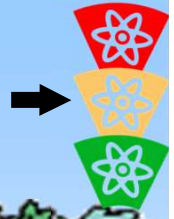


... jedna z
mnoha výhod
textilních vláken



Rozdělení vláken



+ anorganická

Chemická

Syntetická

Přírodní

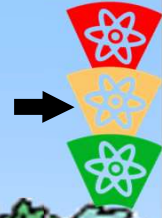
polysacharidy
proteiny

umělé
polymery
PES, PP...

vlákna uměle vyrobená z přírodních polymerů



Chemická vlákna



z přírodních polymerů – viskóza (CV)

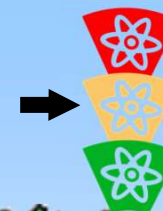
acetát (CA)

ze syntetických polymerů – polyamid (PA)

- polyester (PES)
- polyakrylonitril (PAN)
- polypropylen (PP)
- polyuretan (PUR)



Identifikace polymerů

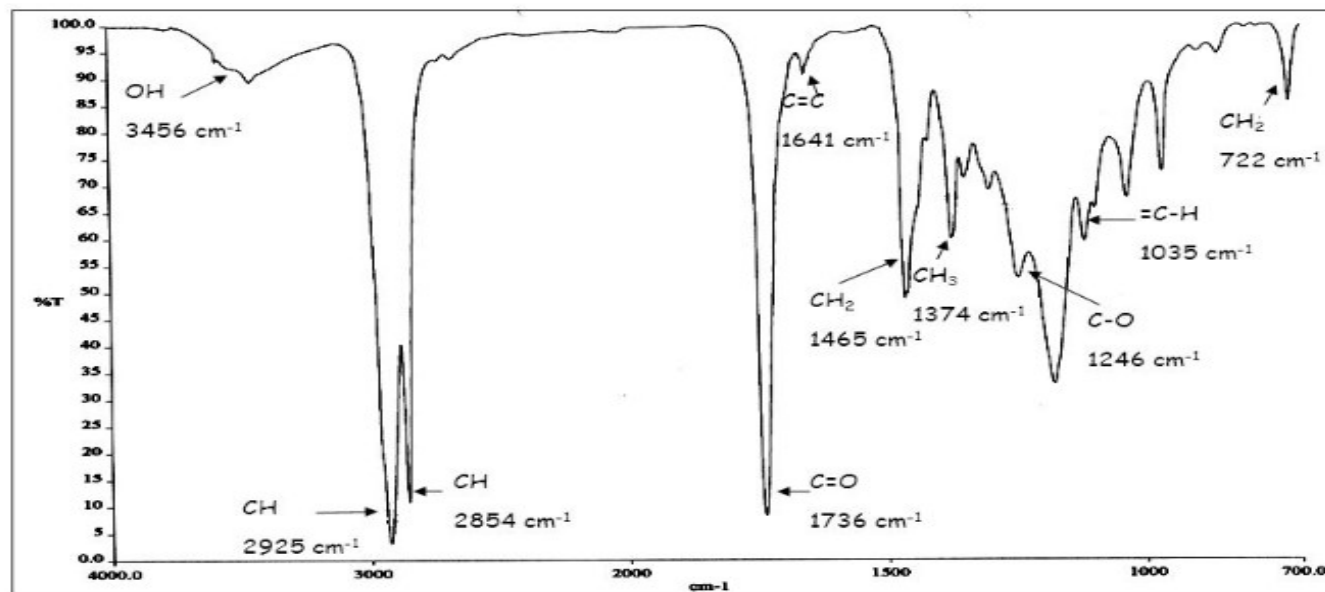


Složité, založeno na znalostech, zkušenostech a dobrém instrumentálním vybavení

znalosti: teploty tání, hustota, rozpustnost

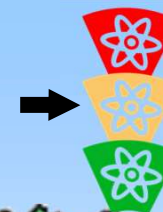
Instrumentální vybavení: zejména FTIR (Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací)

Problémy: směsi, kopolymery, aditiva



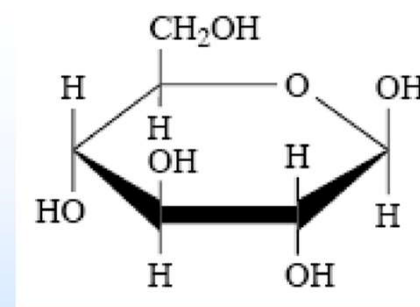
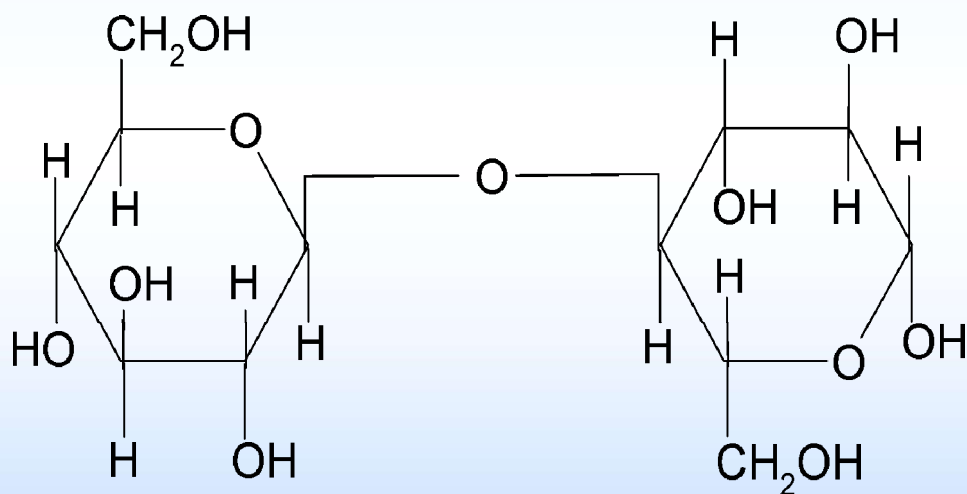


Chemie celulózy



polysacharid, základní strukturní jednotkou je β -glukopyranóza ,
spojená do polymeru 1,4-glykosidickými vazbami.

Základní stavební jednotkou celulózy je disacharid celobióza.



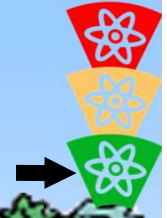
β -glukopyranóza

**Nejrozšířenější polymer –
stavební látka rostlinné říše**

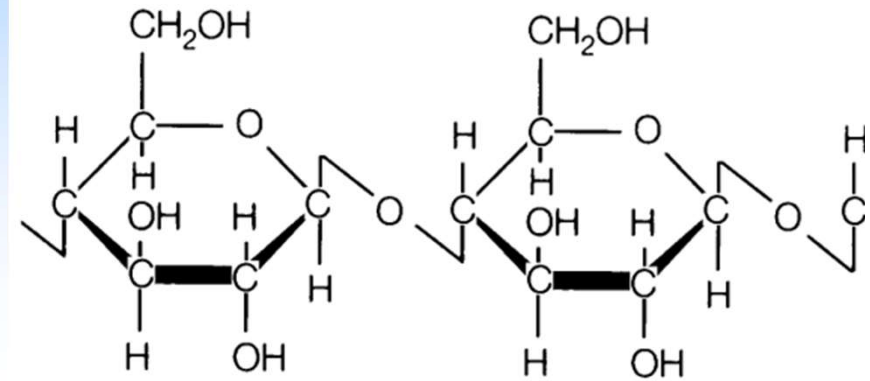
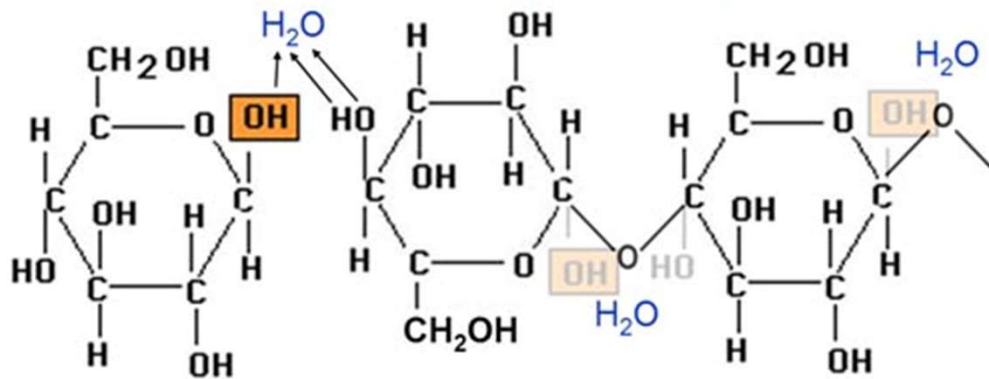
33 rostlin je celulóza
Bavlna 90 %, dřevo 50%



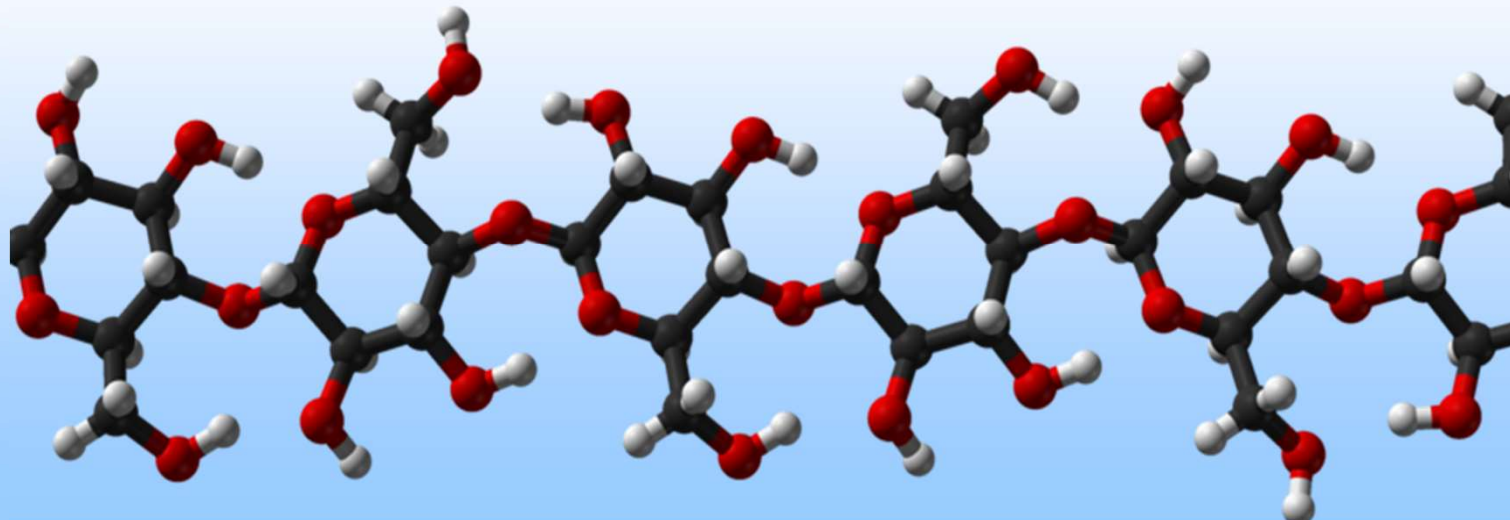
Chemie celulózy



CELLULOSE

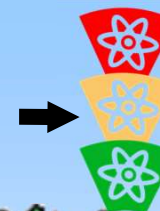


celulóza($C_6H_{10}O_5$)_n polysacharid s $\beta(1\rightarrow4)$ spojenými D-glukózovými jednotkami





