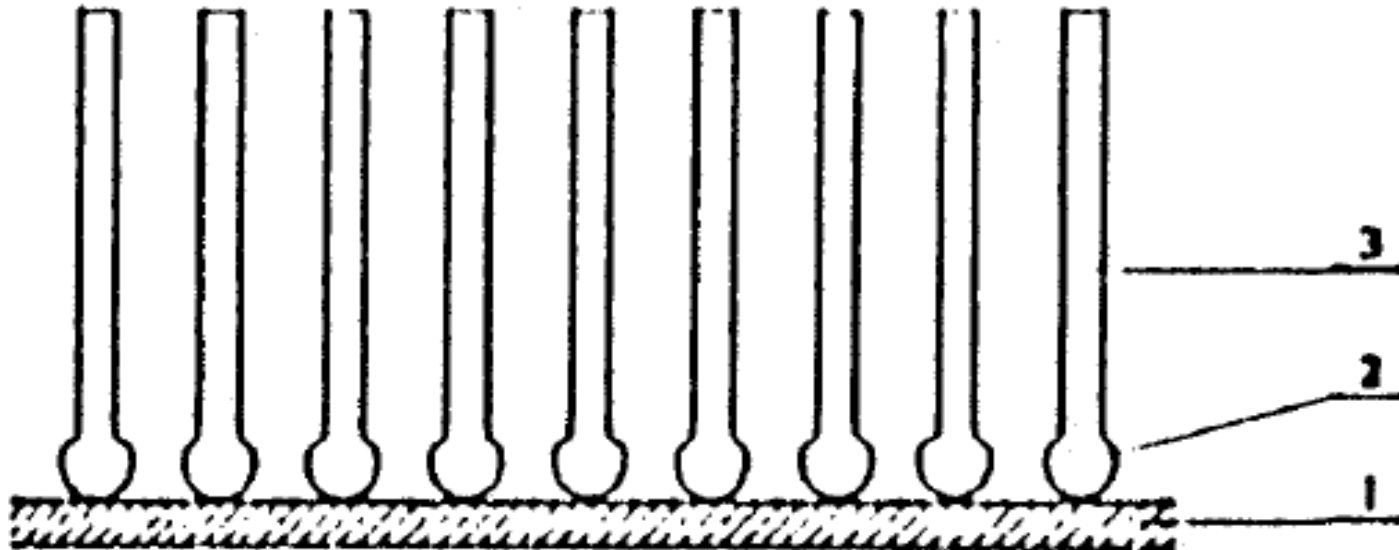


Rovnováha na rozhraní tří fází IV

$\theta = 0^\circ$	<i>dokonalé smáčení</i>	tuhý povrch je <i>lyofilní</i>
$0 < \theta < 90^\circ$	kapalina tuhou látku <i>dobře smáčí</i>	(např. křemen, sklo, oxidy a hydroxidy kovů atd.)
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	kapalina tuhou látku <i>špatně smáčí</i> (<i>nesmáčí</i>)	tuhý povrch je <i>lyofobní</i> (např. pevné uhlovodíky a jejich fluorované deriváty, polymery, listy rostlin, chitínová pokrývka hmyzu, kůže živočichů)

Hydrofobizace

Hydrofobizací se musí na textílii vytvořit film, který svou elasticitou a uzavřeným, orientovaným uspořádáním molekul zamezuje vniknutí vody. Při mechanickém namáhání / tření, mačkání / se může hydrofobní vrstva narušit, takže v dotýčných místech se vodoodpudivost sníží.



1 - povrch tkaniny, 2 - polární skupina, 3 - hydrofobizující substituent

Předúprava

Rozhodujícím předpokladem pro dosažení požadované hydrofobní úpravy je odstranění z povrchu textilie všech alkálií a povrchově aktivních látek, které zůstaly na tkanině z předchozích operací.

Protože anionaktivní tenzidy jsou snadněji vypratelné nežli neionogenní, doporučuje se v předúpravách jejich použití.

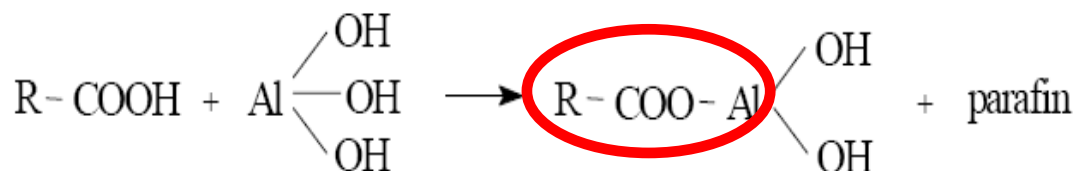
Pro dosažení optimálního efektu se doporučuje zpracování zboží před vlastní úpravou speciálními prostředky nebo polyfosfáty a komplexony.

