



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní ■

Modifikace textilních povrchů pomocí bezproudového pokovování

Diplomová práce

Studijní program: N3957 – Průmyslové inženýrství
Studijní obor: 3901T073 – Produktové inženýrství
Autor práce: **Bc. Květa Malachová**
Vedoucí práce: Ing. Veronika Tunáková, Ph.D.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Textile Engineering ■

Modification of textile surfaces by electroless plating

Master thesis

Study programme: N3957 – Industrial Engineering
Study branch: 3901T073 – Product Engineering

Author: **Bc. Květa Malachová**
Supervisor: Ing. Veronika Tunáková, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Květa Malachová**
Osobní číslo: **T15000625**
Studijní program: **N3957 Průmyslové inženýrství**
Studijní obor: **Produktové inženýrství**
Název tématu: **Modifikace textilních povrchů pomocí bezproudového pokovování**
Zadávající katedra: **Katedra hodnocení textilií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma: a) textilní materiály se zvýšenou elektrickou vodivostí; b) depozice kovů na textilní materiály metody, postupy, parametry procesu; c) hodnocení elektrické vodivosti a dalších užitečných vlastností povrstvených textilií; d) možnosti zvýšení adheze mezi substrátem a elektricky vodivým nánosem.
2. Na základě literární rešerše vytipujte vhodný textilní substrát a kov pro bezproudové pokovování.
3. Navrhněte a realizujte experiment nanášení kovové vrstvy na textilní substrát s cílem výrazně zvýšit elektrickou vodivost materiálu.
4. Vyhodnoťte navržený experiment porovnejte vlastnosti neupraveného textilního substrátu se vzorkem pokoveným zejména s ohledem na elektrickou vodivost a morfologii vodivé vrstvy, zhodnoťte užitečné vlastnosti a životnost úpravy.
5. Získané výsledky vhodně interpretujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: **50 - 60 stran**

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. WEI Q. *Surface Modification of Textiles*. Vyd. 1. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009, 267 s. ISBN 978-1-84569-419-7.
2. JIANG SQ., et al. Chemical silver plating on cotton and polyester fabrics and its application on fabric design. *Textile Research Journal* 2006, 76(1), pp. 57-65.
3. YUEN CWM., et al. Polyester metallization with electroless silver plating process. *Fibers and Polymers* 2013, 14(1), pp. 82-88.
4. GUO RH. et. al. Surface characterization of electroless silver-plated polyester fibres. *Research Journal of Textile and Apparel* 2007, 11(3), pp. 48-53.
5. TAO, X. and The Textile Institute. *Wearable Electronics and Photonics*. Woodhead Publishing Series in Textiles Series, 2005.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Veronika Tunáková, Ph.D.**

Katedra materiálového inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Josef Večerník, CSc.**

VEČERNÍK s.r.o.

Ostatní konzultanti: **Ing. Jan Grégr**


Katedra chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. června 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **6. ledna 2017**


Ing. Jana Drašarová, Ph.D.
děkanka




doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. listopadu 2016

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 6. 12. 2017

Podpis: Malaha

PODĚKOVÁNÍ

Touto formou bych chtěla poděkovat Ing. Veronice Tunákové, Ph.D., která byla vedoucí mé diplomové práce, za profesionální přístup, odborné vedení, cenné rady, čas, který mě věnovala a vstřícné jednání při konzultacích. Dále bych chtěla poděkovat svým konzultantům Ing. Janu Grégrovi a Ing. Josefu Večerníkovi, kteří mi poskytli své cenné odborné rady, nápady a připomínky k diplomové práci. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Janě Müllerové, která mně zhotovila analýzu vzorků pomocí infračervené spektrometrie paní Janě Stránské za pomoc při provedení mechanických zkoušek.

ANOTACE

V současné době je zvýšená pozornost věnována začleňování elektronických systémů přímo do oděvů či oděvních součástí při zachování jejich komfortních vlastností. V souvislosti s tím se otevírá prostor pro vývoj nových materiálů a technologií umožňující vytvořit elektricky vodivé textilní struktury a nahradit jimi klasické nevhodné tuhé materiály jakými jsou například kovy. Jednou z možností jak získat elektricky vodivý textilní materiál je použití techniky pokovení textilního substrátu. Cílem diplomové práce je navrhnout a realizovat experiment nanášení kovové vrstvy na textilní substrát s cílem zvýšit jeho elektrickou vodivost. Experimentálně byly v rámci diplomové práce bezproudově pokovovány jak délkové, tak plošné textilie. Jako nosný substrát byly při pokovení délkových textilií vytipovány polyesterová a viskózová nit. K pokovení byly zvoleny kovy stříbro a nikl. Při pokovení plošných textilií byla zvolena porézní polyesterová netkaná textilie o velmi nízké tloušťce. K pokovení byly použity nikl, stříbro a měď. V rámci práce byl také zkoumán vliv předúpravy plošné textilie, teploty a objemu mědicí lázně zejména na elektrickou vodivost výsledné pokovené textilie.

Klíčová slova: elektrická vodivost, pokovování, stříbro, měď, textilní struktury, polyester

ANNOTATION

Currently, the attention paid to the integration of electronic systems directly to clothes or garments while maintaining its comfort properties. In connection with this opens for the development of new materials and technologies to incorporate an electrical conductive textile structure and replace them unsuitable classic rigid materials such as metals. One option to obtain an electrically conductive textile material is to use technology coating a textile substrate. The aim of this work is to design and implement an experiment applying the metal layer to the textile substrate in order to significantly increase the conductivity. Experimentally they were in the master thesis. Experimentally they were in within the master thesis electroless plating linear textiles and fabrics. As substrate were used in plating yarns selected polyester and viscose yarn. The plating were chosen metals silver and nickel. For coating fabric was chosen very thin porous polyester nonwoven. The plating were used nickel, silver and copper. In this work was

also studied the influence of the pretreatment of the cloth to change the properties of the substrate before and after coating.

Key words: conductivity, electroless plating, silver, copper, textile structure, polyester

Obsah

Úvod.....	10
A Cíl diplomové práce	12
B Teoretická část	14
1. Elektricky vodivé textilie	14
1.1 Vodivá vlákna.....	15
1.2 Pokovené textilie	18
1.3 Průzkum trhu textilií založených na pokovení	25
1.4 Volba substrátu pro provrstvování	26
2. Elektrické vlastnosti materiálů	32
2.1 Elektrický odpor vodiče R	32
2.2 Rezistivita délkových textilií ρ	33
2.3 Elektrická vodivost γ	33
2.4 Hodnocení elektrického odporu délkových textilních útvarů	34
2.5 Kontaktní odpor.....	37
3. Současný stav v oblasti pokovení textilií	39
C Experimentální část.....	43
4. Podmínky měření	43
4.1 Odběr a příprava vzorků	43
4.2 Podmínky při experimentu	43
5. Použité metody.....	44
5.1 Plasmatická úprava	44
5.2 Měření elektrické vodivosti	44
5.3 Měření povrchového napětí	45
6. Elektrická vodivost komerčně dostupných délkových útvarů	47
6.1 Popis výrobců vodivých nití	47
6.2 Struktura vodivých nití	47

6.3	Hodnocení elektrické vodivosti.....	50
6.4	Shrnutí	51
7.	Pokovení délkových textilních útvarů.....	53
7.1	Materiálové složení substrátu	53
7.2	Použité chemikálie.....	56
7.3	Použité chemické postupy	56
7.4	Hodnocení pokovených vzorků.....	58
7.5	Shrnutí	62
8.	Pokovení plošných útvarů	64
8.1	Charakteristika substrátu	64
8.2	Aktivace.....	72
8.3	Mědění.....	74
8.4	Vliv plasmatické úpravy.....	75
8.5	Vliv změny teploty mědicí lázně.....	80
8.6	Vliv objemu mědicí lázně.....	82
8.7	Shrnutí	83
9.	Závěr	86
10.	Zdroje	89
11.	Seznam obrázků:	93
12.	Seznam použitých zkratk a symbolů	95

Úvod

V posledních letech se stále více v běžném životě setkáváme všude přítomnou elektronikou. Stává se pro nás samozřejmostí okamžitý přístup k informacím na jakémkoli místě. Technika nás stále obklopuje. Mobilní telefon, kapesní počítač, notebook MP3 přehrávač jsou naší každodenní součástí. Budoucnost se zřejmě jeví v elektronických systémech, které budou začleněny do našeho každodenního oděvu. Toho se docílí použitím elektricky vodivých textilních struktur při zachování komfortních vlastností textilního výrobku.