Chemie celulózy

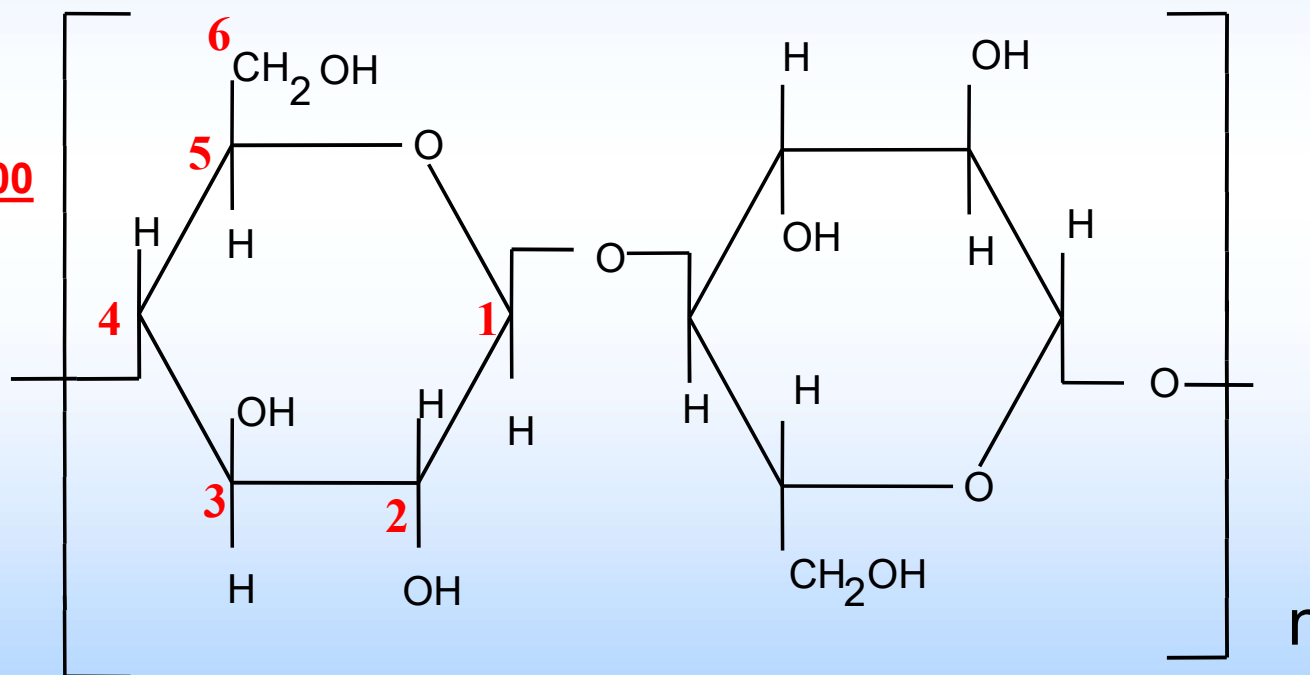


1,4 – β – glykosidická vazba

bavlna: n=3000

Viskóza: n=500

x

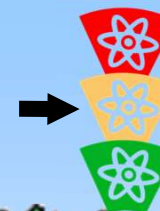


uhlík „6“ – primární hydroxylová skupina

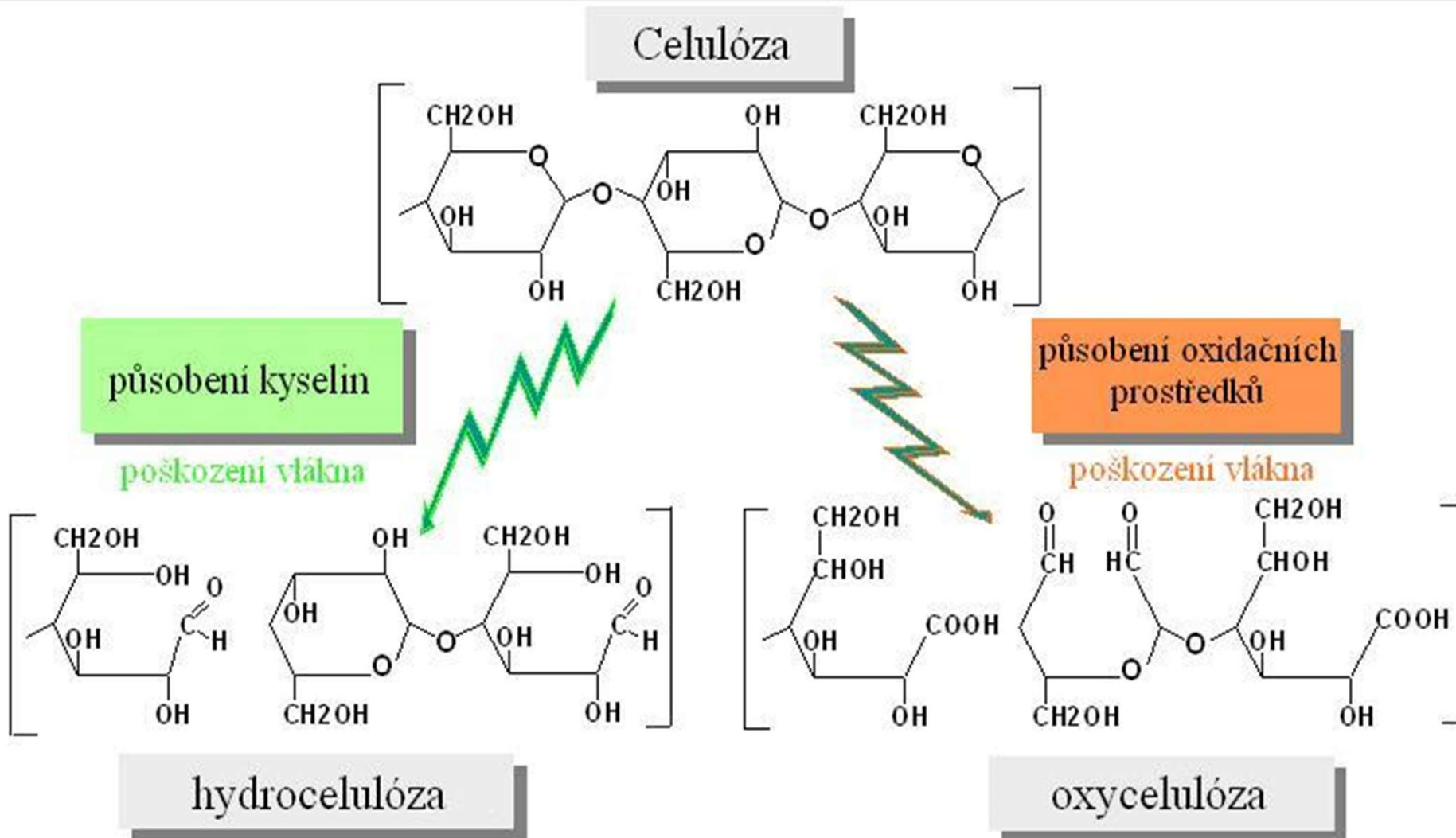
uhlík „2“ a „3“ – sekundární



Chemie celulózy

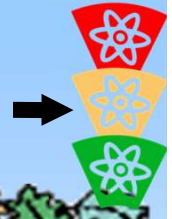


Poškození celulóзовých vláken



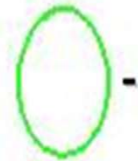
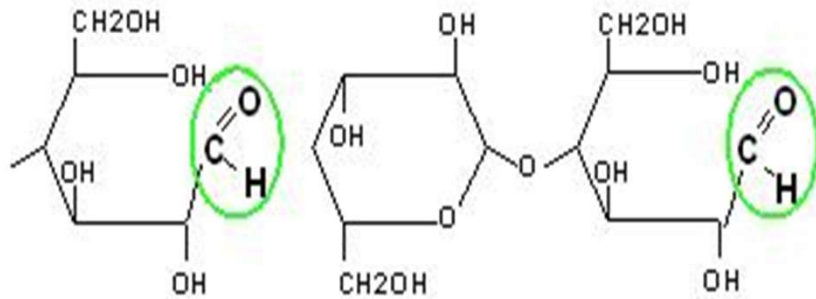


Chemie celulózy



Důkaz hydrolytického poškození celulózy

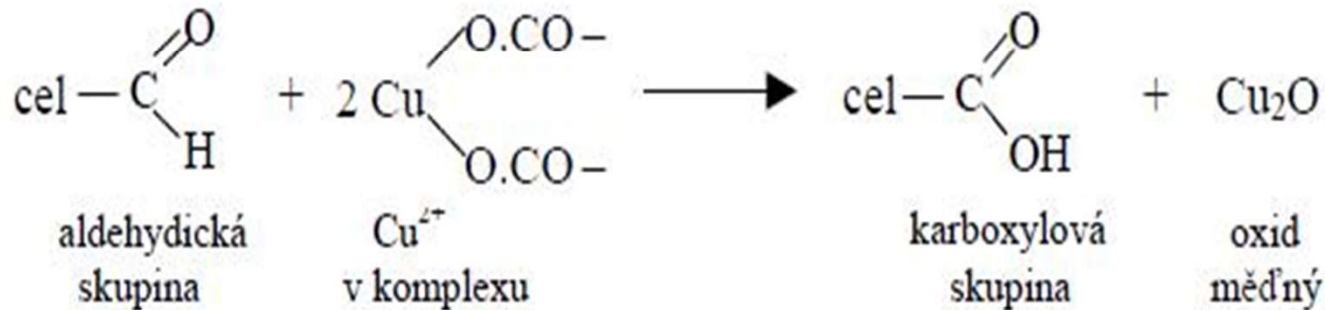
hydrocelulóza



aldehydická skupina

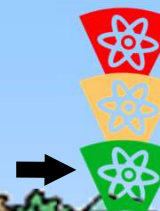
zvyšuje redukční schopnost celulózy

Důkaz aldehydických skupin hydrocelulózy s Fehlingovým činidlem





Fehlingovo činidlo



Připravuje se vždy těsně před použitím ze dvou roztoků:

69,28 gramů modré skalice v 1 litru destilované vody (Fehlingovo činidlo A).

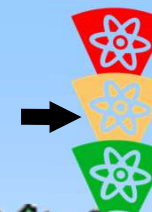
346 gramů vinanu sodno-draselného a 120 gramů hydroxidu sodného v 1 litru destilované vody (Fehlingovo činidlo B).

Mísící poměr 1:1



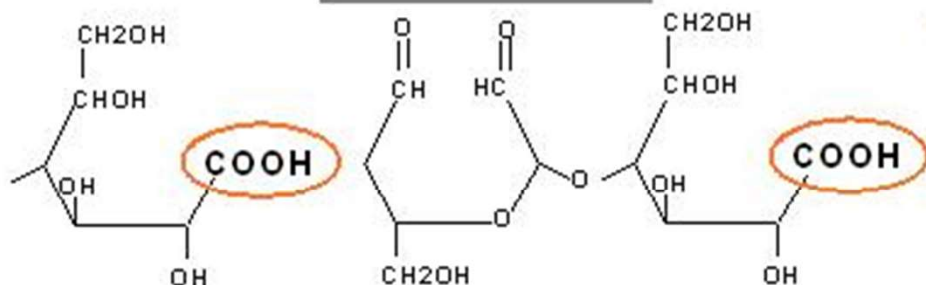


Chemie celulózy



Důkaz oxidačního poškození celulózy

oxycelulóza



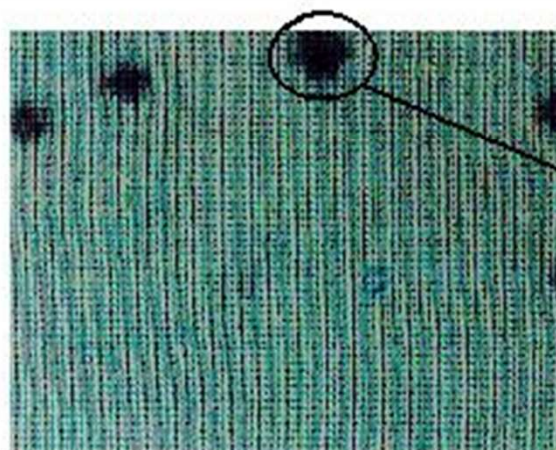
karboxylová skupina

zvýšená afinita k bázičným barvivům

Důkaz barvením s methylenovou modří

Test

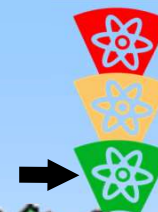
Vzorek bavlny barvíme 20 min. ve studeném 0,1% roztoku methylenové modře, potom opláchneme v horké vodě



modré zabarvení -
- obarvená oxycelulóza

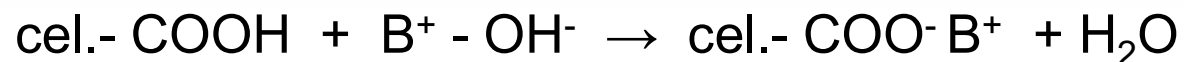


Oxidační poškození celulózy



Důkaz oxidačního poškození celulózy:

Poškozená celulóza: $-C - H \rightarrow -COOH$

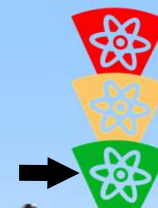


oxycelulóza barvivo obarvená oxycelulóza

Karboxylové skupiny oxycelulózy jsou příčinou zvýšené afinity ke kationtovým barvivům.



Chemie celulózy



Působení alkálií na celulózová vlákna

Dochází k botnání celulózy, nejprve v amorfních oblastech a s rostoucí koncentrací alkálie i v interkrystalických oblastech.

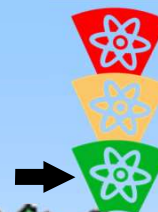


Při vyšší koncentraci alkálie dochází k tvorbě tzv. *alkalicelulózy* (*natriumcelulózy*).

- Využití** - mercerace (21 až 26% NaOH za napětí)
- louhování (15% NaOH bez napětí)



Přírodní celulosová vlákna



„Paralen je zvláštní druh lnu.“

Přírodní vlákna

bavlna

sisal

konopí

len

ramie

juta



Vše celulóza !!!