Parafinové emulze s Al³⁺ a Zr⁴⁺ solemi I

1) - hlinitá sůl/parafinová emulze

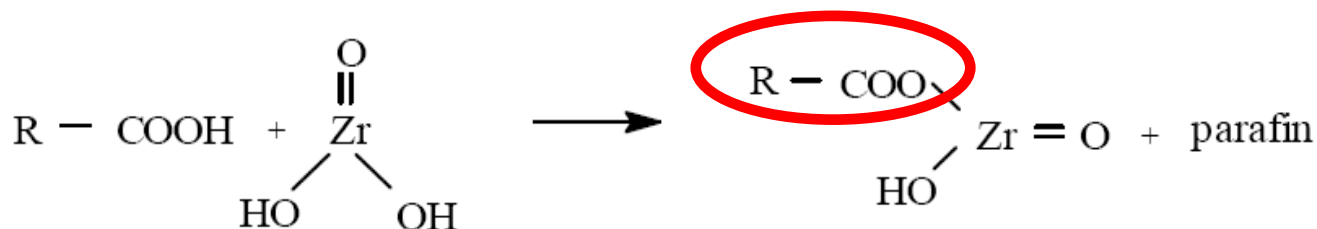
Parafinové emulze s hlinitými solemi mohou být buď s ochranným koloidem /klíh, želatina nebo polyvinylalkohol/ nebo bez ochranného koloidu.

Prostředky obsahující ochranný koloid jsou velmi levné, úpravy však neposkytují dokonalý odperlující efekt.



2) - zirkoničitá sůl/parafinová emulze

Ve srovnání s hlinitými solemi poskytují tyto emulze lepší voduodpudivý efekt, dokonalejší odperlování kapek.



oxohydroxid zirkoničitý

Parafinové emulze s Al^{3+} a Zr^{4+} solemi II

Technologie:

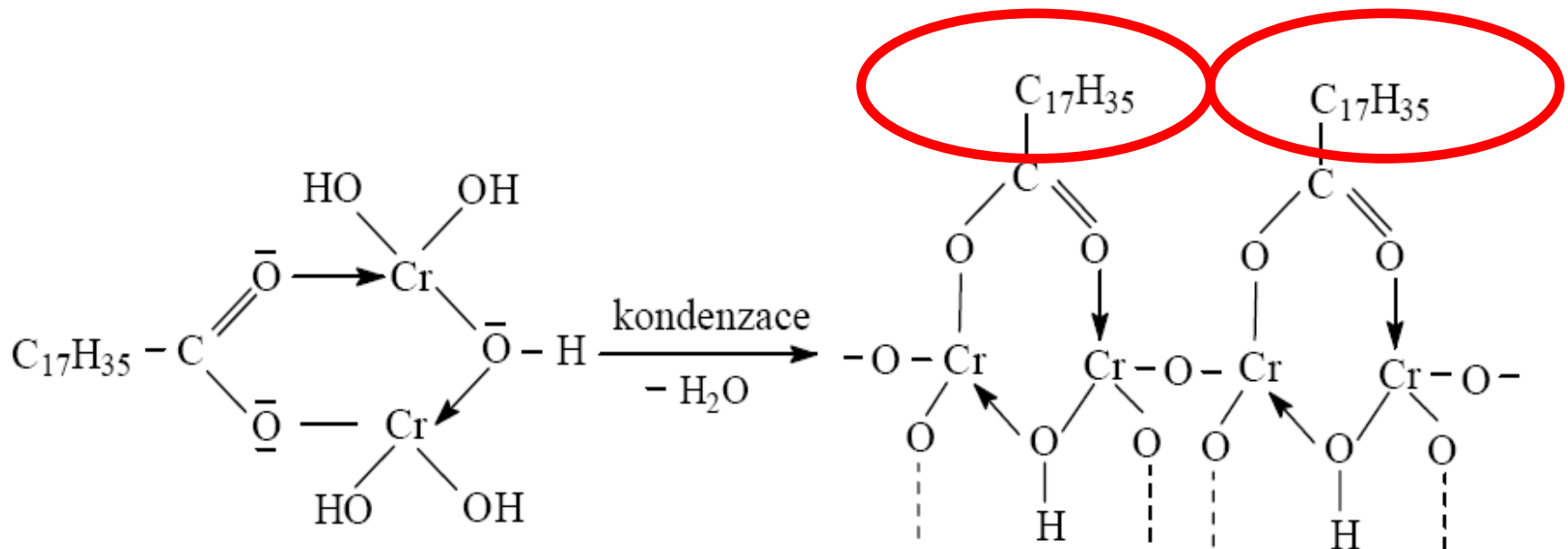
- Používají teplé napouštěcí lázně, kde koncentrace produktu se pohybuje od 40 do 80 g.l⁻¹.
- Úprava je ukončena zasušením.
- Suchý přívažek se pohybuje od 20 do 40 %.