Pokovování textilií je textilní dokončovací proces, který zvyšuje hodnotu a zlepšuje funkci výrobku. Pokovením textilního substrátu lze výrazně zvýšit povrchovou elektrickou vodivost při zachování mechanických a dalších vlastností specifických vlastností textilie. Pokovené textilní struktury jsou velice populární jak v oděvním využití, tak u spotřebitelského trhu, nebo v technických aplikacích [1]. To znamená, že nanášení kovového povlaku na polymery zvyšuje oblast použití. Vodivé textilie potažené kovy (hliníku, mědi, stříbra a niklu) vytváří také díky své zvýšené elektrické vodivosti bariéru, která zajišťuje elektromagnetické stínění. V současné době mezi nejvíce používané pokovovací techniky patří chemické pokovení, nanesení vodivých nátěrových hmot a laků, naprašování vodivé vrstvy, vakuová depozice aj. Mezi těmito způsoby je nejvíce preferovaný způsob zvýšení vodivosti textilie pomocí chemického, tzv. bezproudového pokovení. Chemické pokovování je proces chemické reakce, který závisí na katalytické redukci kovového iontu ve vodném roztoku, obsahující redukční činidlo a následné ukládání kovu bez požití elektrické energie. Kovy, které mohou být nanесeny chemickým pokovováním, zahrnují nikl, kobalt, měď, zlato, palladium a stříbro. Výhodou je nízká cena, snadné vytvoření kontinuálního rovnoměrného povlaku na povrchu substrátu a tvorba designového povrchu. Pokovení může být provedeno v jakémkoliv stupni výroby textilie, jako například ve formě vlákna, příze, plošné textilie i výsledných oděvů.

Z výše uvedeného je zřejmá poptávka po vývoji nových metod a technologií pro přípravu textilií, které budou vynikat vysokou elektrickou vodivostí a přitom budou splňovat i další požadavky, mezi které patří například nízká plošná hmotnost textilie, nízká ohybová tuhost, vysoká porozita spojená s propustností textilie pro vzduch a vodní páry a mnohé další.

Předmětem této diplomové práce je prostudovat současný stav v oblasti pokovování textilií a následný průzkum komerčně dostupných elektricky vodivých přízí založených na po vrstvování kovy. Cílem práce je navrhnout a realizovat experiment nanesení kovové vrstvy na textilní substrát za účelem výrazného zvýšení vodivosti.

Elektrická vodivost byla zvyšována u délkových a plošných textilií. Jako nosný substrát byly při pokovení délkových textilií zvoleny polyesterová a viskózová nit. K pokovení byly využity stříbro a nikl. Při pokovení plošných textilií byla jako substrát využita velmi tenká porézní polyesterová netkaná textilie. Aktivace povrchu byla provedena pomocí niklu a stříbra. Pokovení bylo uskutečněno pomocí oxidačně redukční reakce komplexu mědi. Prostudována byla zejména elektrická vodivost všech pokovených textilií a zhodnoceny různé použité přístupy. Dále byl pak studován vliv vybraných procesních parametrů (předúprava textilie, teplota a objem mědicí lázně) na elektrickou vodivost plošné textilie.

A Cíl diplomové práce

Předmětem diplomové práce je prostudovat současný stav v oblasti pokovování textilií, a to zejména z hlediska elektrického chování těchto textilních struktur. Cílem diplomové práce je navrhnout a realizovat experiment nanesení kovové vrstvy na textilní substrát za účelem výrazného zvýšení elektrické vodivosti materiálu. To vše při zachování kladných vlastností textilie.

Vlastní experimentální část práce bude rozdělena na tři hlavní celky. V prvním celku je hlavním cílem nalézt a prozkoumat výši elektrické vodivosti komerčně dostupných elektricky vodivých délkových textilních útvarů. Cílem druhého celku je zvýšit elektrickou vodivost vybraného délkového textilního substrátu. Hlavním cílem třetího celku je zvýšit elektrickou vodivost vybrané plošné textilie. Tato část měla několik dílčích cílů souvisejících s úspěšným zvýšením elektrické vodivosti, konkrétně se jedná o prozkoumání vlivu předúpravy na hmotnost, pevnost a smáčivost vzorků. Dalším dílčím cílem bylo zjistit vliv plasmatické úpravy na změnu pH při mědění, dále hmotnost, elektrickou vodivost a vzhled pokovených vzorků. Mezi další dílčí cíle patří průzkum vlivu změny teploty mědicí lázně na rychlost vyloučení mědi z roztoku a elektrickou vodivost pokovené textilie; vlivu objemu mědicí lázně na čas vyloučení mědi a na elektrickou vodivost pokovené textilie. Závěrem bylo provedeno zhodnocení výsledků práce a doporučení pro další činnost v dané oblasti.

Dílčí cíle diplomové práce je možné rozdělit do následujících okruhů:

- experimentálně prozkoumat elektrickou vodivost komerčně dostupných pokovených délkových textilních útvarů,
- vytipovat vhodný textilní substrát pro pokovování (délkové a plošné textilní útvary),
- nanést kovovou vrstvu na nevodivé délkové textilní útvary (nitě, příze) s použitím různých postupů,
- vyhodnotit elektrickou vodivost a morfologii vodivé vrstvy pokovených délkových textilních útvarů,
- nanést kovovou vrstvu na nevodivou plošnou textilií,
- vyhodnotit elektrickou vodivost a morfologii vodivé vrstvy pokovených plošných textilních útvarů,

- vyhodnotit vliv různých procesních parametrů na výslednou elektrickou vodivost pokovené textilie,
- formulovat závěry a doporučení pro další práci.

B Teoretická část

Teoretická část je tvořena třemi hlavními kapitolami. První kapitola popisuje elektricky vodivé textilie a možnosti zvýšení vodivosti textilií. Druhá kapitola seznamuje čtenáře s elektrickými vlastnostmi materiálů, způsoby měření elektrického odporu a hodnocení elektrické vodivosti. V třetí kapitole je uvedeno shrnutí současného stavu v oblasti vývoje metodik pokovování textilních struktur spolu s popisem konkrétních aplikací elektricky vodivých textilních struktur.

1. Elektricky vodivé textilie

Elektricky vodivým textiliím je v současné době věnována zvýšená pozornost a to zejména proto, že je jimi možno nahradit elektricky vodivé kovové struktury, které vynikají vysokou ohybovou tuhostí, vysokou hmotností a neprodyšností. Naproti tomu se elektricky vodivé textilie vyznačují vlastnostmi typickými pro textilie, jako je např. nízká hmotnost, nízká ohybová tuhost, popř. elasticita, vysoká porozita doprovázená propustností jak pro vzduch, tak pro vodní páry a navíc tyto speciální textilie vykazují zvýšenou elektrickou vodivost, což je předurčující požadavek pro řadu aplikací. Zmínit lze například textilie s řízenou absorpcí a odrazem elektromagnetického záření jak pro kamuflážní účely, tak ochranu elektronických dat; nahrazení kovových vodičů přípravou elektricky vodivých drah pro smart oděvy; textilie schopné zajišťovat ohřev; antistatické textilie atd.

Jak je zmíněno výše, vedle funkčnosti (zvýšené elektrické vodivosti) je stále nutno dbát na zachování požadavků kladených pro daný typ aplikace, např. pro oděvní účely je to zejména komfort nošení.

Většina syntetických vláken běžně používaných v textilním průmyslu jsou elektrické izolanty. Naproti tomu, klasické elektricky vodivé materiály mají limitující vlastnosti jako vysoká tuhost a křehkost v případě kovů a uhlíku. V současné době tedy roste zájem o vývoj textilních struktur, které by si v co nejvyšší míře zachovávaly své typické vlastnosti (nízká plošná hmotnost, nízká hustota, příznivé mechanické vlastnosti, porozita, omak, vzhled) a zároveň vynikaly zvýšenou elektrickou vodivostí.