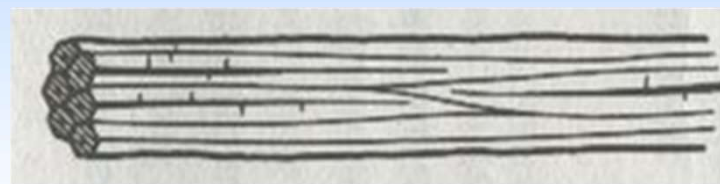




Len



vlákno s kolénky



štěpitelný svazek technického vlákna

Chemické složení lnu :

70 ÷ 80 %

celulózy

15 ÷ 20 %

hemicelulózy

0,8 ÷ 5,5 %

ligninu

0,4 ÷ 4,5 %

pektinů

2 ÷ 4 %

pryskyřičných látek, tuků a vosků

0,4 ÷ 3 %

dusíkatých látek

0,5 ÷ 3 %

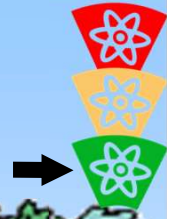
minerálních látek

1 ÷ 2 %

tříslovin a přírodních barviv



Bavlna

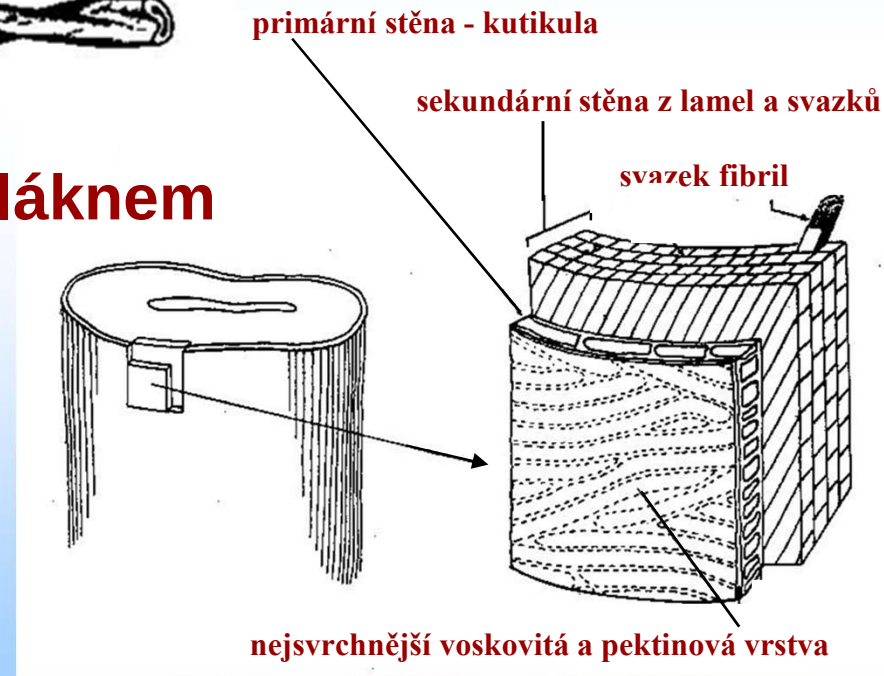


**celulózové vlákno
rostlinného původu**

**v tobolkách
bavlníku Gossypium**

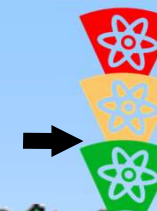


průřez bavlněným vláknem





Bavlna



Chemické složení bavlny :

87 ÷ 92 % **celulózy**

1 ÷ 2,8 % **bílkovin**

= proteiny z nízkomolekulárních peptidů
pojených peptidickou vazbou -CO-NH-

0,4 ÷ 1,2 % **pektinů**

základem je pektinová kyselina

1 ÷ 1,8 % **minerálních látek**

soli K, Ca a Mg (uhličitany a fosforečnany)

0,4 ÷ 0,8 % **tuků a vosků**

z vyšších (mastných) kyselin a alkoholů

stopy **přírodních barviv**

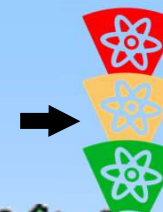
nerozpustné pigmenty

6 ÷ 8,5 % **hygroskopické vlhkosti**

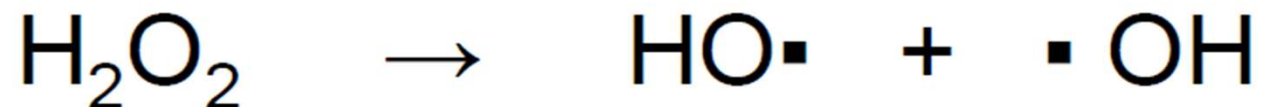


Předúprava bavlny

-Bělení-



Předcházející reakce představují heterolytickou disociaci a jsou používány pro bělení. Přítomnost iontů kovů jako Fe, Cu, Mn a další má za následek homolytické štěpení, kdy vznikají radikály podle reakce:



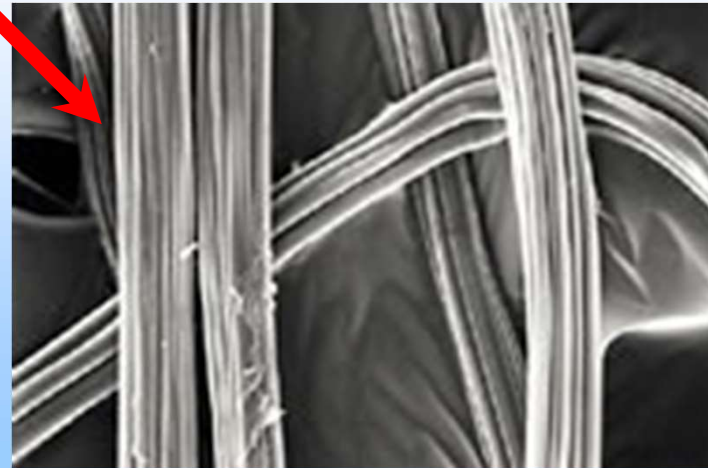
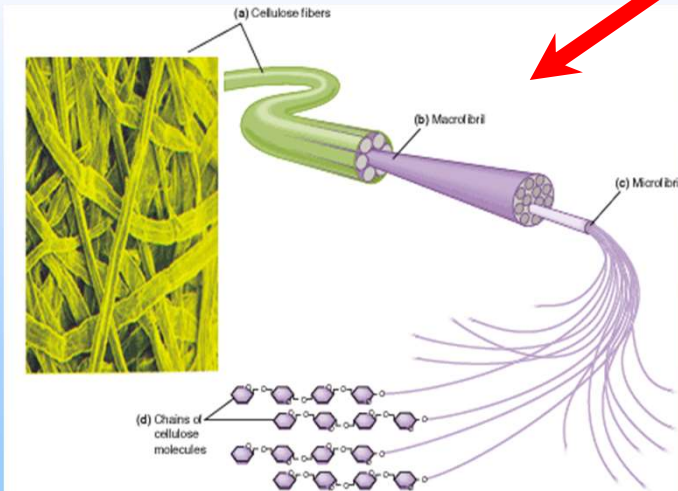
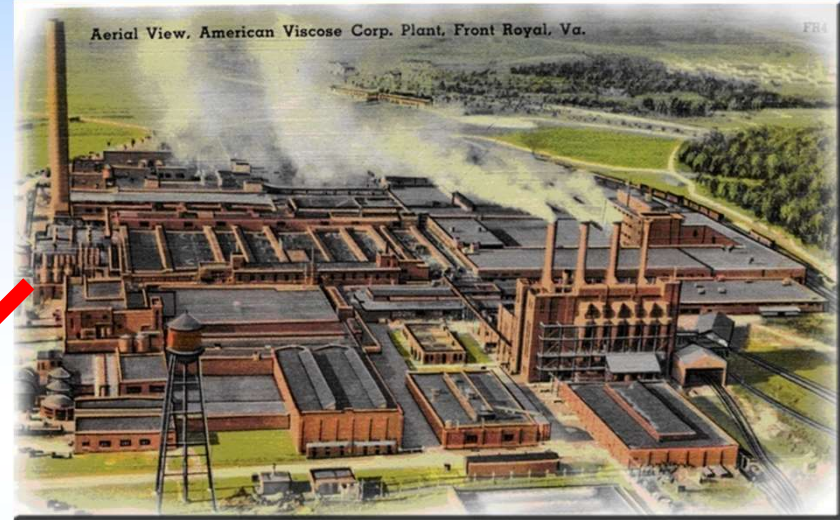
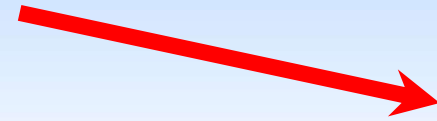
Volné radikály mají za následek poškození bavlny.

Typický je lokální pokles pevnosti nebo „vypálené“ dírky do tkaniny. Proto je nutný přídavek sekvestrantů.

1g/l NaOH + 10 ml/l H₂O₂ + 60 min + 90°C

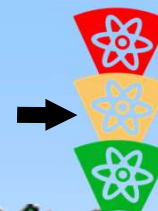


Viskóza

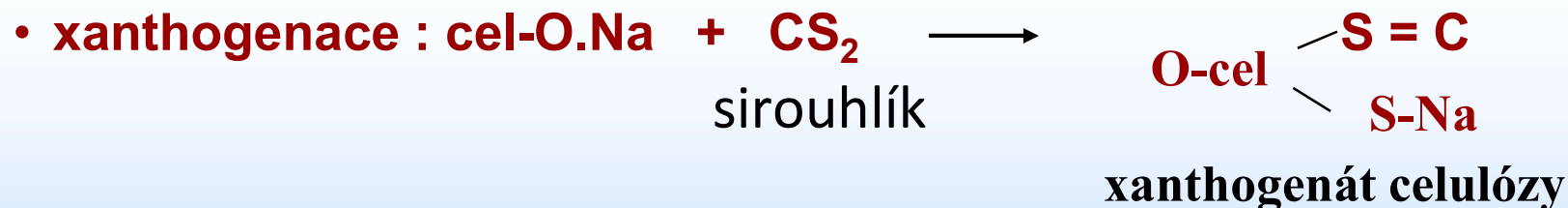




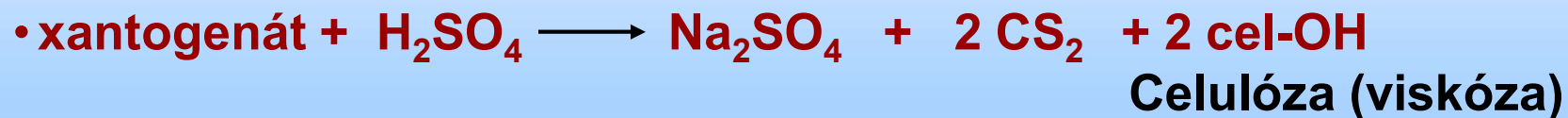
Viskóza



výroba – z celulózy : alkalixelulóza – dlouhý řetězec celulózy se zkracuje – PPS klesá na 300÷600

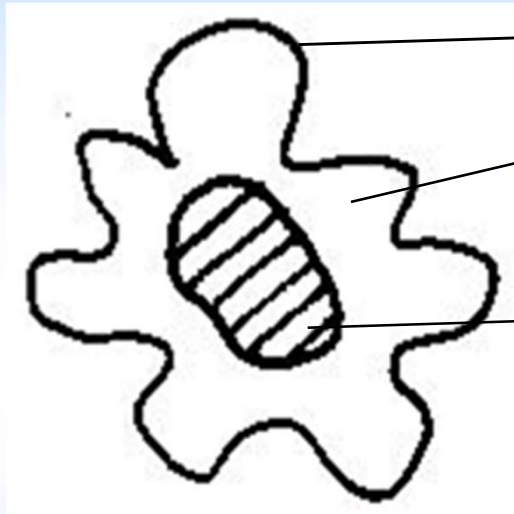
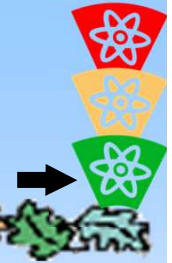


• zvlákňování a koagulace





Viskóza



skin (kutikula) – vysoká krystalinita

kora (35% hmoty vlákna) –dobře orientované krystality
→ dobře barvitelná

dřeň (65 % hmoty vlákna) –méně orientované
krystality → hůře barvitelná

vlákno - až 60 % amorfních oblastí

- ❖ vlastnosti obdobné vlastnostem bavlněného vlákna
- citlivější na působení vody → silné bobtnání
- menší odolnost vůči alkáliím → bobtnání a snížení pevnosti za mokra
- působením vyšší teploty žloutne a při $T = 180 \div 200 \text{ } ^\circ\text{C}$ se rozkládá



Viskóza

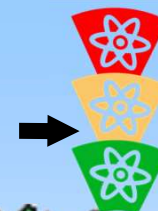


Speciální typy viskózy :

- **vysocepevná viskózová vlákna** – pevnosti se dosahuje zvyšováním stupně dloužení
- **modalová vlákna** – CMD – vysoká orientace molekul celulózy → vysoký tzv. mokrý modul; vlastnosti se přibližují vlastnostem bavlny, měkčí omak
- **polynozická vlákna** – vyšší modul za mokra, vyšší pevnost, křehčí, citlivější na oděř
- **HWM (High Wet Modulus) vlákna** – vlastnosti se blíží vlastnostem bavlny, vyšší PPS, vyšší krystalinita, vyšší tažnost, střední modul za mokra



Ostatní chemická vlákna z celulózy



MĚDNATO-AMONNÁ VLÁKNA

vyrábí se rozpuštěním celulózy v cuoxamu (Schweitzerově činidle) -
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$

- vůči chemikáliím se chovají obdobně jako bavlna, odolnost je však nižší, odolná jsou vůči organickým rozpouštědlům
- navlhavost je vysoká, za mokra ztrácí pevnost, při $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ztrácí pevnost, při $T = 170 \div 205\text{ }^\circ\text{C}$ se rozkládají