Výrobci ošetřovacích prostředků pro obnovu hydrofobní úpravy u sportovních oděvů Grangers, Holmenkol, McNETT, Atsko, Tarrago, Nikwax, Tarrago corp, atd.

Komplexy karboxylových kyselin s chromitými solemi

Při zahřátí na teplotu nad 80 °C se tyto hydroxokomplexy dehydratují a kondenzují. Kondenzační produkt má dlouhé alkylové řetězce orientovány kolmo k povrchu vlákna a tím tvoří jeho nový povrch s vysokým povrchovým napětím, po kterém vodní kapky sklouzávají.



Komplexy karboxylových kyselin s chromitými solemi II

Technologie:

- Napouštění lázní o koncentraci produktu od 10 do 30 g.l⁻¹ + 5 g.l⁻¹ Octanu sodného (neutralizace hydrolyzou vzniklé HCl)
- Sušení při 100-120 °C.

Úprava je stálá v chemickém čištění i praní

Substituované reaktoplasty III

Technologie:

- Příprava emulze je poněkud složitější, nejčastěji se taví obchodní produkt přehřátou parou a vzniklá tavenina se vmíchá do 40 % kyseliny octové.
- Po zředění a přidavku katalyzátoru (5 % síranu hlinitého z hmotnosti prostředku předem rozpuštěného) je napouštěcí lázeň připravena k použití.
- Po usušení textilie je zapotřebí provést kondenzaci při teplotách vyšších než 120 °C.

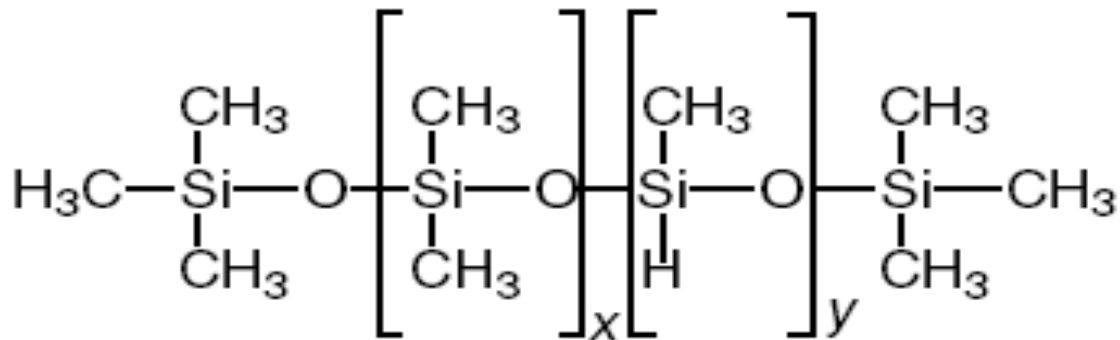
Prostředky na bázi polysiloxanů I

Tyto prostředky našly v praxi velice rychle své uplatnění z několika důvodů :

- možnost syntézy z elementárního křemíku
- dostatečná stálost úpravy
- snadná aplikace
- univerzálnost jejich použití pro všechny typy vláken
- výborný odperlující efekt
- příjemný, tzv. „ silikonový „ omak