Mezi hlavní metody tvorby vodivých textilií patří:

- tvorba plošné textilie z vláken se zvýšenou elektrickou vodivostí. Jedná se o přirozeně vodivá vlákna (kovová, uhlíková), dále vlákna, která jsou speciálně

vyvinuta za účelem zvýšení elektrické vodivosti (po vrstvení kovy nebo vodivými polymery nebo plnění vláken vodivými částicemi),

- po vrstvení textilie pomocí vodivé vrstvy, ty tvoří kov nebo vodivý polymer [2],
- rozptýlením elektricky vodivých částic do připravené textilie. Tato metoda se používá převážně u netkaných textilií. Netkaná textilie je použita jako substrát, do kterého jsou zaneseny vodivé částice (saze, kovy),
- potištění textilií. Elektricky vodivá struktura je vytvořena pomocí tiskařských technik (např. sítotiskem), který je nanesen na nevodivou textilií,
- prošíváním textilie. Vodivost je zajištěna prošitím nevodivé textilie elektricky vodivými nitěmi [2].

1.1 Vodivá vlákna

Většina textilních vláken patří mezi elektrické izolátory. To je způsobeno skutečností, že všechny elektrony jsou vázané k atomovým jádrům nebo sdílné v kovalentních vazbách. Jejich elektrická vodivost však není zcela nulová a závisí na obsahu různých přísad, respektive obsahu vlhkosti ve vlákne. Bylo experimentálně ověřeno, že pro hydrofilní polymery postačuje 1%-ní nárůst obsah vlhkosti, aby jejich vodivost vzrostla o 8-10 řádů. [17].

Obecně lze říci, že s růstem vlhkosti roste elektrická i tepelná vodivost všech vláken. Zvýšená elektrická vodivost textilií může být docílena použitím elektricky vodivých vláken, mezi které patří např. vlákna kovová, uhlíková, vlákna z vodivých polymerů, či vlákna bikomponentní.

1.1.1 Kovová vlákna

Jako kovová vlákna je možné označit vlákna vyrobená z kovů, dále kovů potažených plasty, plastů potažených kovy nebo povrchových vrstev kovů, pokrývající celá vlákna. Takováto vlákna byla dříve využívána zejména pro tvorbu antistatických efektů, v dnešní době slouží mimo jiné k přípravě elektricky vodivých struktur [3].

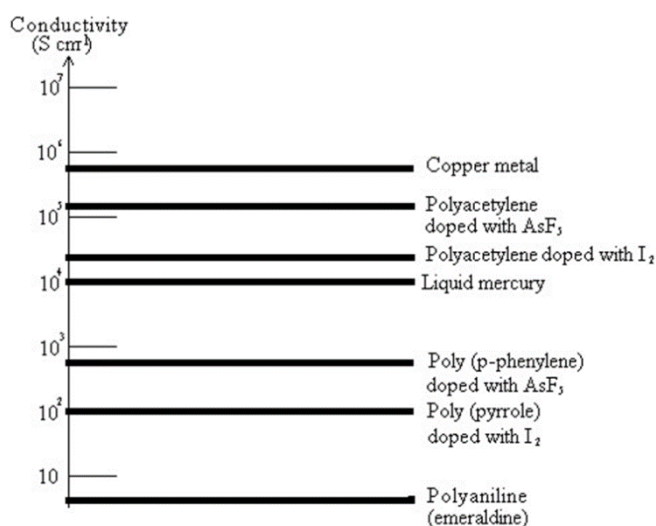
Kovové materiály jsou vzhledem ke svým mechanickým a elektrickým vlastnostem a relativně nízké ceně zajímavým materiálem pro technické aplikace. Ve formě tenkých drátků nahází širokou oblast použití. Jejich vysoká ohybová tuhost zhoršuje zpracování kovových drátků do textilních struktur. Nejčastěji se pro výrobu drátků do 100 μm používá techniky tažení (obvykle přes kónické otvory) za studena (např. ocel, měď, zlato, stříbro aj.) nebo za tepla (např. wolfram, molybden aj.) [3].

1.1.2 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna je souhrnný název pro vlákna obsahující uhlík v různých modifikacích. Patří do skupiny vysoko pevnostních materiálů. Za uhlíkové vlákno je označováno vlákno, které obsahuje nejméně 90 % uhlíku získaného kontrolovanou pyrolýzou vhodných vláken. Elektrická vodivost uhlíkových vláken je $1 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [2].

1.1.3 Vlákna z vodivých polymerů

Vodivé polymery se v posledních desetiletích dostávají do oblasti zájmů, hlavně díky jejich možnému využití v různých aplikacích. Poskytují zajímavou alternativu kovových vláken, to naznačuje i obr. 1. Do této skupiny patří například polyacetylen (PA), polypyrrol (PPy), polythiofen (PTH) a polyanilin (PANI). Tyto polymery jsou pevné (80 – 300 MPa), lehké ($1,5 \text{ g/cm}^3$), pružné (prodloužení je v rozmezí 3 % - 20 %) a jsou vysoce elektricky vodivé (300 – 1000 S/cm) a tudíž jsou vhodné pro tkaní, pletení a další textilní výrobní procesy [2].



obr. 1: Logaritmická vodivost některých kovů a vodivých polymerů [2].

Polypyrrol

Polypyrrol patří mezi nejdostupnější vodivé polymery. Základní surovina pro polypyrrol je tzv. monomer, tj. pyrrol. Elektrická vodivost dopované polypyrrolové folie se pohybuje 0,001 S/cm do 50 S/cm. Vysoce vodivé folie jsou vzhledem k mikrovlnnému záření reflexivní a folie s nízkou koncentrací dopantu vykazují vysokou transmissi. Řízením koncentrace dopantu lze v širokých mezích ovlivňovat propustnost pro elektromagnetické vlnění [3].

Polyanilin

Polyanilin je nejstarší synteticky připravený vodivý polymer. Pouze několik polymerů je dostatečně stabilních za běžných podmínek zpracování. Mezi ně patří polythiofen, polypyrrol a polyanilin. Z těchto polymerů má polyanilin mnoho výhod oproti dalším dvěma polymerům (polythiofen a polypyrrol). Polyanilin je tepelně stabilní až do 250°C a může být snadno syntetizován a to chemicky nebo elektrochemicky pomocí oxidační polymerace v různých rozpouštědlech anebo ve vodním médiu [4].

Mimo to je polyanilin atraktivní díky své nízké ceně a dostatečné elektrické vodivosti. Dále má široké spektrum obchodních a technických aplikací, jako například akumulátorové baterie, elektromagnetické stínění, solární články, biochemické senzory aj. Elektrický odpor polyanilinu je 1 Ω/cm , takže patří mezi vodivé polymery [5].

Základním problémem je obtížná zpracovatelnost tohoto polymeru, který se často používá ve formě prášku. Nevýhodou polyanilinu a dalších vodivých polymerů je, že mají nízkou pevnost v ohybu. Jsou nestabilní vůči působení povětrnostních podmínek, proto se často používají v kombinaci s jinými vlákny (aramidy, polyamidy aj.) [3].

1.1.4 Bikomponentní vlákna

Kombinací dvou různě vodivých komponent v jediném bikomponentním vlákne lze získat vlákna speciálních vlastností, struktur a jejich použitím specifické textilní produkty. Definice říká: bikomponentní vodivá vlákna jsou syntetická vlákna, která jsou tvořena dvěma polymery odlišné chemické a vodivostní struktury, které jsou pevně, ale oddělitelně spojeny. Polymery jsou zvláknovány zvláknovací tryskou buď vedle sebe (typ side-by-side), obklopením jednoho proudu taveniny jiným proudem taveniny (typ core/sheath), nebo jako nehomogenní směs [2].