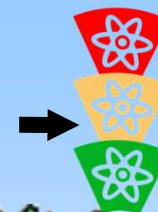
LYOCELOVÁ VLÁKNA

vyrábí se rozpuštěním celulózy v N-methylmorfolin-N oxidu – NMMO

- vyšší pevnost za sucha i za mokra, nižší tažnost za sucha i za mokra

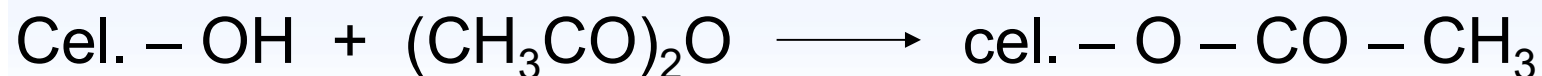


Chemie celulózy



Acetát celulózy

Vzniká působením anhydridu kyseliny octové



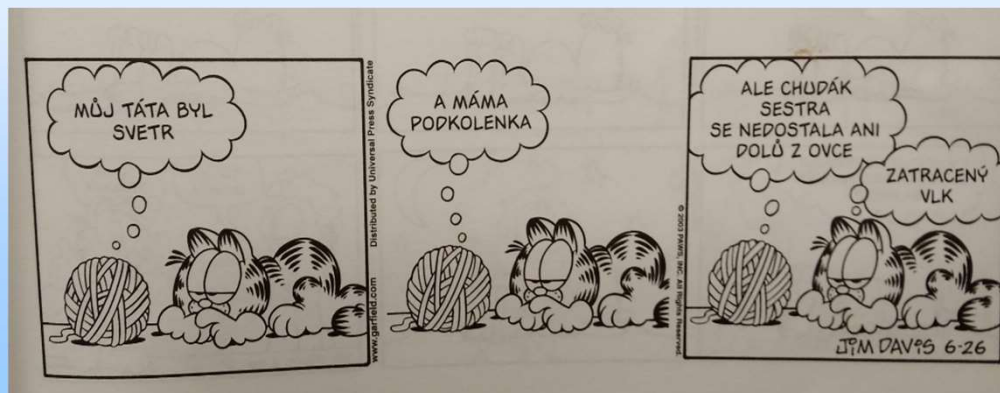
Využití – výroba acetátového hedvábí

Nitrát celulózy

Nitrací celulózy směsí HNO_3 a H_2SO_4

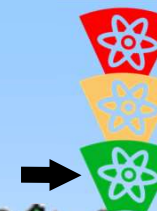


Využití – nátěrové hmoty





Vlna



Vlněné vlákno má, ve srovnání s ostatními textilními vlákny, velmi složitou morfológickou strukturou . Tato struktura je zodpovědná za specifické chování vlny a proto se jí budeme detailně zabývat.

Morfologicky lze ve vlněném vláknu nalézt:

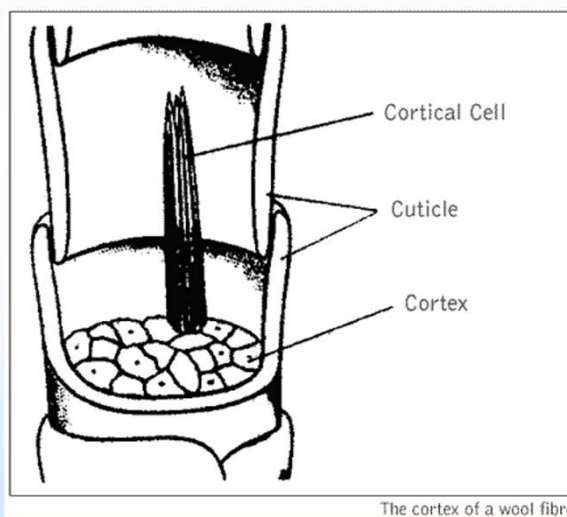
- kutikulu

- kortex

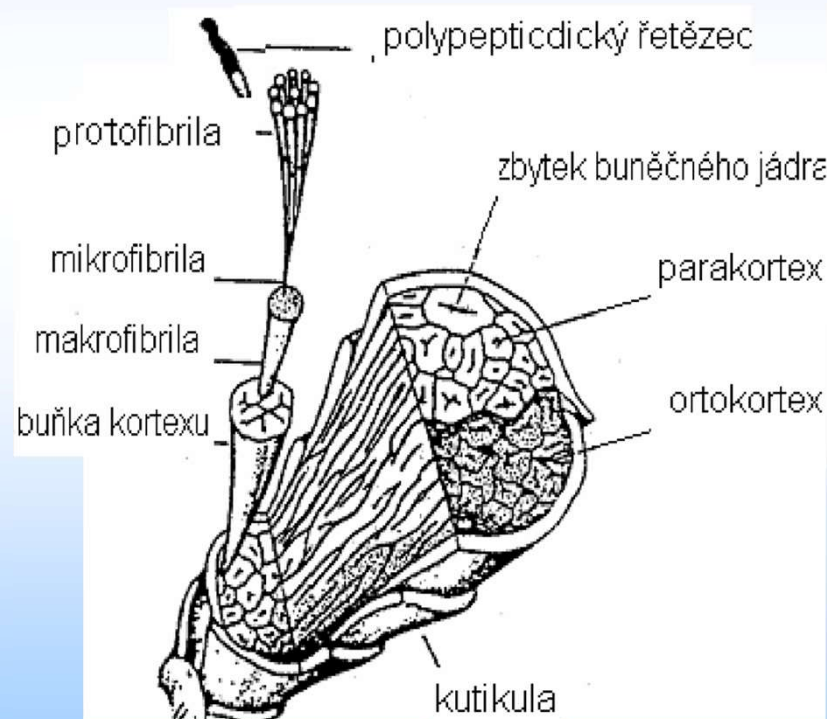
- medulu

- komplex

buněčných membrán

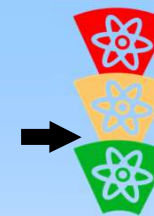


The cortex of a wool fibre



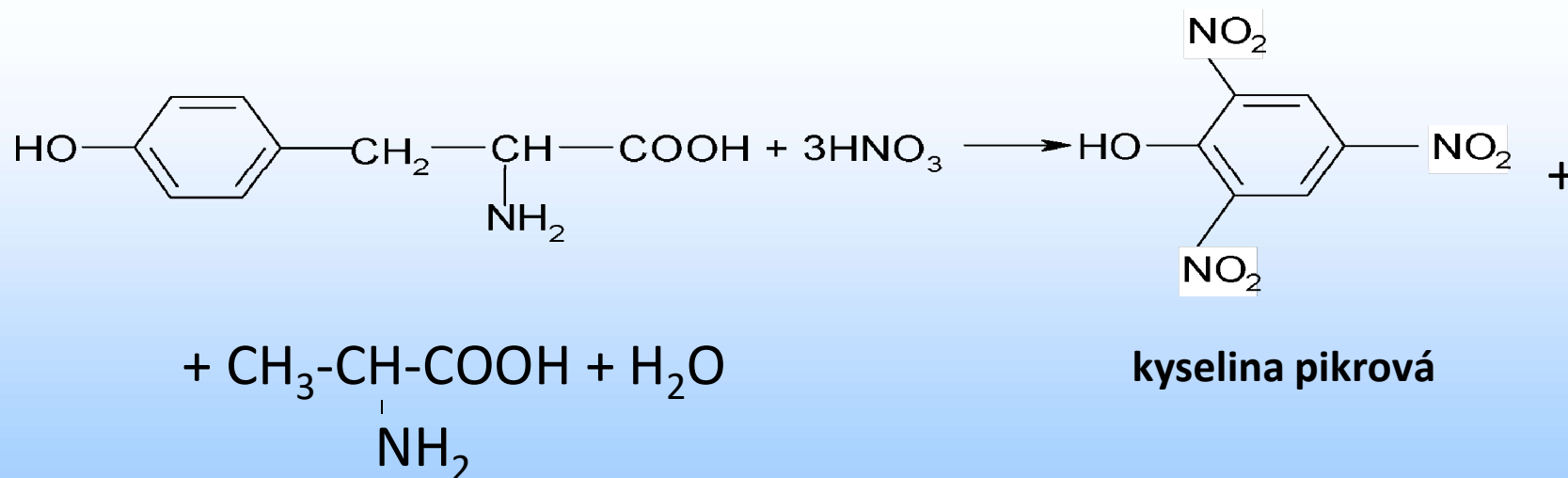


Důkaz bílkovin -xanthoproteinová reakce-



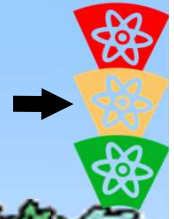
Probíhá nitrace benzenového jádra, které je v molekulách některých aminokyselin obsažených v bílkovinách.

Tato nitrace se projeví žlutým zbarvením. Vzniká žlutá kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol).

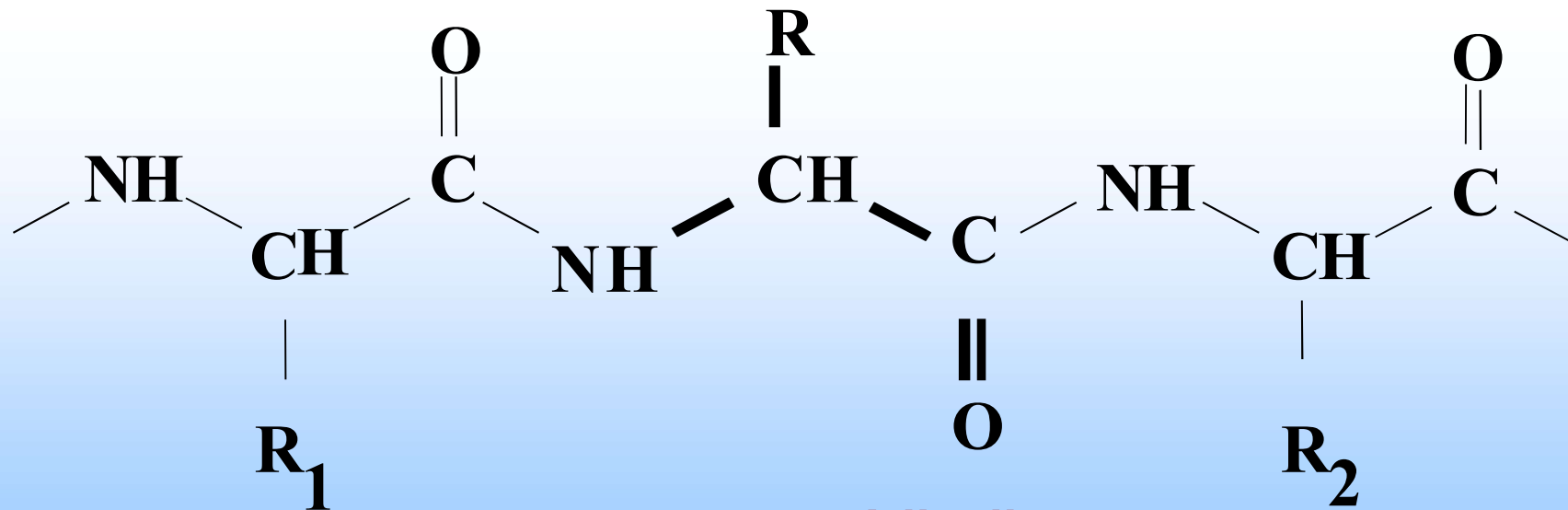




Struktura vlny



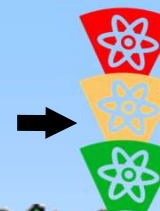
Molekulová hmotnost keratinu ve vlně se pohybuje od 9000 do 60 000. Téměř polovinu celkové hmotnosti keratinu zaujímá hlavní řetězec, druhou polovinu tvoří postranní řetězce. Keratin je odolný vůči chemickým vlivům.