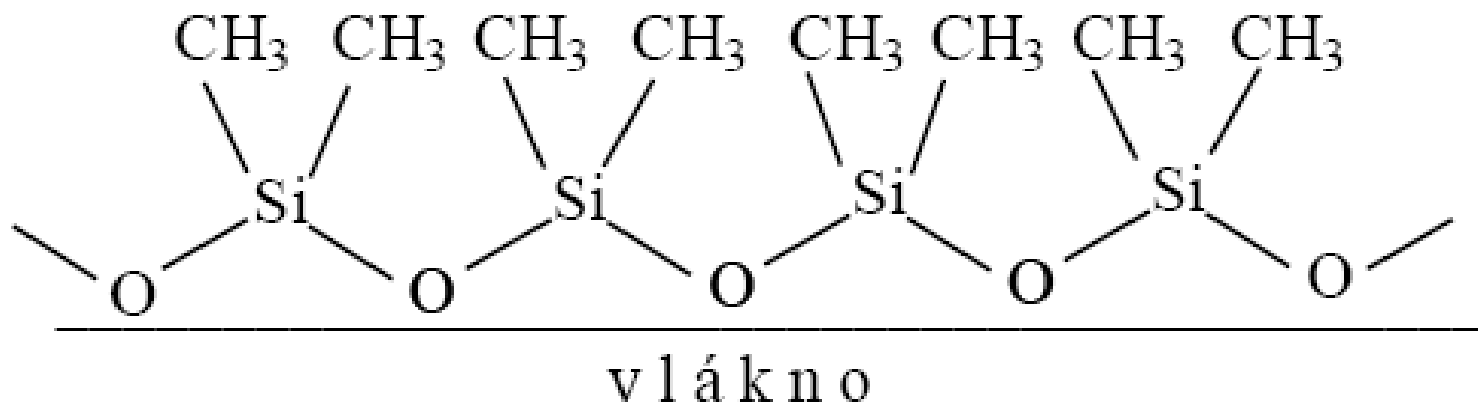
Prostředky na bázi polysiloxanů II

Komerční produkty jsou proto obvykle na bázi kopolymerů HMPS a DMPS, kdy pro vytvoření dostatečného efektu stačí několik minut a teplota 120–150 °C.



Vytvoření síťovité struktury silikon-polymerních filmů, které vynikají adhezí a stálostí, umožňuje především nestálá a reaktivní skupina Si – H, protože poskytuje velmi snadno reakci s kyslíkem a tvorbu stabilních Si – O – Si vazeb

Prostředky na bázi polysiloxanů III



Technologie:

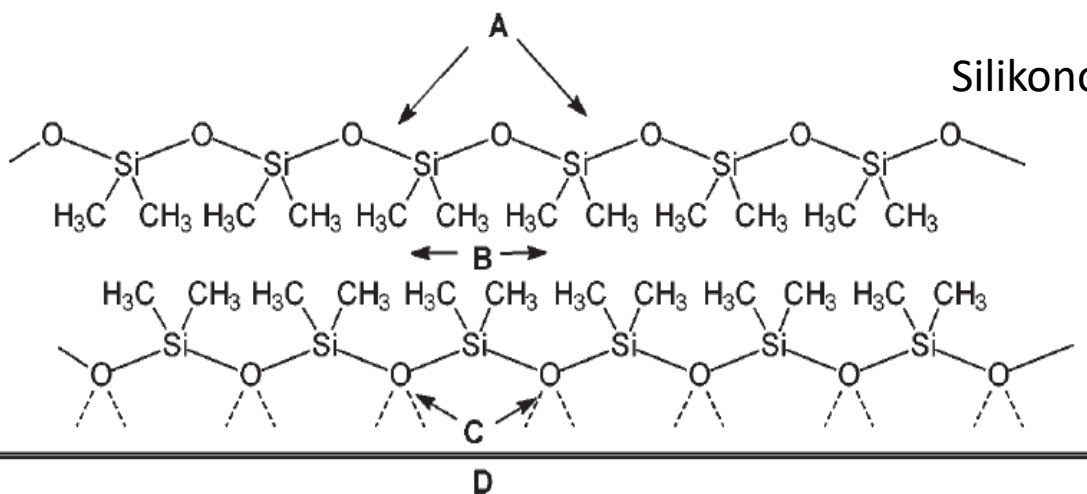
- Napouštění lázní o koncentraci produktu od 40 do 80 g.l⁻¹ prostředku + kyselý katalyzátor ZrOCl₂/ZnCl₂
- Sušení při 110-120 °C.

Prostředky na bázi polysiloxanů IV

Výhody: Úpravy polysiloxanovými prostředky jsou typické velmi dobrým hydrofobním efektem a to i za velmi nízkého suchého přivažku a vytvořené filmy jsou nejenom pružné a hladké, ale i prodyšné.

Nevýhody: Zhoršuje žmolovitost, způsobuje posuv švů, mají pouze průměrnou odolnost při praní a chemickém čištění.

Pokud je použito nadměrné dávkování prostředku dochází k tvorbě tzv. silikonové dvouvrstvy, která naopak voodpudivost snižuje.