Při tvorbě vodivých bikomponentních vláken se používá vodivá složka. Jako vodivé materiály se používají kovové prášky (stříbro, měď, nikl), uhlíkové látky (uhlíková černá, grafit, uhlíková vlákna), kysličníky kovů (kysličník zinečnatý, cíničitý, antimonový) a anorganické částice pokryté kysličníky kovů. Jako vhodné se jeví zpracování typem core/sheath (C/S), kdy je vodivé jádro chráněno vrstvou polymeru. Efekt elektrické vodivosti je však omezen. Proto se používá celá řada dalších uspořádání bikomponentních vláken, kdy se alespoň část elektricky vodivé vrstvy dostává na povrch vlákna [3].

1.2 Pokovené textilie

Zvýšení elektrické vodivosti může být dosaženo i pomocí po vrstvování vláken vhodnými kovy nebo vodivými polymery (viz podkapitola 1.1). Výhodou při nanášení vodivé složky na nosné médium je, že nedojde k výrazné změně dosavadních vlastností, jako je měrná hmotnost, omak a flexibilita. Zároveň dojde ke zvýšení eklektické vodivosti výsledného vlákna, příze nebo textile. Problémy mohou nastat při adhezi mezi kovem a délkovým útvarem. Použití nanášení vodivých povlaků na místo pevného kovového vlákna je z hlediska nákladů efektivnější, protože množství potřebného kovu je malé a to zejména v případě, pokud jsou použité kovy drahé, jako je zlato, platina nebo stříbro. Běžné postupy provrstvování textilií zahrnují nanášení kovového prášku pojivy, vakuové pokovování, katodové naprašování a bezproudové elektrolytické nanášení [2].

Obdobou klasických polymerních nátěrů je pokovování pojivem. Hliníková pasta (65 až 70%) je začleněna do polymerního nosiče, jako je syntetický kaučuk, PVC, polyuretany, silikony, pryskyřičné emulze atd. a je nanášena na textilií. Jako metoda nanášení může být použito např. nánosování nožem. Přílnavost, ohyb a chemická odolnost po vrstvené textilie závisí na typu použitého polymeru[2].

Vakuové naprašování probíhá ve vakuové komoře.

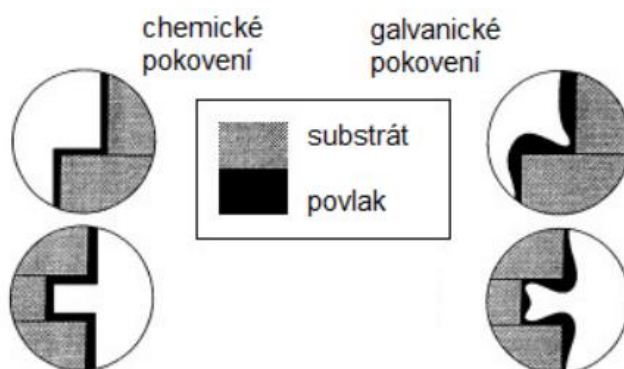
Katodové naprašování je také prováděno ve vakuové komoře, ale s obsahem inertního plynu, obvykle je to argon. Komora obsahuje katodu (terč), která je zdrojem nanášeného materiálu a anodu, která působí jak držák substrátu. Hlavní výhodou tohoto procesu výroby je univerzálnost[16].

Galvanické pokovování probíhá na předem pokoveném textilu (elektricky vodivém) zapojeném jako katoda. Jako anoda je používán materiál (kov), který se nanáší. Tloušťka vrstvy se pohybuje nejčastěji kolem 25 – 35 μm . Nevýhodou procesu je vznik vrstev o nestejně tloušťce [6].

Při chemickém (bezproudovém) nanášení dochází k vyloučení kovu na povrch kovu ušlechtilejšího, který je nanášen chemickou redukcí, nebo na povrch stejného kovu. V prvním případě se jedná o katalytickou reakci ušlechtilejšího kovu. V druhém případě se jedná o autokatalytickou reakci stejného kovu. Při bezproudovém pokovování je na povrch nanášen nános kovu, jako měď, nikl, stříbro, zlato nebo palladium[3]. Výhodou chemického niklování je snadnost jeho provádění i ve skromných podmínkách. Není potřeba žádný elektrický zdroj, na rozdíl od galvanického pokovování (elektrody atd.). Ve srovnání s galvanickými procesy je přínosem také velká hloubková účinnost lázně,

což je důležité např. při pokovování různých dutin a členitých povrchů. Bezproudově vyloučené povlaky mají ve srovnání s galvanicky vyloučenými povlaky často i výhodnější vlastnosti pro některé speciální aplikace. Nevýhodou je nižší vylučovací rychlost ve srovnání s galvanickými procesy [7].

Do roztoku se obvykle přidávají redukční činidla, která usnadňují chemickou reakci mezi povrchem a ionty kovu. Takto vytvořená vrstva je buď konečnou vrstvou, nebo může být použita jako podklad pro galvanické pokovování. Porovnání rovnoměrnosti tloušťky kovového povlaku při chemickém a galvanickém vyloučení je zobrazeno na obr. 2 [8].



obr. 2: Rovnoměrnost tloušťky kovového povlaku při chemickém a galvanickém vyloučení. [8]

Jako nosný substrát pro nanesení vodivé složky mohou být použity vlákna, příze či textilie různého druhu.

Chemické pokovení se provádí vyloučením kovu z roztoku. K pokovení mohou být použity kovy jako stříbro, nikl a měď atd.

1.2.1 Stříbro Ag

Stříbro má mnoho použití, a to zejména při využití v průmyslových výrobních procesech. Po celá staletí nachází uplatnění v různých oblastech. Specifické vlastnosti vyčleňují stříbro z ostatních kovů, základní vlastnosti jsou uvedeny v tab. 1.

tab. 1: Základní vlastnosti stříbra [9]

Hustota [g cm^{-3}]	10,5
Měrná elektrická vodivost [S m^{-1}]	$6,3 \cdot 10^7$
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	961,78 $^{\circ}\text{C}$
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	2162
Měrný elektrický odpor [$10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$]	15,87
Tepelná vodivost [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	429

Stříbro je známé již od starověku, zmínky můžeme najít i v Exodu a Genesis. Existují poznatky, že člověk byl schopen oddělit stříbro z olova už před více jak 3000 lety před Kristem. Čisté stříbro má největší vodivost ze všech kovů. Tu si zachovává i po galvanickém nanášení na substrát. Proto je galvanické stříbření součástí mnoha tištěných systémových obvodů. Existují záznamy o stříbření už z 19. století, které se uplatnilo při výrobě zrcadel. První patent o stříbření byl udělen roku 1840, to lze považovat za počátek galvanického pokovování. Využití stříbření je mnoho. Mezi ně řadíme nejen zrcadla, ale díky dekorativnímu účelu stříbra a odolnosti proti korozi při styku s potravinami se využívá i jako povlak na nádobí. Existuje také řada průmyslových použití. Stříbření může být provedeno buď galvanicky (elektrolyticky), nebo bezproudovou metodou (chemicky) [10].

Elektromagnetické stínění je jednou z možných aplikací stříbra, a to díky jeho vysoké vodivosti. Využívá se pro ochranu před elektromagnetickým zářením a případně před zneužitím dat. Postříbřená vodivá vlákna je možno využít pro spojení inteligentních technologií mikrosystémů s textilními strukturami. Stříbrná vlákna také působí proti nežádoucím bakteriím a plísním, což představuje pozitivní dopad, který se využívá ve zdravotnictví a veterinářství. Postříbřené materiály mohou být použity pro anti-mikrobiální úpravy vody. Kombinací stříbra, mědi, niklu a cínu se vytvoří silnější kovové vrstvy, které slouží pro odstínění. Měď je podobně jako stříbro antibakteriální a fungicidní [10].

Stříbro zabíjí stovku různých druhů bakterií, a byl po mnoho let používán v lékařské oblasti, vzhledem k jeho antibakteriálním účinkům. Textilie s obsahem stříbra se používají k léčbě popálenin a pacientů s otevřenými ranami, tím, že zabraňují růstu bakterií už v ráně. Stříbro může být také aplikováno na tkaniny jako antimikrobiální činidlo, ale vodivost tím klesá, protože procentuální hmotnostní podíl stříbra je obecně nižší než 3 %. Tkaniny jsou méně vodivé, protože neobsahují 100% povlak stříbra. Textilie s obsahem stříbra na syntetickém substrátu jsou komerčně dostupné a vhodné pro elektromagnetické stínění [11].