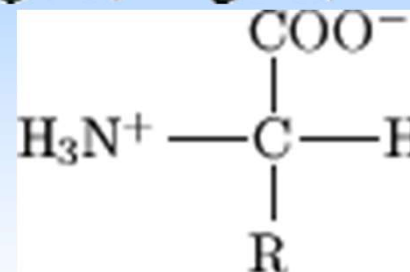
Polypeptidický řetězec



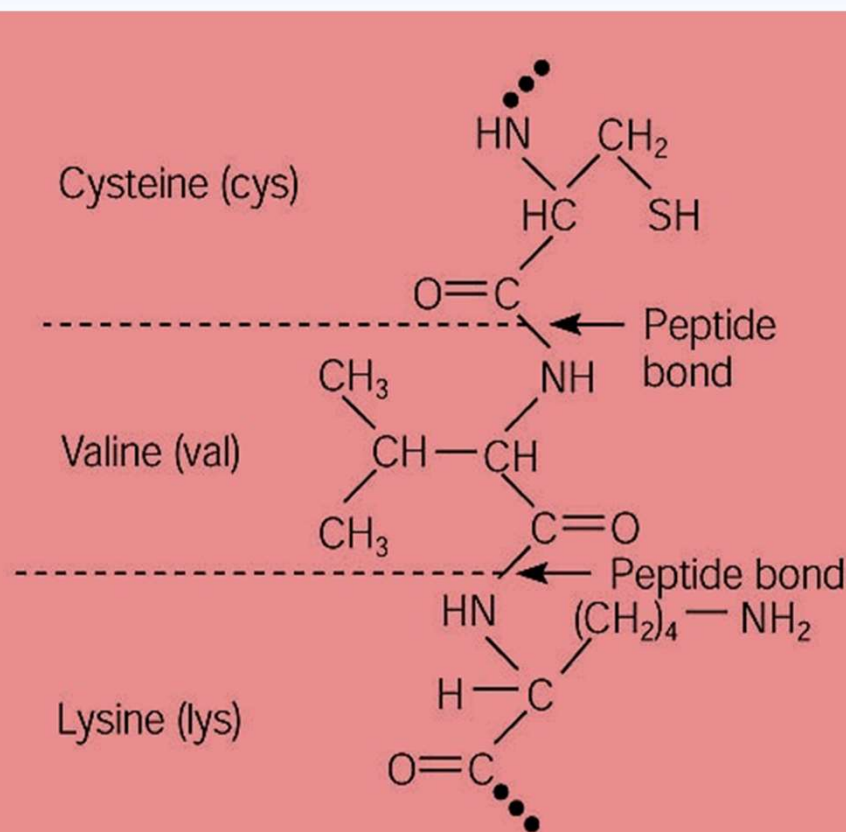
Poškození vlny



α -aminokyseliny



Množství jednotlivých α -aminokyselin v keratinu vlněných vláken se značně liší podle plemen ovcí, jejich potravy a životního prostředí. Zastoupení aminokyselin se různí také v jednotlivých částech vlněného vlákna. V makromolekule keratinu se uplatňuje 18 z 20 v živé přírodě se vyskytujících α -aminokyselin. α -aminokyseliny významně ovlivňují veškeré chemické a fyzikální vlastnosti molekul keratinu. Jejich charakter určuje postranní řetězec (substituent $-\text{R}$), podle kterého lze α -aminokyseliny klasifikovat





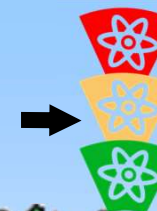
Poškození vlny



Aminokyselina	[%] v keratinu	povaha postranního řetězce ³
GLYCIN	8,2	<i>α-aminokyseliny s hydrofobním uhlovodíkovým zbytkem</i>
ALANIN	5,4	
FENYLALANIN	2,8	
VALIN	5,7	
LEUCIN	7,7	
ISOLEUCIN	3,1	
SERIN	10,5	<i>α-aminokyseliny s polární skupinou (-OH)</i>
THREONIN	6,3	
TYROSIN	3,7	
KYSELINA ASPARAGOVÁ	6,6	<i>α-aminokyseliny s kyselou skupinou (-COOH)</i>
KYSELINA GLUTAMOVÁ	11,9	
HISTIDIN	0,8	<i>α-aminokyseliny s basickou skupinou (-NH₂)</i>
ARGININ	6,9	
LYSIN	2,8	
METHYONIN	0,4	<i>α-aminokyseliny osahující síru</i>
CYSTIN	10,0	
TRYPTOFAN	6,4	<i>α-aminokyseliny obsahující heterocyklus</i>
PROLIN	7,2	



Analýza aminokyselin

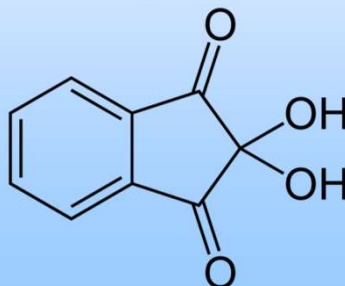


Analýza aminokyselin ve vlně je důležitá, protože dokáže pomoci s identifikací chemického poškození vlny – některá chemická poškození vedou k typickým změnám konkrétních aminokyselin

Nejprve je třeba vlny depolymerovat (nedestruktivně !!!) na jednotlivé aminokyseliny: H_2SO_4 (10 h, $105^\circ C$, 3M H_2SO_4)

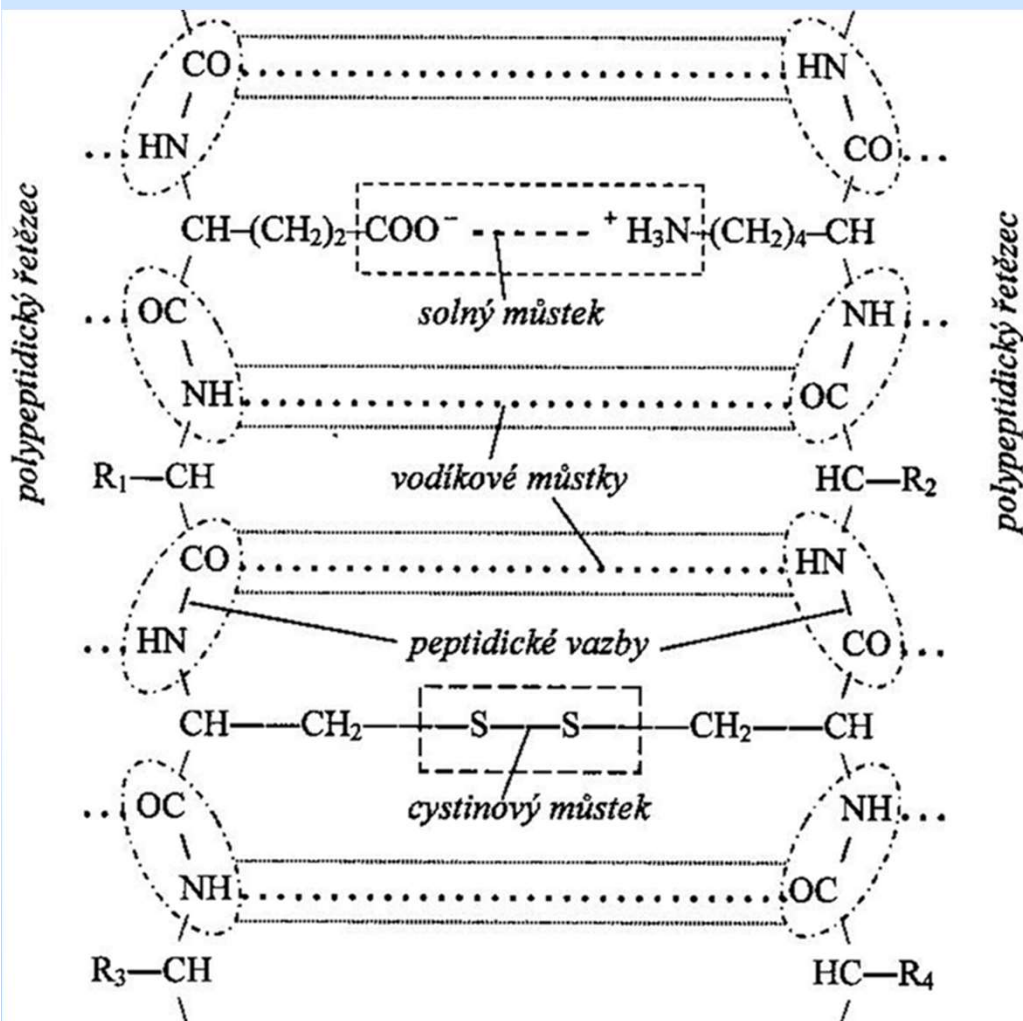
$$3M = ? \text{ g/l} \quad 1M = 1 \text{ mol/l} \quad 1 \text{ mol } H_2SO_4 = 98 \text{ g } (2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16)$$
$$3m = 3 \times 98 = 294 \text{ g/l}$$

Následně oddělíme jednotlivé aminokyseliny v hydrolyzátu – například pomocí chromatografie nebo elektroforézy, pro vizualizaci můžeme použít reakci aminokyselin (jejich NH_2 skupin) s ninhydrinem, která vede k červenému zbarvení



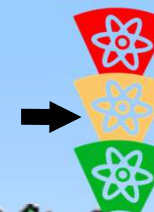


Vlna





Identifikace vláken



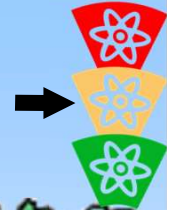
Přírodní vlákna: snadné, omak, mikroskopie, hustota, spalovací zkouška...

Chemická vlákna: složitější, většina vláken je „na přání zákazníka“, obtížně hledáme vhodné metody, často musíme používat chemické metody, různé analytické přístrojové metody jako FTIR

vlákno	Unikátní vlastnost	poznámka
bavlna	morfologie, ledvinovitý průřez	
len, konopí	morfologie, víceboký průřez, kolénka	
PES	<i>pouze pomocí IR-spektrofotometrie, nebo kombinací více metod (barvitelnost, chem. odolnost...)</i>	
PA6, PA6.6	rozpustnost v kyselině mravenčí při nerozpustnosti v acetonu za studena, sorpce jódu za studena	DMF za varu rozpouští jen PAD6
PP, PE	nižší hustota než voda	PE má nižší teplotu tání (130 ku 170°C)
PVC	rozpustnost za studena v cyklohexanonu	
vlna	morfologie, šupinky na povrchu	
acetát	rozpustnost v acetonu	
PAN	rozpustnost v nasyceném roztoku chloridu zinečnatého (nebo v DMF)	
viskóza	morfologie - podélné rýhy, pokles pevnosti za mokra	

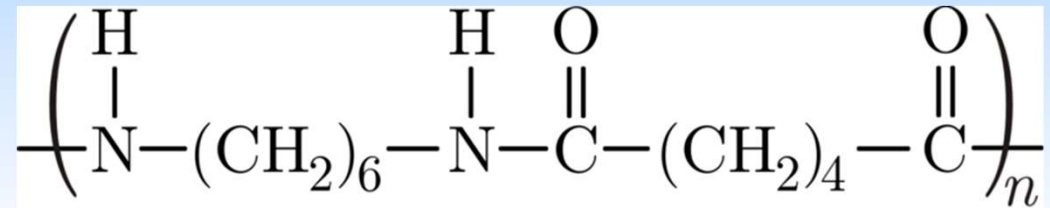


Polyamid (PA)

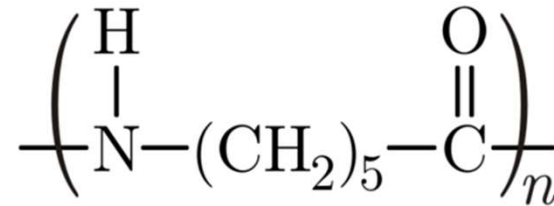


**PA 6.6 – více upořádaný,
více odolává teplotě (T_g,
T_m... PA6+20°C), chemicky
odolnější...**

PA 6.6 nerozpustný v DMF



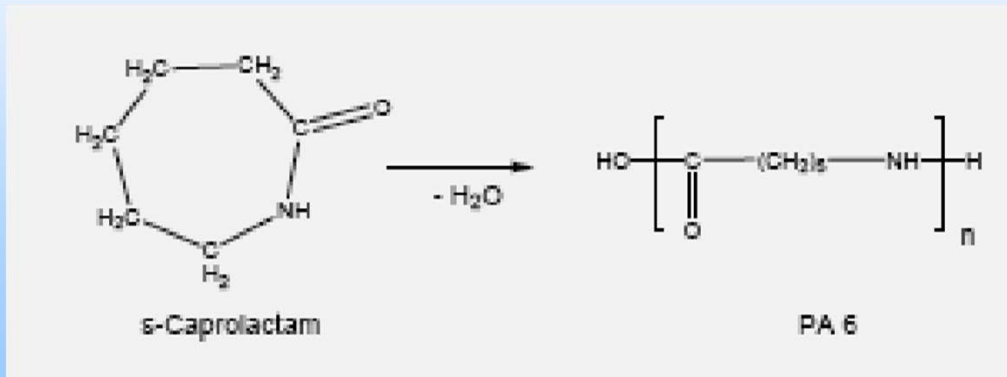
Nylon 66



Nylon 6

Počet uhlíků 6 (PA6)

PA 10 = 10 uhlíků ve stavební jednotce



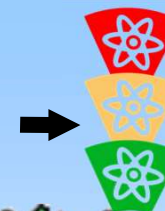
$n = 200$

Monomer: kaprolaktam

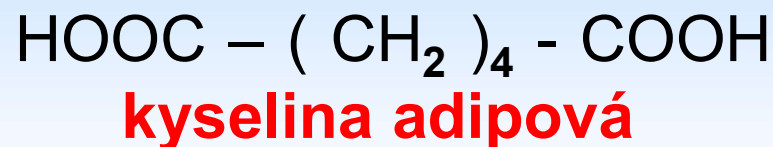
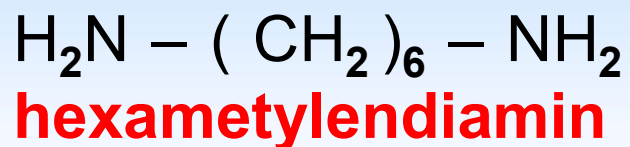
Teplota tání 220 °C



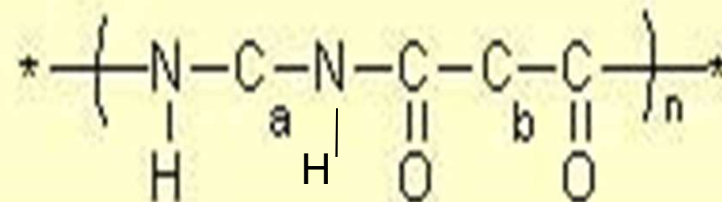
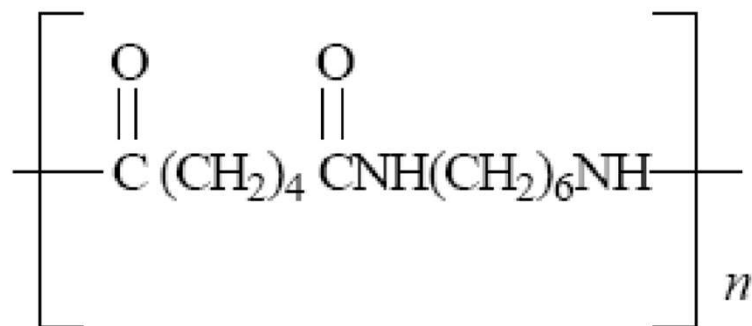
POLYAMID 6.6



Monomery



Polymer



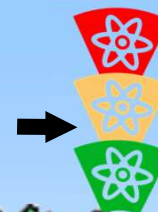
Polyamid ab

Teplota tání: 260 °C

n= 50 až 80



Polyamidy



Chemické vlastnosti polyamidů

Působení kyselin

PA je méně odolný kyselinám než alkáliím.