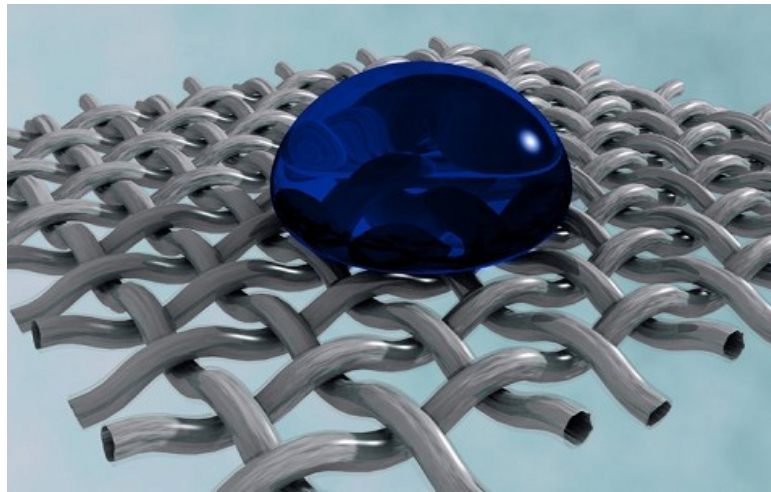
Silikonová dvouvrstva na povrchu vlákna:

- A** - polární povrch;
- D** – povrch vlákna;
- B** – hydrofobní interakce metylových skupin;
- C** – vodíkové můstky s polárními skupinami vlákna

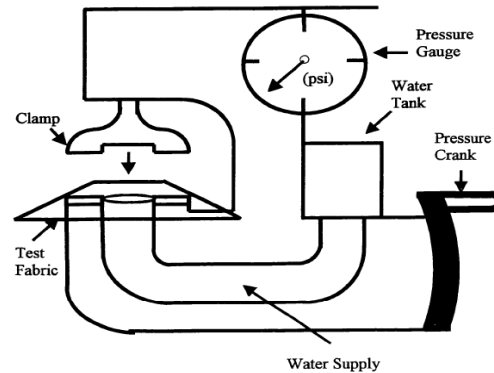
Hodnocení hydrofobních úprav I

Vlastní účinnost hydrofobizačních prostředků je dána dosaženými efekty :

- ◆ nepropustností pro vodu
- ◆ nepromokavostí



Hodnocení hydrofobních úprav II



Přístroj na měření výšky vodního sloupce:

1 – tlak, při kterém proniknou první 3 kapky

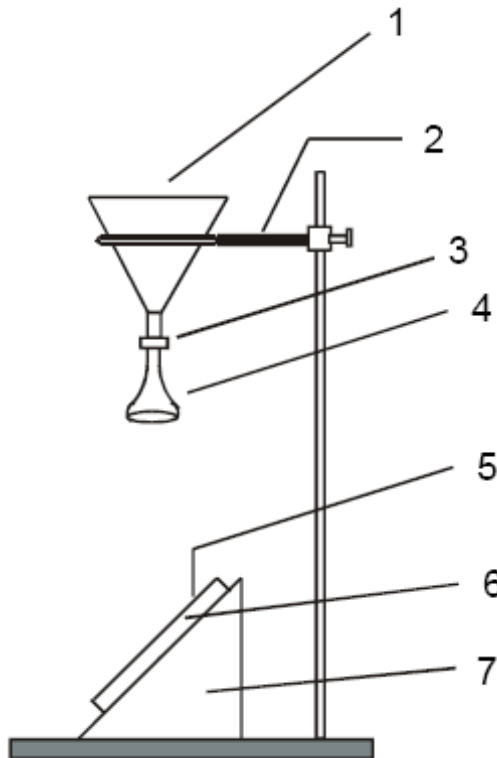
2 – čas, za který proniknou první 3 kapky při konst. tlaku

3 – množství vody, které proniklo za určitou dobu při stanoveném tlaku.

Nejčastěji je měřen tlak vody úměrný výšce vodního sloupce. Hranice pro vhodnost bariérové textilie v užití pro outdoor je min 10.000 mm (klek ve sněhu cca 10.000 mm tlaku vodního sloupce, dle váhy klečícího).

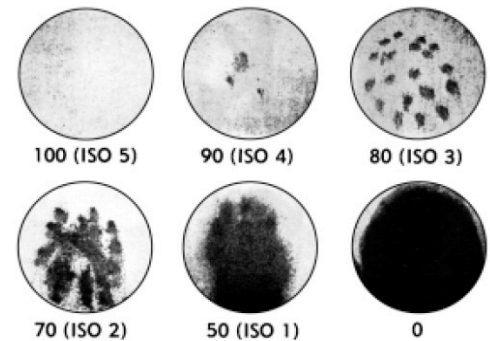
Hodnocení hydrofobních úprav III

Spray Test - podstata zkoušky spočívá v tom, že zkoušený vzorek upneme do rámečku, který svírá s podložkou úhel 45° , lícem nahoru a zkrápíme jej 250 ml destilované vody, které mají protéci za 30 sec.



Ihned po zkrápění rámeček se vzorkem sejmeme, otočíme lícovou stranou dolů a dvojitým udeřením o tvrdý předmět odstraníme ulpělé kapky vody na povrchu vzorku.