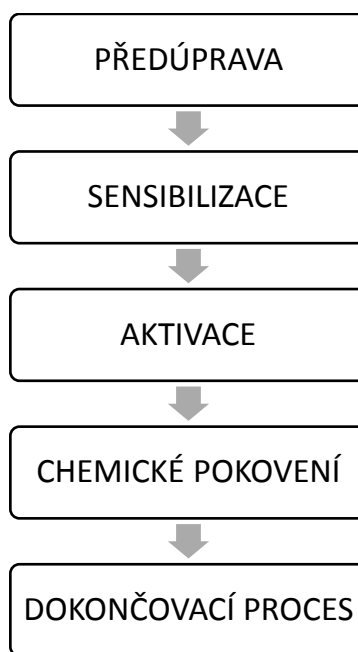
1.2.2 Chemické stříbření

Typický chemický pokovovací roztok používaný pro pokovování se skládá z dusičnanu stříbrného, redukčního činidla (nejčastěji se používá glukóza) a komplexního činidla včetně alkalických kovů, pufr a stabilizátor pro kontrolu a podporu autokatalytického

procesu. Používané aktivátory jsou chlorid cínatý, kyselina chlorovodíková, dusičnan stříbrný a hydroxid amonný a jako redukční činidlo glukóza [12].

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně

Aby se stříbro ukládalo na povrchu textilie, je nutné, aby byl povrch textilie aktivován. Aktivátorem jsou běžně roztoky chloridu cínatého. Aktivační energie katalytické cesty je nižší, než je homogenní reakce v roztoku. Metoda chemického stříbření pro textilní podklad pobíhá ve třech hlavních krocích tj.: aktivace, pokovovací proces a dokončovací proces. Na obr. 3 je uvedeno experimentální pokovovací schéma [13].



obr. 3: Kroky chemického stříbření [14].

Příklad složení lázně pro chemické stříbření podle experimentu Jiang [13].

- Předúprava – vzorek se ponechá v lázni 5% pracího prostředku. Následuje dvojitý oplach v destilované vodě.
- Sensibilizace – lázeň vodného roztoku 1 litru, který obsahuje 2-5 g chloridu cínatého (SnCl_2) a 2-5 ml kyseliny chlorovodíkové (HCl , 37 %) vyhřáté na 30°C po dobu 3 minut.
- Aktivace – oplach po sensibilizaci a následné ponoření do roztoku aktivátoru 1 litru, který obsahuje 0,5 g/litr chlorid palladnatý (PdCl_2) a 20 ml/litr kyseliny chlorovodíkové (HCl , 38%) ohřáté na 40°C po dobu 5 minut.

- Chemické pokovení – aby se zabránilo kontaminaci lázně, vzorek se opláchně v destilované vodě po dobu 5 minut. Vzorek textilie je do lázně ponořen na 10 minut. Složení lázně obsahuje na 500 ml vody:
 - roztok stříbra – 6 g dusičnanu stříbrného (AgNO_3), 4 g hydroxidu sodného (NaOH), několik kapek roztoku amonia (NH_4OH , 28 %),
 - redukční roztok – 1,3 g glukózy ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)

1.2.3 Nikl Ni

Chemický prvek nikl je stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov. Za normálních podmínek dobře odolává povětrnostním podmínkám. Základní vlastnosti niklu jsou uvedeny v tab. 2.

tab. 2: Základní vlastnosti niklu [9]

Hustota [g cm^{-3}]	8,908
Měrná elektrická vodivost [S m^{-1}]	$1,4 \cdot 10^7$
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1453
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	2913
Měrný elektrický odpor [$10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$]	69,3
Tepelná vodivost [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	91

1.2.4 Chemické niklování

Výhodou chemického niklování je snadnost jeho provádění i ve skromných podmínkách. Chemicky se jedná o autokatalytickou redukci niklových iontů na kov.

Základní důvody pro používání bezproudých niklovacích lázní:

- korozní odolnost
- odolnost proti otěru
- tvrdost
- kluzkost povrchu
- pájitelnost a lepitelnost povrchu
- uniformita vyloučeného povlaku bez ohledu na geometrii pokovované plochy
- nemagnetické vlastnosti niklových vrstev s vysokým obsahem fosforu

Bez proudá depozice Ni-P povlaků

Bez proudé neboli chemické ukládání niklu a fosforu na povrch nosného substrátu je oxidačně redukční reakce za přítomnosti fosforanu sodného jako redukovač. Během těchto reakcí dochází k vyredukování niklu na povrch substrátu. Redukce niklu je

doprovázena oxidací redukčního činidla. Na rozdíl od galvanických procesů, při chemickém niklování není potřebný elektrický proud k nanesení vrstvy. Výhodou tohoto procesu je rovnoměrná tloušťka pokovení i u tvarově složitých součástí, možnost dodatečného tepelného zpracování, které zvyšuje tvrdost vrstvy. V současné době se proto provádí v případech, kde se vyžaduje rovnoměrný povlak, vysoká tvrdost, otěruvzdornost a odolnost proti korozi. Pro niklování se v současné době nejvíce používají dva druhy chemického niklování. Povlak se středním obsahem fosforu, který má výborné mechanické vlastnosti a povlak s vysokým obsahem fosforu, který vykazuje vysokou korozní a chemickou odolností [15].

Chemické niklování lze tedy přizpůsobit specifickým požadavkům aplikací se správným výběrem procentuálního podílu v pokovené vrstvě. Všechny způsoby chemického niklování, lze aplikovat na různé substráty včetně kovů, slitin kovů, polovodičů, keramiky, skla a na nevodivé vrstvy s výslednou rovnoměrnou tloušťkou povlaku s komplexní geometrií [15].

Složení lázně pro chemické niklování

Chemické niklování je slitina z 88-99 % nikl a zbytek je z fosforu, bóru, nebo několika dalších možných prvků.

Pro chemické niklování se nejčastěji používají sloučeniny poskytující nikelnatý kationt, tj. síran nikelnatý, chlorid nikelnatý a octan nikelnatý. Nejznámější redukční činidla využívaná pro bezproudové nanášení niklu jsou fosforan sodný $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tetrahydridoboritan sodný $\text{Na}[\text{BH}_4]$, hydrazin N_2H_4 . Během chemické reakce dochází k redukcí nikelnatých kationtů. Chemická reakce je doprovázena vznikem a uvolňováním plynného vodíku. Někteří autoři [3] vědeckých publikací uvádí, že se jedná o autokatalytickou reakci. Komplexotvorná činidla mají tři funkce. Působí jako pufr (dlouhodobé udržení konstantní hodnoty pH), brání vysrážení nikelnatých solí, konstanta komplexity činidla, zabraňuje srážení, poměr stran musí být vyšší a snižují koncentraci volných nikelnatých kationtů v roztoku. Stabilizátory jsou látky, které zabraňují rozkladu niklovacích lázní. Použitý stabilizátor musí být slučitelný s danou niklovací lázní. Případnou nekompatibilitou by mohlo docházet k nežádoucím jevům, např.: nízká vylučovací rychlost. Důležitou roli v niklovací lázni hraje také jejich koncentrace. Ta by měla převyšovat hodnotu $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. S vyšším množstvím může dojít ke zpomalení nebo až k zastavení procesu [7].

Průběh předúpravy a složení pokovovací lázně

Niklovací proces by se dal rozdělit do pěti hlavních fází a to: předčištění, sensibilizace, aktivace, depozice niklovacího procesu a závěrečná úprava.

Předběžná úprava

Aby se usnadnilo pokovování na povrchu nosného substrátu, provádí se předběžná úprava. Proces předběžné úpravy se skládá z předčištění, sensibilizace a aktivace[15].