V kyselém prostředí dochází k hydrolýze amidické vazby.

PA vlákna jsou rozpustná v 85% HCOOH.

Působení alkálií

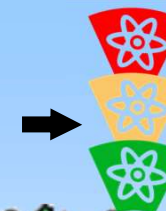
PA vlákna se prakticky nenarušují.

Působení slunečního záření

Degradace vlákna, zežloutnutí a ztráta pevnosti.



Polyamid – analýza PPS



Kyselé poškození = hydrolýza PA = depolymerace PA

Stanovení polymeračního stupně **viskozimetricky**

Rozpouštědlo: H₂SO₄ (95,6% - 1,84g/cm³), 2 h, 20°C

$$PPS = \left[\frac{248}{c} \cdot \sqrt{\frac{t}{t_0} - 1} \right] - 5$$

t ... Doba průtoku roztoku

t₀ ... Doba průtoku rozpouštědla

c ... Koncentrace polymeru v rozpouštědle [g/100ml]

Poškození chemické = pokles PPS

U PA6 – pozor na monomer !!!

Příklad:

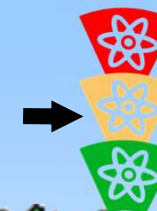
Nepraný PA 6 (obsahuje 7% of monomeru): PPS = 146

Za horka praný PA 6 (monomer je odstraněn): PPS = 170

Praný PA 6 poškozený kyselinou (var, 15 min, H₂SO₄ 10%): PPS = 112



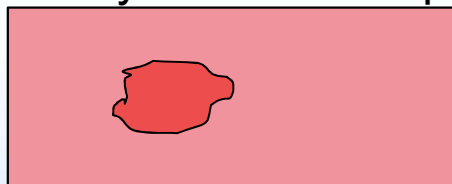
Polyamid – analýza PPS



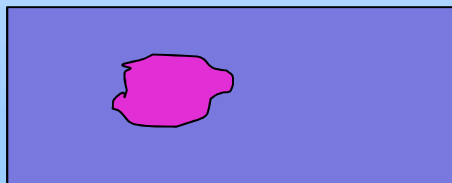
Při hydrolyze roste i **počet koncových skupin** = NH_2 a COOH (na opačných koncích polymerního řetězce)

Pro detekci NH_2 skupin můžeme použít barvení anionickým/kyselým barvivem, které se váže na kladné skupiny v polymeru, při slabě kyselém pH se elektricky (kladně) nabijí pouze koncové NH_2 skupiny, ale skupiny NH uprostřed makromolekuly jsou bez náboje

Čím je tedy PA více poškozen, tím se barví anionickým/kyselým barvivem na sytější odstín – změny v sytosti vybarvení – např. červená je na poškozených místech PA tmavší

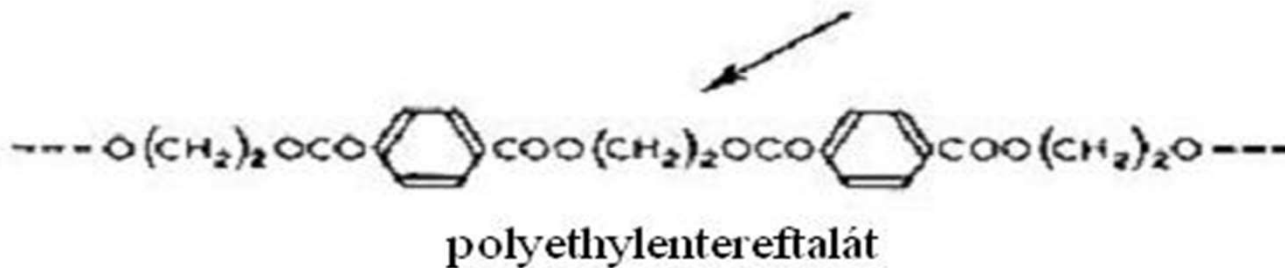
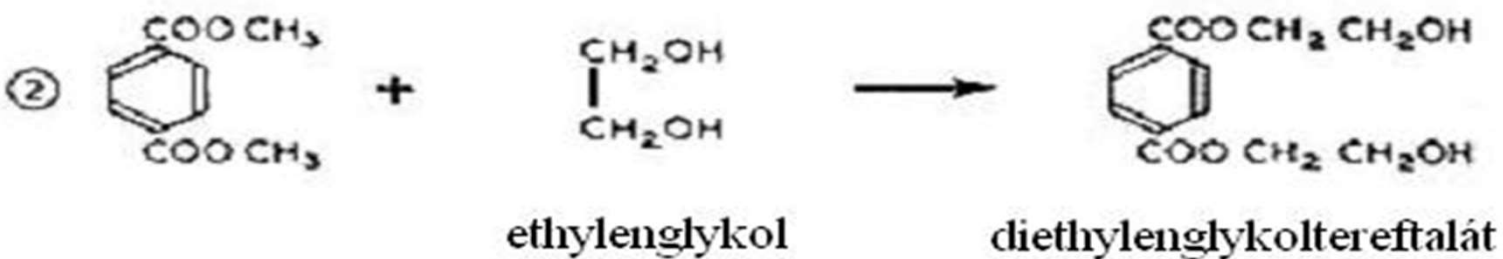
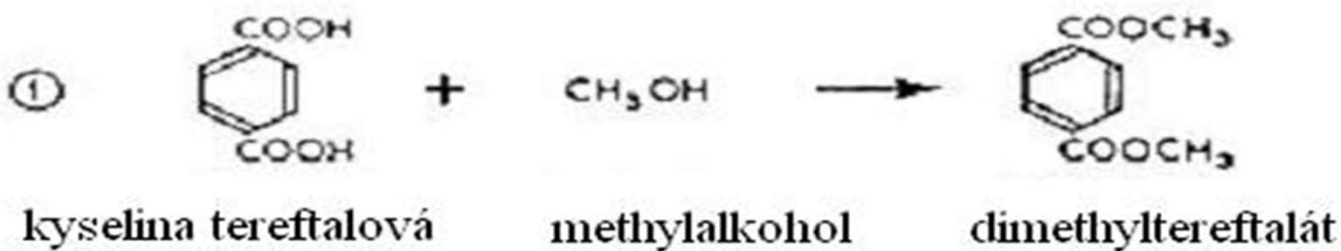
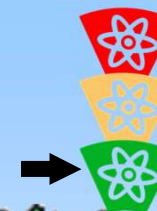


Pro dosažení lépe viditelného efektu je někdy přidáváno do testační lázně disperzní barvivo, které se ve vláknech rozpouští bez ohledu na elektrické náboje skupin – barví tedy vlákna bez ohledu na pH a míru poškození/depolymeraci PA. Důvodem přidání disperzního barviva je dosažený barevný efekt – na poškozených místech je dosaženo změny odstínu – poškozené místa PA se na modrém pozadí jeví fialové





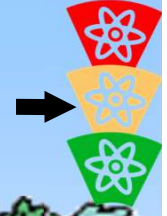
Polyestery



VÝROBA POLYETHYLENTEREFTALÁTU



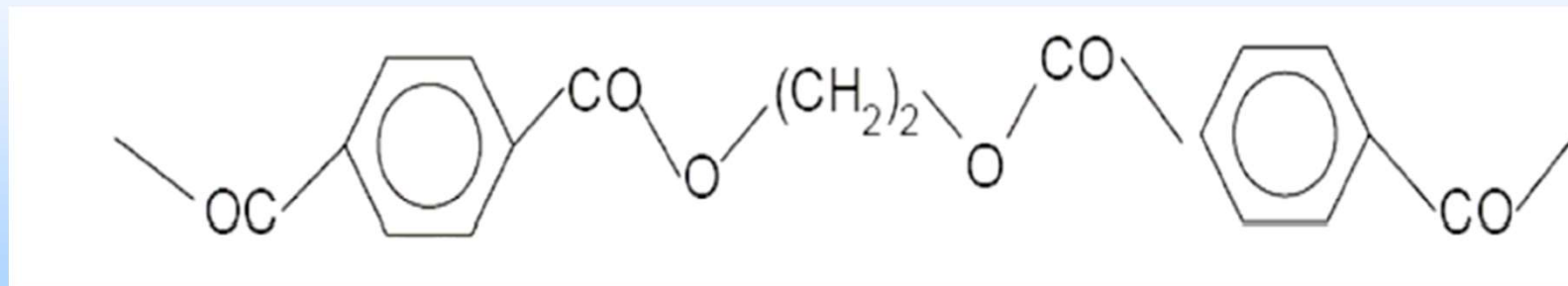
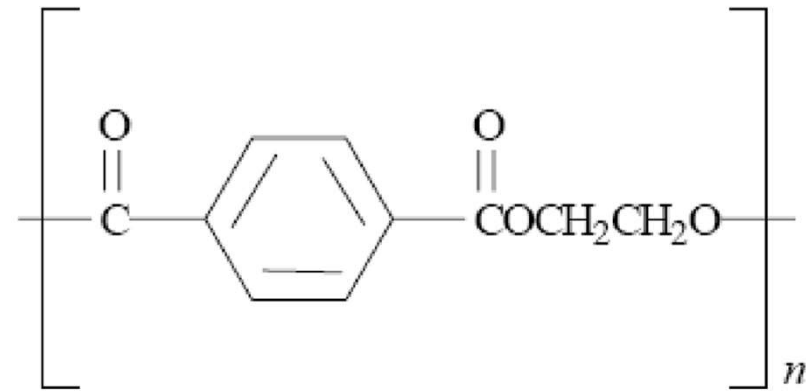
Polyestery



Polyethylentereftalát

$T_g = 70$ až 80 °C

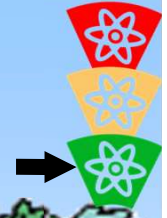
$T_m = 260$ °C



struktura polyesteru

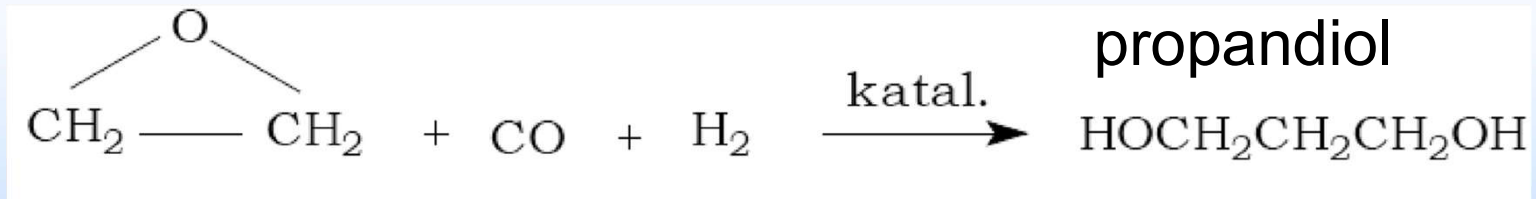


Polyestery



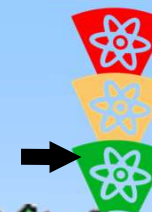
Počet methylenových skupin: $(\text{CH}_2)_n$

- $n = 2$ (polyethylentereftalát) PET
- $n = 3$ (polytrimethylentereftalát) PTT ($T_g = 55\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 228\text{ }^\circ\text{C}$)





Polyestery

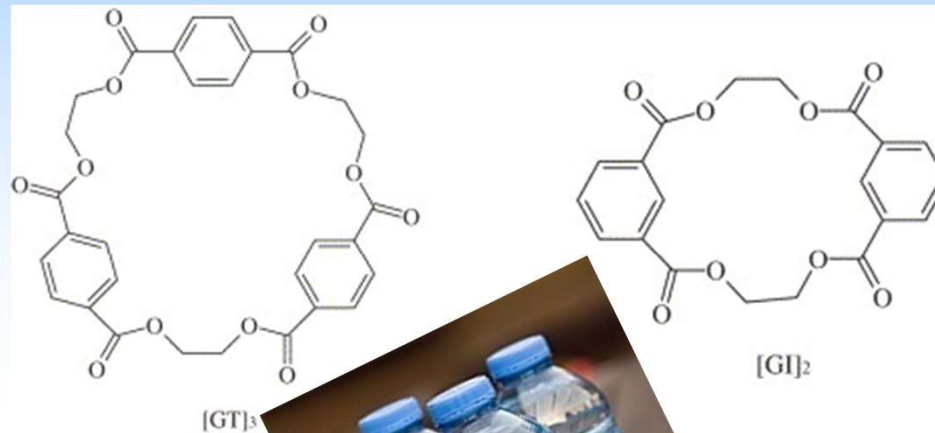


Polyethyltereftalát – vlastnosti

Vlákno je hydrofóbní,
vysoce krystalické a obtížně
barvitelné.