STANDARD SPRAY TEST RATINGS



1 - nálevka, 2 - kruhový držák, 3 - pryžová kruhová spojka, 4 - nástavec pro zkrápění vody, 5 - vzorek, 6 - rámeček pro upnutí vzorku, 7 - podstavec

Hodnocení hydrofobních úprav IV

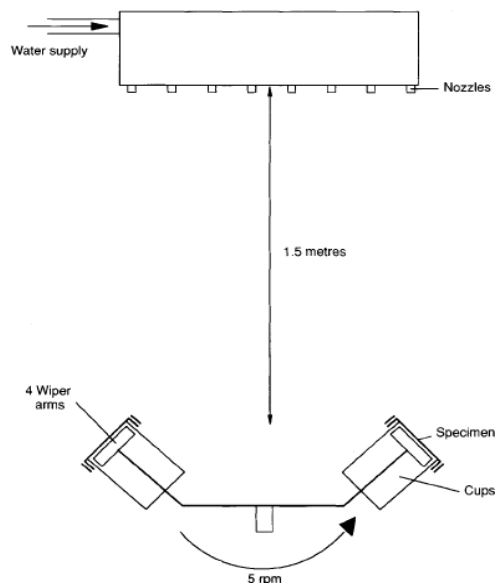


Metoda Bundesman

tento přístroj umožňuje měřit smáčivost a prostup vody textilií. (**nikoli vodní sloupec**) - jedná se v podstatě o „hodnocení repelence“, přístroj umožňuje stanovit dosažený impregnační efekt vodoodpudivě upravených materiálů a odolnost textilií vůči sorpci vody. Měření se provádí na základě simulace umělého deště, který působí na testovaný materiál po stanovenou dobu stanoveným množstvím vody.

Nepronikavost a „nesorpčnost“ textilií se hodnotí vizuálně podle fotoetalonů a vážením.

Hodnocení hydrofobních úprav V



Test probíhá tak, že kelímky se vzorky se otáčí rychlostí 5ot./min.

Doba sprchování je 10 minut.

Měření může být:

- objem vody prošlé skrz textilií do kelímků
- množství textilií absorbované vody



$$\text{Absorption} = \frac{\text{mass of water absorbed}}{\text{original mass}} \times 100\%$$

MH₂O MotorJean – džínsy s hydrofóbní úpravou pro motorkáře?



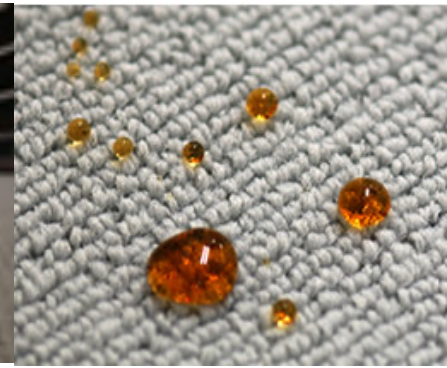
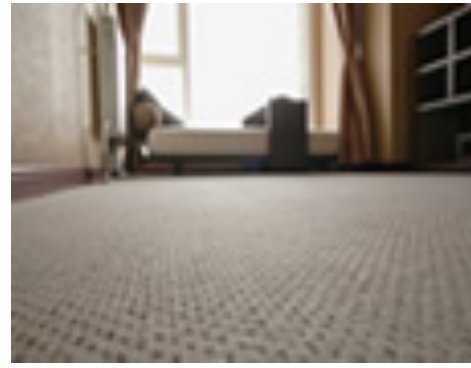
Oleofobní úprava I

Zatímco textilie s voduodpudivou úpravou odrážejí vodu, textilie s oleofobní úpravou odráží navíc i látky olejovitého charakteru a mastnou špínu.

Hlavní aplikační oblasti:



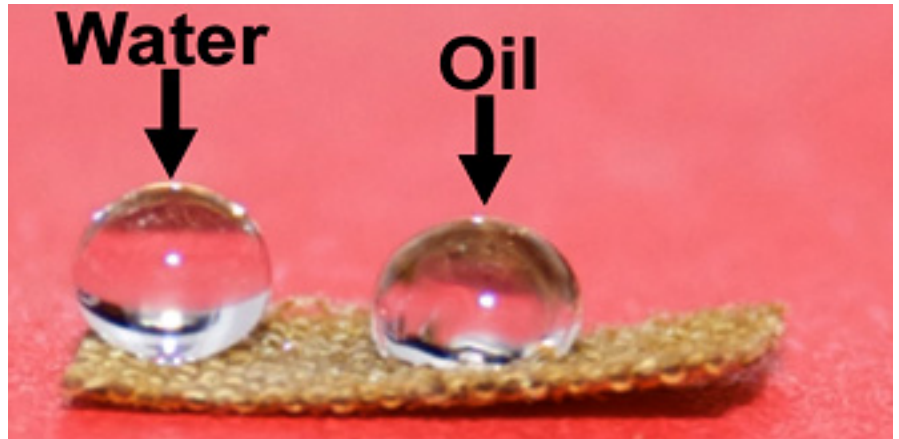
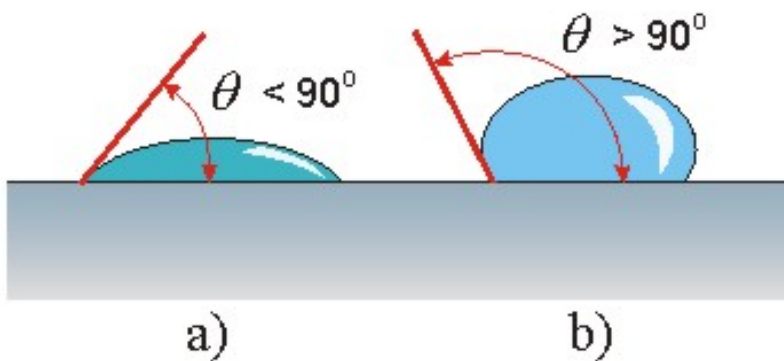
Ubrusy, ošacení do kuchyní...



Bytové textilie

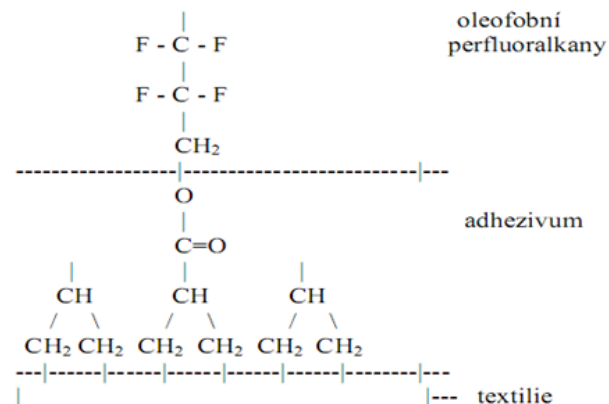
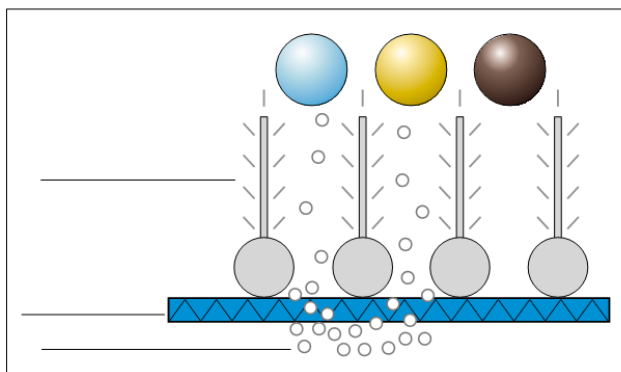
Oleofobní úprava II

- Princip oleofobních úprav je založen na známém poznatku, že kapalina nesmáčí povrch jen v tom případě, když její povrchové napětí je větší než povrchové napětí tělesa.
- Znamená to tedy, že oleofobní úpravou je třeba snížit povrchové napětí textilie. To lze zabezpečit prostředky na bázi perfluorovaných sloučenin, jež jsou zakotveny na vhodném polymerním řetězci.



Oleofobní úprava III

- Perfluorované sloučeniny
 - Si-organické repelenty vody
 - Komplexní sloučeniny chromu s vyššími mastnými kyselinami
 - Amoniové sloučeniny, deriváty vyšších mastných kyselin
- Na snížení povrchového napětí má vliv chemická konstituce fluoralkylových skupin a délka perfluorovaného řetězce.
 - V praxi se ukázalo, že krátké řetězce neumožňují dostatečnou pohyblivost - CF₃ skupin tak, aby se mohly vhodně orientovat proti olejové substanci.
 - Prostředky s dobrou účinností musí mít koncovou - CF₃ skupinu napojenou nejméně na dalších šesti - CF₂ - skupinách.



Oleofobní úprava IV

Technologie oleofobních úprav

Prostředky se aplikují :

- **z vodného prostředí / emulzí /**
- **z organických rozpouštědel**

Z vodného prostředí se aplikují prostředky na fluorové bázi téměř vždy s hydrofobizačními prostředky, tzv. **extendry**. Extendry jsou např. stearylaminem modifikované N – hydroxymethylmelaminy, které zvyšují stabilitu emulzí fluorovaných polymerů v impregnačních lázních a zlepšují voduodpudivý efekt.