- **Předčištění** se provádí před operací chemického niklování. Přísady a přídavné látky mají velký vliv na účinnost lázně. Vzorky jsou předem vyčištěny v 2% neiontovém detergentu s pH 7 a teplotou 40°C po dobu 20 min. Destilovaná voda byla potom použita k oplachu předčištěných vzorků.
- **Senzibilizace** je proces úpravy nevodivých substrátů. Na povrch textilních vzorků působí směs z 5g/dm³ chloridu cínatého a 5 M/dm³ kyseliny chlorovodíkové. To vše je pomalu mícháno po dobu 10 minut při teplotě 25°C a 1 pH. Při sensibilizaci se absorbují cínaté ionty z cínatého roztoku.
- **Aktivace** se provádí úpravou senzibilizovaného vzorku tak, že vzorek je důkladně opláchnut v destilované vodě a pak je ponořen do aktivačního roztoku (chlorid palladia, kyselina chlorovodíková a kyselina boritá) s pH 2 a teplotou 25°C po dobu 5 minut, aby byla dosažena aktivace povrchu. Cíl je podobný jako u sensibilizace. Aktivovaný vzorek se poté opláchně v destilované vodě.
- **Depozice** neboli nanášení zahrnuje vylučování niklu redukčním činidlem. Složení lázně dle autora [15] je hydrát síranu, dihydrát disodné soli, chlorid amonný, hydroxid sodný a fosforan sodný. Jejich poměr však autor nezveřejnil.
- **Dokončovací proces** se provádí pro dosažení požadovaných vlastností na povrchu tkaniny. V tomto procesu byly poniklované vzorky vystaveny vodě o teplotě 150°C po 1 minutu. Všechny chemicky poniklované vzorky byly kondicionovány za standartního atmosférického tlaku při 65% ± 2 % relativní vlhkosti 21°C po dobu nejméně 24 hodin před dalším hodnocením [15].

1.2.5 **Měď Cu**

Měď je červený, měkký, tažný a houževnatý kov. Na vlhkém vzduchu se její povrch pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů typické zelené brvy.

Měď se používá pro svou výbornou elektrickou vodivost zejména jako dráty pro elektrické účely. Často se potahuje polymery (polyestery, polyamidy, aramidy) a přidává se (v relativně malém množství) do vlákenných struktur jako vodivá komponenta. Základní vlastnosti mědi jsou uvedeny v tab. 3[5].

tab. 3: Základní vlastnosti mědi [9]

Hustota [g cm^{-3}]	8,02
Měrná elektrická vodivost [S m^{-1}]	$6,07 \cdot 10^7$
Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]	1083
Teplota varu [$^{\circ}\text{C}$]	2567
Měrný elektrický odpor [$10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$]	0,0169
Tepelná vodivost [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]	401

Měď se chemickým způsobem vylučuje velice snadno. Pro mědění je možné použít mnoho druhů lázní. Jako příklad je uvedena lázeň tvořená roztokem: 1000 ml vody, 8 až 50 g síranu měďnatého, 8 až 50 g kyseliny sírové koncentrované. Pokovení se provede po dobrém očištění a odmaštění pouhým ponořením do uvedené lázně na několik sekund. Poměděné součásti se vyjmou, opláchnou se vodou a osuší. Jako druhá je uvedena lázeň tvořená dvěma roztoky. Roztok A obsahuje 115 g kyselého vlnanu draselného, 143 g uhličitanu sodného krystalického a 500 ml vody. Roztok B obsahuje 63 g síranu měďnatého a 500 ml vody. Oba roztoky (A i B) se rozpustí a smísí [14].

1.3 Průzkum trhu textilií založených na pokovení

V tab. 4 jsou zobrazeni hlavní výrobci, resp. distributoři pokovených textilních délkových útvarů (vláken, přízí). Z uvedené tabulky je zřejmé, že nejčastěji zastoupeným substrátem pro pokovení je s ohledem na materiálové složení polyamid. Naopak vodivé příze tvořené pokovenými polyesterovými vlákny jsou v menšině, a to i přes to, že je polyester v současnosti nejvíce rozšířeným vláknem na světě. Jedním z důvodů může být vysoká hydrofóbnost polyesteru, která zabraňuje vzniku pevné vazby mezi kovovou složkou a povrchu vlákna.

tab. 4: Seznam výrobců vodivých textilií

Výrobce Země původu Webové stránky	Typ – jméno, označení	Vlastnosti
Directed Vapor Technologies Itn'l USA www.directedvapor.com		pokov: měď, stříbro, nikl, hliník, zlato, hořčík, cín substrát: PEEK, Kevlar®, uhlíková vlákna
Microbond Canada www.microbonds.com		pokov: stříbro substrát: bavlna, nylon, umělé hedvábí, Kevlar®, Vectran®, PEEK®

Statex Produktions, Vertriebs GmbH Německo http://www.statex.biz/ Shieldex-USA http://www.shieldextrading.net/	SHIELDEX® SILVERELL®	pokov: stříbro substrát: polyamid
Swicofil AG Švýcarsko www.swicofil.com/tersuisse.html		pokov: stříbro, hliník, zlato bronz, chrom, měď, nerez, mosaz, titan substrát: PA, PET, PTT, PE, PP, aj.
Vesti Advanced Materials USA http://www.advancedmaterials.us/		pokov: hliník, stříbro, chrom, kobalt, měď, zlato, nikl, palladium, platina, titan aj. substrát: Zylon® (PBO), Kevlar®, PA, Teflon® aj.
3LTex Co., Čína www.3ltex.com		pokov: 100% stříbro, nerez ocel, stříbro, bavlna, nikl, měď substrát: bavlna, PET
Static Faction, LLC USA www.staticfaction.com	Tape, Caetus® Twiststat™ Thunderon®	pokov: měď substrát: PAN
Noble Biomaterials USA www.noblebiomaterials.com	X-Static® XI2® Ciruitex®	pokov: 99,99 % stříbro substrát: PA
Karl Grimm Německo www.karl-grimm.com	High-Flex with Kevlar® High-Flex with Vectran® High-Flex, Nr.:3981	pokov: stříbro, měď substrát: PA, Kevlar®, Vectran®
INNTEX Inovative Textiles Itálie www.intex.com		pokov: stříbro, 100% nerez, cín, ocel, měď substrát: PA
AJINELECTRON Korea www.ajinelectron.co.kr		pokov: 99,9% stříbro, měď, nikl, stříbro substrát: PA, PE

1.4 Volba substrátu pro provrstvování

Polyesterová vlákna (PL) jsou velice žádaná díky nízkým nákladům na výrobu v kombinaci s vynikající pevností a pružností. Sedmdesát procent z celkové produkce PL směřuje na výrobu vláken. Mezi tři největší výrobce polyesteru patří Hoechst, Dupont a Estman. Hlavní charakteristiky polyesterového vlákna jsou hydrofóbnost, vysoká pevnost, tvarová stálost, odolnost vůči většině chemikálií, pružnost a odolnost vůči oděru [16].

Vlastnosti PL vláken ovlivňuje vláknitá struktura. Ta je závislá na parametrech při procesu tvorby vláken, jako je rychlost zvlákňování, tažení, relaxace napětí a rychlost

stabilizace vlákna. Typické fyzikální a mechanické vlastnosti PL vláken jsou uvedeny v tab. 5[16].

Polyesterová vlákna mají dobrou odolnost vůči slabým minerálním kyselinám (i při teplotě varu), vůči silně koncentrovaným kyselinám za běžných teplot a malou odolnost vůči hydroxidovým činidlům. K částečnému rozkladu dochází v kontaktu s kyselinou sírovou. Polyester vykazuje vysokou odolnost proti oxidačním činidlům, jako jsou například textilní bělidla [16].

tab. 5: Fyzikální a mechanické vlastnosti PL vláken [16]

Pevnost [N/tex]	0,35 – 0,5
Tažnost [mm]	24 - 50
Elastické zotavení při 5% prodloužení [%]	88 - 93
Navlhavost [%]	0,4
Teplota tání [°C]	258 – 263

1.4.1 Modifikace PL





Syntetická vlákna jsou důležitou součástí textilního průmyslu, výroba polyesterových vláken převyšuje výrobu bavlněných vláken. Vzhledem k tomu je důležité vyvíjet výzkumnou činnost v oblasti zlepšení vlastností syntetických vláken. Jejich velkou nevýhodou je, že polyesterová vlákna neobsahují ve svém řetězci žádné hydrofilní skupiny, jejich sorpce vody je z tohoto důvodu velmi nízká. Hydrofobní materiál tak brání pronikání vody do pórů tkaniny. To má velký vliv na zpracovatelnost vláken. Povrch není snadno smáčen, čímž je omezeno použití barviv v dokončovacím procesu, tedy mohou vzniknout i problémy s povrstvováním kovy či polymery[17].