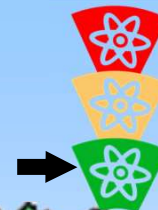
Barvení: za tlaku, při 130 °C

Problém: oligomery (např. cyklický trimer)



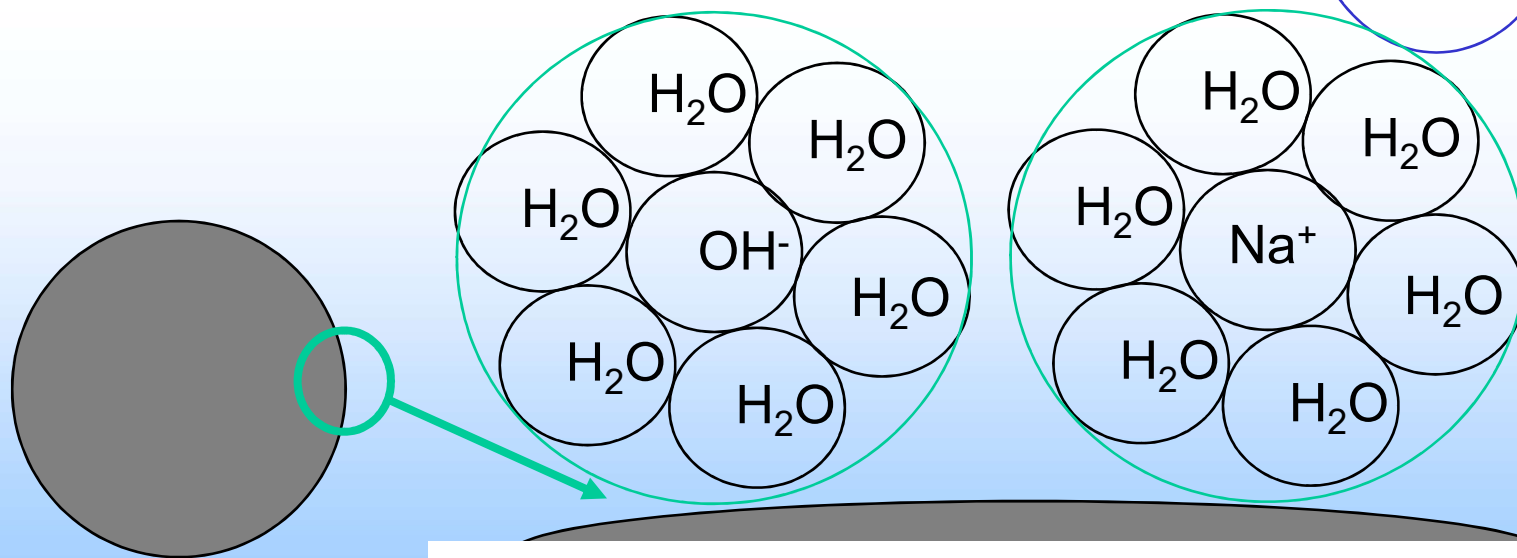
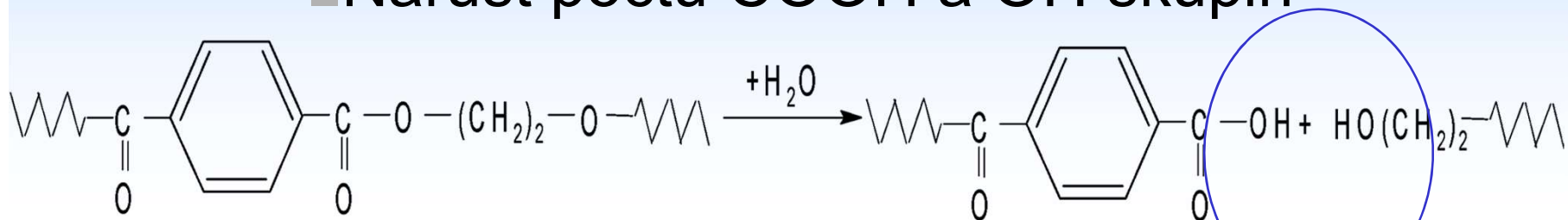


Alkalická hydrolýza PET



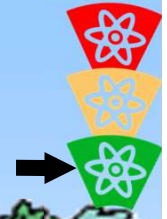
■ depolymerace.

■ Nárůst počtu COOH a OH skupin





Alkalická hydrolýza PET



- Zmenšuje průměr vláken – běží od povrchu k ose vlákna
- Amorfní části degradují rychleji – zvyšuje se členitost povrchu
 - Nejčastěji: NaOH
- Hmotnost vláken při působení NaOH klesá lineárně s časem – až do případného rozpuštění vlákna,
 - Obvyklá ztráta hmotnosti při této úpravě 10%
 - Podmínky: NaOH 20 g.l⁻¹, 45 min za varu, on 85%.

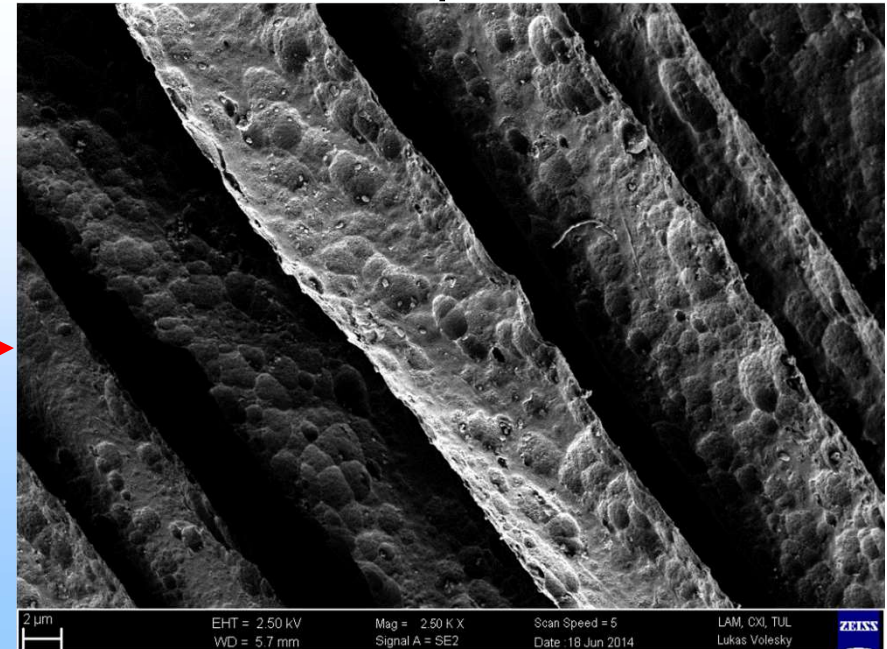
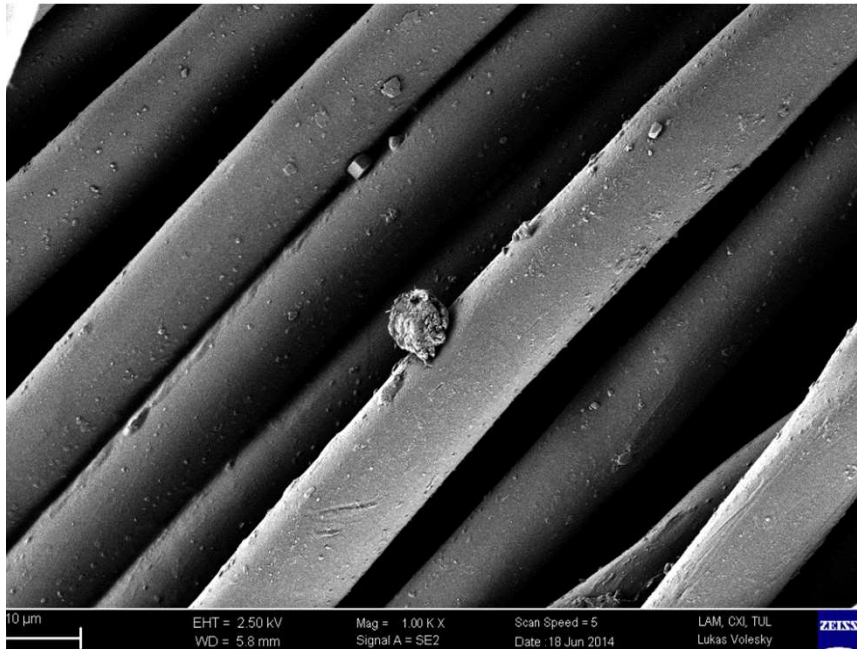


Alkalická hydrolýza PET



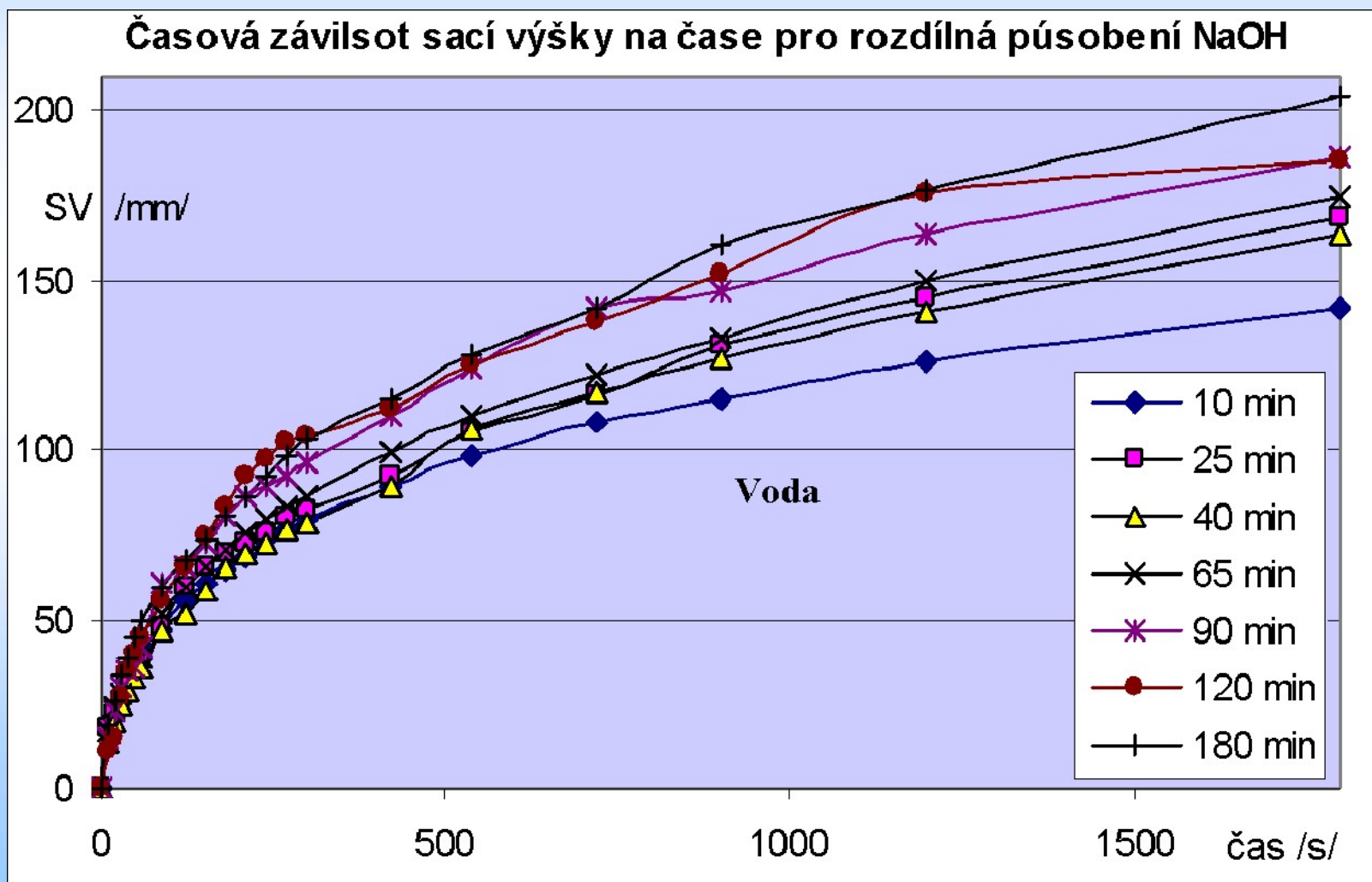
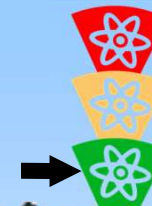
- Roste smáčivost
- Příjemný omak
- pokles pevnosti vláken
- Ekologicky problematické

20 g/l NaOH
4 g/l Merse RTD (PAL)
1 g/l DS-14 (PAL)
1:20, 98°C,
10,25,40,65,90,120,180 min
Intenzivní oplach



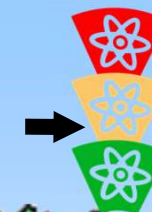


Alkalická hydrolýza PET





Polyakrylonitril



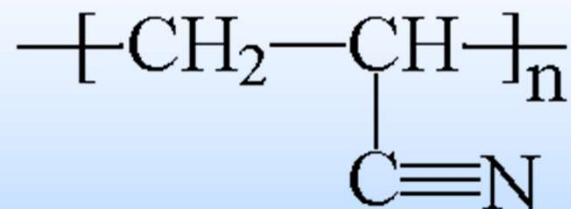
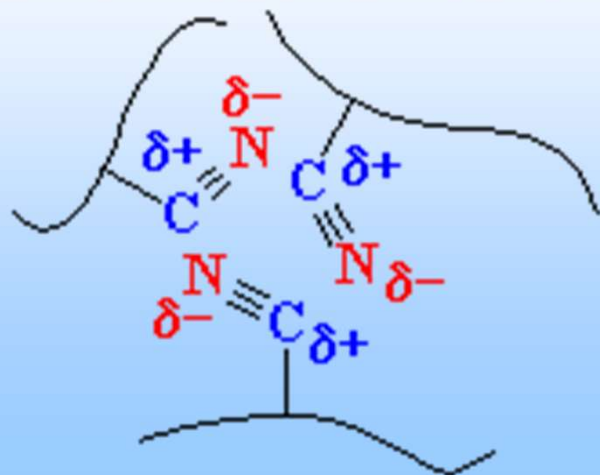
Polyakrylonitril – vlastnosti

PAN vlákna - velmi dobře odolná vůči kyselinám (s výjimkou konc. kyseliny sírové a dusičné)

Středně odolná vůči alkáliím.