Permanentní úpravy těmito prostředky vyžadují zasušení při 100 °C a fixaci při 150 °C po dobu 5 minut.

Problémy s perfluoralkany I

Některé přípravky pro hydrofobní a oleofobní úpravy textilií mohou obsahovat stopová množství perfluoroktanové kyseliny PFOA. PFOA je látkou velmi perzistentní, která přetrvává v životním prostředí a v lidském organismu a způsobuje vývojové nevratné vady u laboratorních zvířat. Vzniká jako produkt štěpení prekurzorů, mezi které se řadí některé telomerizované fluoroderiváty uhlovodíků C8.

V červnu 2017 pak bylo vydáno Nařízení 2017/1000/EU, kterým se s účinností od 4. 7. 2020 omezuje (s ohledem na stanovené limity prakticky zakazuje) výroba, uvádění na trh a používání perfluoroktanové kyseliny (PFOA) a jejích vyjmenovaných derivátů a solí, včetně její přítomnosti v předmětu, tzn. i v textilií. (odložená platnost od 4. 7. 2023 byla stanovena mj. pro textilie pro ochranné oděvy a ochranné prostředky či pro membrány pro lékařské textilie, výrobní procesy a filtraci a čištění vody a odpadních vod; na 4. 7. 2032 pak byla odložena platnost pro některé zdravotnické prostředky).

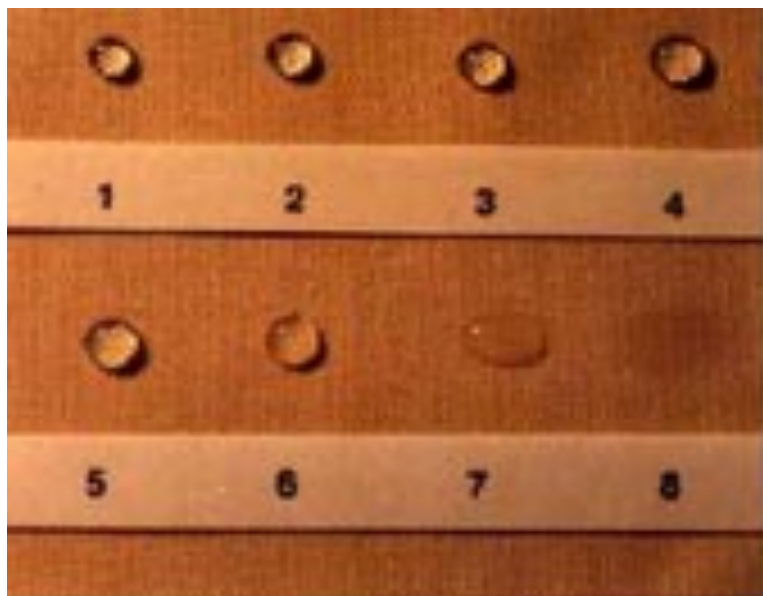
Problémy s perfluoralkany II

S ohledem na tyto skutečnosti je tedy současným trendem náhrada C8 fluoroderivátů novými produkty na bázi telomerizovaných perfluorovaných derivátů uhlovodíků C6. Uvádí se, že C8 fluoropolymery obecně obsahují < 1 ppm PFOA, jsou považovány za bioakumulativní (v krvi přetrvávají déle než 360 hod), zatímco C6 fluoropolymery obecně obsahují < 5 ppb PFOA a jsou považovány za nebioakumulativní (z krve zmizí za 3-6 hod).

Do budoucna je však třeba počítat s řešeními, které použití produktů na bázi telomerizovaných perfluorovaných derivátů zcela nahradí.

Hodnocení oleofobní úpravy I

- Test hodnocení účinnosti oleofobní úpravy je založen na zkouškách smáčení upravené textilie škálou kapalin s klesajícím povrchovým napětím.
- Hodnota stupně oleoodpudivosti je dána nejvyšším číslem kapaliny, jejíž kapka nanesená na zkušební vzorek ještě nesmáčí povrch po dobu 30 sekund.



Používá se sada 8-mi kapalin podle AATCC

Hodnocení oleofobní úpravy II

Stupnice AATCC úpravy	Testovací kapaliny	Povrchové napětí (mN/m)
1	minerální olej	31,5
2	směs minerální olej a n-hexadekan	26,9
3	n-hexadekan	27,3
4	n-tetradekan	26,4
5	n-dodekan	24,7
6	n-dekan	23,5
7	n-oktan	21,4
8	n-heptan	19,8