1.4.2 Zvýšení adheze PL

Nejčastěji a průmyslově nejvíce používaný způsob ošetření polyesterových hydrofilních vláken je alkalické ošetření pomocí **hydrolýzy**, čímž dojde k narušení polyesterových vazeb. Při hydrolýze se vazby mezi monomery rozbijí za pomoci hydroxylových iontů. Hydroxylová skupina se připojí k jednomu z monomerů a vodík k druhému. Nevýhodou je, že může dojít ke změně pevnosti vláken. Při ošetření je zapotřebí vysoký obsah hydroxidu sodného a vysoké provozní teploty [17].

Aby nedošlo ke změně objemových vlastností vláken a zároveň byla zvýšena hydrofilnost, používá se k modifikaci povrchu plasmatická úprava. Skupenství vody

v závislosti na teplotě je zobrazeno na obr. 4. Plasma je z fyzikálního pohledu plynný stav, ve kterém je kinetická energie atomů a molekul tak velká, že při jejich vzájemných srážkách dochází k ionizaci nárazem. Tento plasmatický stav je možno vyvolat zvýšením teploty nebo dodáním vyšší energie atomům molekulám, nebo elektronům při vysokém napětí [18].

Pevná látka	Kapalina	Plyn	Plazma
Příklad	Příklad	Příklad	Příklad
Led H_2O	Voda H_2O	Pára H_2O	Ionizovaný plyn $H^+ + H^+ + 2e^-$
Studený $T < 0\text{ }^\circ\text{C}$	Teplá $0\text{ }^\circ\text{C} < T < 100\text{ }^\circ\text{C}$	Horký $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$	$T > 10\ 000\text{ }^\circ\text{C}$
			
Molekuly jsou fixovány v mřížce	Molekuly se mohou volně pohybovat	Molekuly se mohou volně pohybovat, větší vzdálenosti	Ionty a elektrony se mohou nezávisle pohybovat, větší vzdálenosti

obr. 4: Skupenství vody [18]

Plasmatická úprava je suchý proces, který dokáže modifikovat polymery za účelem změny jejich povrchové energie, prodyšnosti, povrchové vodivosti a zvýšení adheze k jiným materiálům. Plasmatické ošetření povrchu se provádí, ze tří hlavních důvodů:

- ošetření povrchu (odstranění organických nečistot),
- zasít'ováním vazeb dojde k vzájemnému posílení vrchní povrchové vrstvy,
- vytvořením kovalentních vazeb dojde ke zvýšení adheze,
- hydrofilizace vrchní vrstvy,
- vznik nových chemických struktur.

Pro zlepšení adheze kovů na polymery se běžně používají plasmové výboje v různých plynech, jako např.: kyslík, dusík[19].

Vliv jednotlivých procesů modifikace závisí zejména na těchto podmínkách:

1. Doba modifikace, tj. doba působení plasmy na materiál
2. Energii a výkonu přístroje
3. Intenzita proudění a druh plynu
4. Elektrické napětí a frekvence výbojů
5. Teplota modifikovaného materiálu
6. Rozměry výbojové komory
7. Umístění modifikovaného výrobku v komoře
8. Druh a vlastnosti modifikovaného materiálu [19].

Zajímavou alternativou v úpravě povrchu syntetických vláken je použití **enzymů**. Příklady použitých enzymů jsou lipázy a kutinázy. U těchto enzymů bylo prokázáno zvýšení hydrofilnosti polyesteru hydrolyzou esterových vazeb [17].

1.4.3 Stanovení povrchové energie

Povrchová energie je veličina, která hraje důležitou roli pro zpracování textilních materiálů. V mnohých případech je nutné provést povrchovou úpravu, která zvýší hydrofilitu a sníží povrchovou energii. V důsledku složitosti měření povrchové energie pomocí přímých metod, bývají často použity metody nepřímé. Jednou z nich je měření kontaktního úhlu smáčení několika kapalinami a následný výpočet povrchové energie [20].

Úhel smáčení je jednou z mála měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka/kapalina/plyn. Může být stanoven přímými goniometrickým měřením nebo nepřímými, tenzometrickými metodami, popř. metodami založenými na geometrické analýze tvaru menisku. Je to úhel, který svírá tečna k povrchu kapky, vedená v bodě styku kapky s rozhraním.

Kontaktní úhel můžeme nepřímo vypočítat z měření pomocí metody dosedající kapky. Abychom mohli uskutečnit výpočet, měla by být kapka tak malá, aby její odchylka od kulovitěho tvaru byla zanedbatelná. Pro výšku kapky h platí:

$$h = R_r(1 - \cos\theta) \quad (12)$$

Poloměr v místě styku kapky r_b , je dán:

$$r_b = R_r \cdot \sin\theta \quad (13)$$

Poté můžeme tedy napsat:

$$\frac{h}{r_b} = \frac{1 - \cos\theta}{\sin\theta} = \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (14)$$

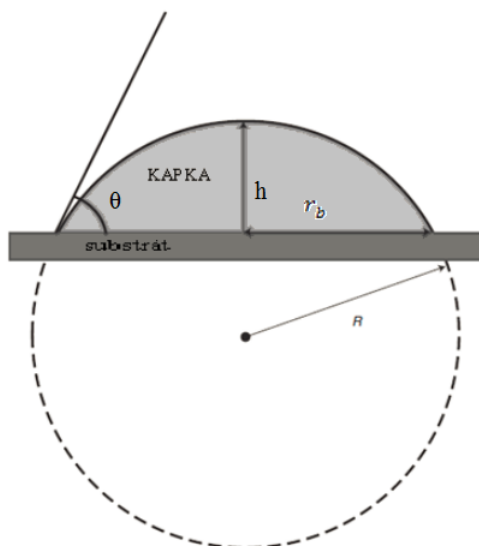
Jestliže změříme h a r_b , pak můžeme kontaktní úhel vypočítat pomocí uvedených rovnic. U velkých kapek může být hodnota h a r_b tak zkreslena gravitací, že není možno rovnice pro výpočet použít a je třeba daleko více složitějších výpočtů. Na druhé straně můžeme kontaktní úhel vypočítat, jestliže můžeme změřit objem kapky. V případě, kdy poloměr v místě styku kapky o známém objemu V , r_b změříme, pak θ můžeme vypočítat ze vztahu získaného pomocí trigonometrie [20].

$$\frac{r_b^3}{V} = \frac{3 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (15)$$

V případě měřitelnosti poloměru r_b i výšky kapky h je výhodnější použít vztah:

$$\frac{r_b^2 h}{V} = \frac{3(1+\cos\theta)}{\pi(2+3\cos\theta)} \quad (16)$$

Na obr. 5 je analýza profilu kapky, h je výška kapky, r_b je poloměr kapky na tuhém povrchu, R_r je poloměr celé kapky [20].



obr. 5: Analýza profilu kapky [20]

Rovnice (12), (13), (14), (15) vedou k závěru, že základem kapky je určitý kruh, to představuje hlavní zdroj chyb při využití této metody, jelikož je kapka vzhledem k různorodosti povrchu pevných látek zřídka kulovitěho tvaru [20].