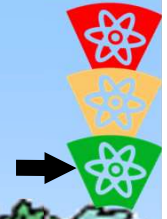
V horkých koncentrovaných alkáliích se rozkládají.

PAN vlákna – odolná vůči světlu.

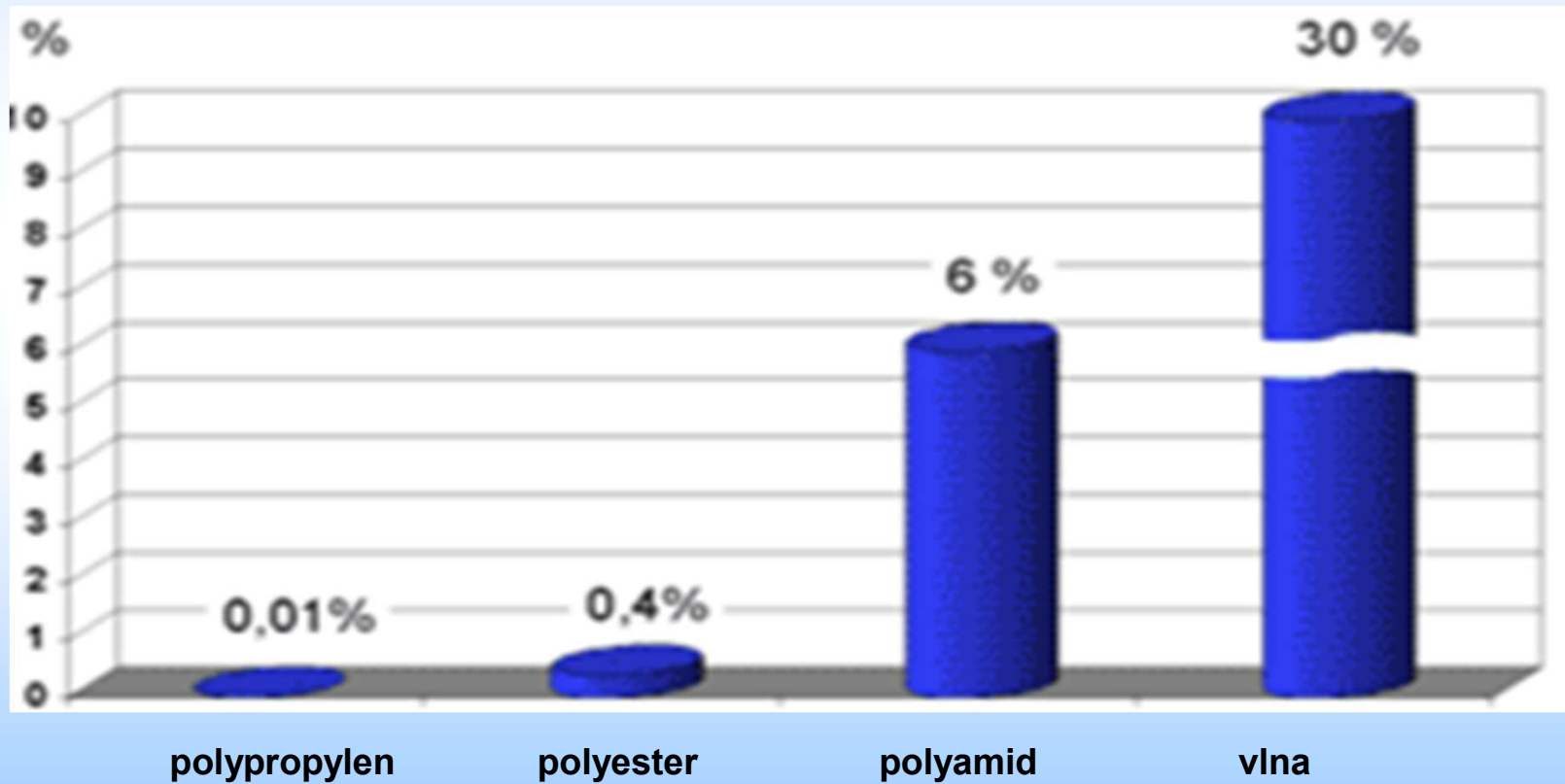




Polyolefiny



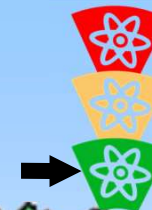
Absorpce vlhkosti



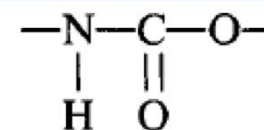
Polypropylen absorbuje nejméně vlhkosti.



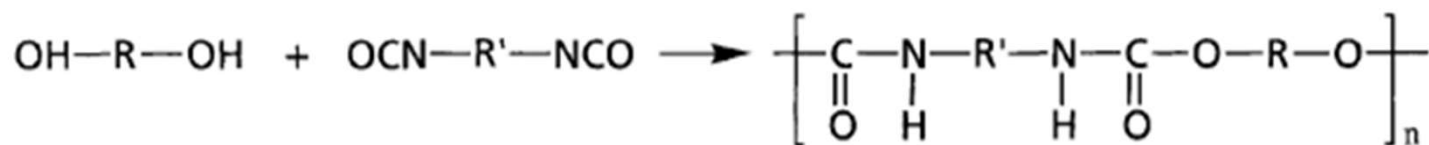
Polyuretany



Charakteristická skupina: **- NH – CO – O –**



Příprava polymerů:



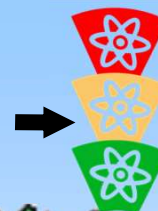
diol

diisokyanatan

Polyuretanová vlákna - velmi elastická, odolná vůči UV záření.



Předúprava syntetických vláken -Termofixace-



Technologie fixace:

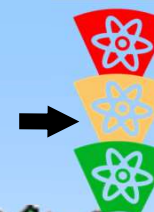
- 1) Kontaktním teplem (vyhřívání válců)
- 2) Horkým vzduchem
- 3) Sálavým teplem (IR zářením)

Izotonické fixaci, kdy dochází ke srážení vlákna, retrakci řetězců, relaxaci napětí a rekrytalizaci, která tento stav fixuje. Klesá pevnost a roste tažnost. Prakticky se realizuje ve volném stavu, kdy nejsou omezeny rozměrové změny.

Izometrické fixaci, kdy nedochází k rozměrovým změnám. Dochází k relaxaci napětí spojené s prokluzem řetězců a krystalizaci za napětí. Nemění se orientace a pevnost. Prakticky se realizuje při konstantní délce, kdy se vlákna nemohou deformovat.



Předúprava syntetických vláken -Termofixace-



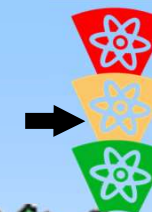
Při vyšší teplotě termoplastická vlákna měknou a dají se tvarovat. Této vlastnosti se vhodně využívá při tepelné fixaci, která je důležitá při zušlechťování textilií ze syntetických vláken. Provádí se buď jako předfixace při předúpravě nebo při dalších zušlechťovacích procesech, např. po barvení či po tisku.

Pokud je teplota fixace např. 200 °C, lze je zpracovávat do teploty cca 170 °C bez změny vlastností

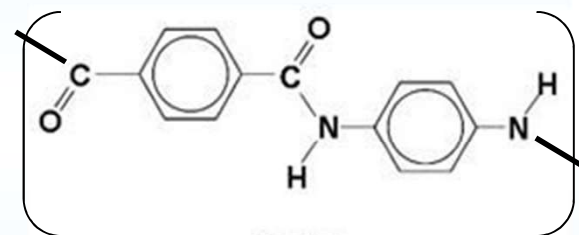
vlákno	podmínky	
	teplota / °C /	čas / sec /
polyamid 6	185 – 190	10 – 40
polyamid 6.6	210 – 215	10 – 40
polyester	200 – 220	10 – 30
polyester modifikovaný	165 – 175	30 – 40
polyakrylonitril	170 – 180	30 – 40
polypropylen	135 - 145	30 - 40



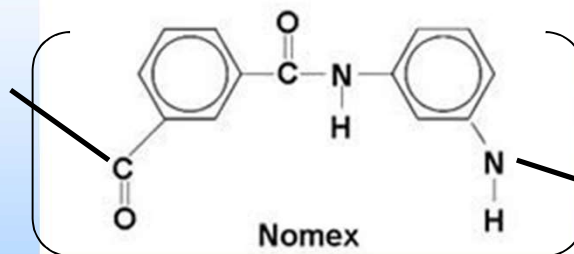
Speciální vlákna



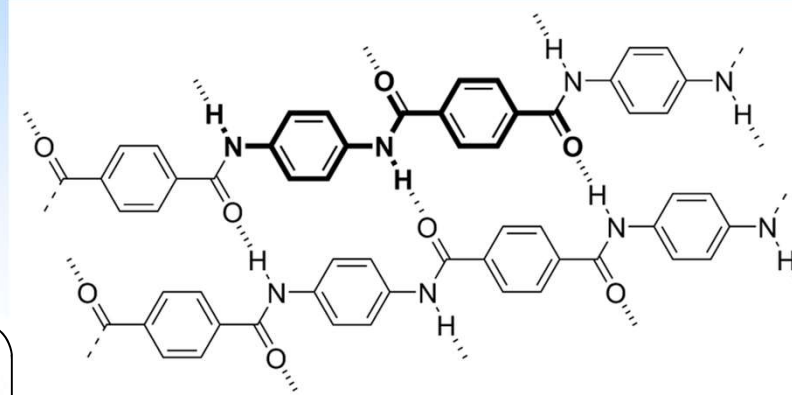
Sklo, teflon, kevlar, nome...
obtížná identifikace, extrémní
vlastnosti



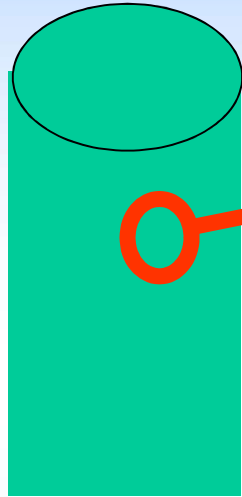
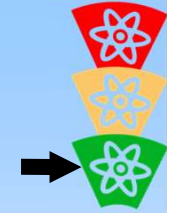
Kevlar



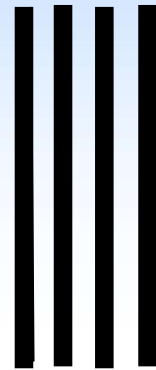
Nomex



Náznak výpočtu teoretické pevnosti vláken



vlákno



Uspořádané
makromolekul
y



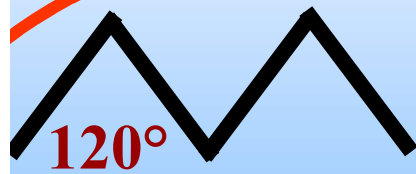
Pevnost vazeb ... 347 kJ/mol

... $5 \cdot 10^{-19}$ J / „nakloněný“ řetězec

1m =

= $5 \cdot 10^{-19}$ J

= $1,7 \cdot 10^{-13}$ g ... $1,7 \cdot 10^{-10}$ tex



Molární hmotnost
„-CH₂-“ = 14g/mol

Délka vazby C-C 0,154 nm



n > 100 000

Dyneema

mez pevnosti: 3,5 GPa

hustota: 970 kg m⁻³



*...i pro nás textiláky je
pevnost polymerních
vláken důležitá...*

Děkuji za pozornost !