Kapka kapaliny na povrchu pevné látky

Umístíme-li kapku kapaliny na povrch pevné látky, mohou nastat dva případy:

Je-li povrchová energie pevné látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie pevná látka-kapalina, $\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$. Jedná se o mezní situaci, kdy $\theta = 0$. Kapalina se po povrchu pevné látky rozestře do souvislé vrstvy, jak je zobrazeno na obr. 6.



obr. 6: Rozestírání [20]

Jestliže naopak platí $\gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný tvar, charakterizovaný tzv. **kontaktním úhlem smáčení**. Jedná se o úhel, který svírá tečná k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka kapalina v bodě linie smáčení. Vztah mezi úhlem smáčení θ a jednotlivými mezifázovými energiemi je dán Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta \quad (17)$$

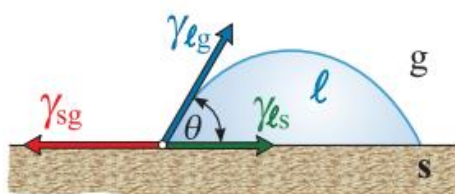
kde γ_{lg} a γ_{sg} jsou povrchové energie kapaliny, popř. tuhé látky, γ_{sl} je mezifázová energie tuhá látka – kapalina [20].

Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice plyne:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (18)$$

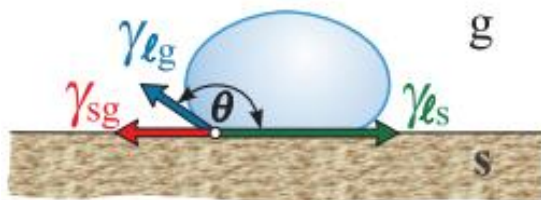
Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které tuhý povrch:

- a) smáčejí, tj. vytvářejí ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^\circ$ ($0 < \cos\theta < 1$), jak ukazuje obr. 7.



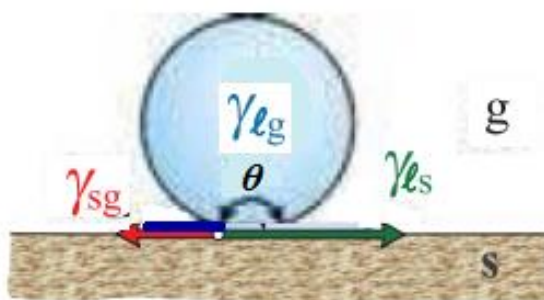
obr. 7: Dobré smáčení [20]

- b) nesmáčejí, tj. vytvářejí tupý úhel smáčení, $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ($0 > \cos\theta > -1$), jak ukazuje obr. 8. V tomto případě je $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$.



obr. 8: Špatné smáčení (nesmáčení) [20]

Mezním případem je situace, kdy $\theta = 180^\circ$, $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$ se nazývá dokonalé nesmáčení obr. 9[20].



obr. 9: Dokonalé nesmáčení [20]

2. Elektrické vlastnosti materiálů

Jestliže jsou látky umístěné v elektrickém poli, může dojít k těmto mezním jevům:

- a) Transportem elektricky nabitých částic vzniká elektrický proud doprovázený rozptylem energie, což je typické pro vodiče,
- b) vznik dipólů a indukovaných dipólů doprovázený akumulací energie, tento proces je vratný a typický pro izolátory (dielektrika).

Velikost elektrického odporu je dána materiálem, tvarem, i teplotou vodiče. Velikost odporu závisí přímo na délce vodiče, materiálu charakterizovaném měrným elektrickým odporem a je nepřímo úměrný na obsahu průřezu vodiče a na teplotě[2].

Na teplotě závisí odpor vodičů i polovodičů. Odpor vodičů se vzrůstající teplotou stoupá (kladný teplotní součinitel elektrického odporu), kdežto odpor polovodičů, uhlíku a některých speciálních slitin se vzrůstající teplotou klesá (záporný teplotní součinitel elektrického odporu). Elektrický odpor má vždy kladnou hodnotu. Dobré vodiče kladou malý odpor, špatné vodiče kladou velký odpor. Převrácená hodnota elektrického odporu je fyzikální veličina, která se nazývá elektrická vodivost [21].

Je-li vodič dostatečně ochlazován (tj. jeho teplotu je možné považovat za konstantní) zjistíme, že proud procházející vodičem je přímo úměrný napětí mezi jeho konci $I \approx U$. Tento poznatek objevil německý fyzik Georg Simon Ohm. Najehož počest se nazývá Ohmův zákon. V roce 1862 zveřejnil Ohm své poznatky v časopise Zeitschrift für Chemie und Physik [38].

2.1 Elektrický odpor vodiče R

Elektrický odpor vodiče R neboli rezistence, udává vztah mezi proudem I a napětím U mezi koncovými průřezy vodiče. Hlavní jednotkou elektrického odporu je ohm $[\Omega]$ definovaný Ohmovým zákonem [2].

$$R = \frac{U}{I}, \quad (1)$$

kde R je rezistence vodiče $[\Omega]$, I je elektrický proud $[A]$, U je elektrické napětí $[V]$. Pro rezistanci R drátu či vlákna (kruhového průřezu) délky l platí [2].

$$R = \frac{l \cdot \rho}{A} = \frac{4 \cdot l \cdot \rho}{\pi \cdot d^2} \quad (2)$$

kde l je délka vodiče $[m]$, ρ je měrný elektrický odpor $[\Omega \cdot m]$, A je plocha průřezu vodiče $[m^2]$, d je jmenovitý průřez vodiče $[m]$.

2.2 Rezistivita délkových textilií ρ

Rezistivita vodiče neboli měrný specifický odpor je veličina vyjadřující odpor délkové textilie jednotkové délky a jednotkového obsahu průřezu vůči průchodu elektrického proudu. Měrný odpor (rezistivita) ρ je materiálová konstanta charakterizující elektrickou vodivost látky, pro kterou platí [22]:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot R}{4 \cdot l} \quad (3)$$

Rezistivita je převrácenou hodnotou konduktivity (měrné vodivosti) a vyjadřuje se v ohmmetrech [$\Omega \cdot m$].

Stejně tak jako u mechanických vlastností délkových textilních materiálů je vhodnější založit definici konstanty charakterizující elektrickou vodivost textilního lineárního útvaru na hmotnosti vztažené na jednotku délky než na ploše průřezu [2].

Rezistivita stříbra se pohybuje kolem $0,0163 \text{ Ohm} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, mědi je $0,0178 \text{ Ohm} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ a zlata $0,0235 \text{ Ohm} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ [22].

2.3 Elektrická vodivost γ

Elektrická vodivost γ vyjádřená v [Siemens/metr S/m], neboli měrná vodivost je míra schopnosti materiálu vést elektrický proud. Látka, která je dobrým vodičem, má vysokou hodnotu konduktivity, špatně vodící látky mají nízkou hodnotu konduktivity. Konduktivita závisí na teplotě (viz též teplotní součinitel elektrického odporu), zejména u polovodičů je tato závislost velmi významná. Vodivost je tedy reciprokou (inverzní) hodnotou specifického odporu:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Podle elektrického měrného odporu se látky dělí na: vodiče ($\gamma = 10^{-8} - 10^{-2} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$), polovodiče ($\gamma = 10^{-2} - 10^0 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$), nevodiče ($\gamma = 10^0 - 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) [3].

Klasická syntetická vlákna mají elektrický odpor ($\gamma = 10^{12} - 10^{14} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$), antistatická vlákna mají měrný elektrický odpor ($\gamma = 10^6 - 10^{10} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$). Elektricky vodivá vlákna mají měrný elektrický odpor kolem ($\gamma = 10^{-5} \text{ } \Omega \cdot \text{m}$) nebo nižší [3].

Charakteristikou izolantů a polovodičů je, že jejich vodivost s rostoucí teplotou roste, zatímco elektrická vodivost kovových materiálů se vrůstající teplotou klesá. Elektrickou vodivost pozitivně ovlivňuje také přítomnost vlhkosti. Co se týče hydrofilních vláken, je elektrická vodivost silně závislá na obsahu vlhkosti. Pro hydrofilní polymery postačuje 1 % obsah vlhkosti, aby jejich vodivost vzrostla o 8 – 10 řádů. Jak je patrné z tab. 6, textilní materiály vykazují oproti kovům vysoký měrný odpor ρ [3].

tab. 6: : Měrný elektrický odpor ρ [$\Omega.m$] při 65 % relativní vlhkosti a 20°C [3].

Vlákno	CO	WO	CV	SE	PA6	PA6.6	PC	PL	PP
$\ln(\rho)$	5,6	7,3	5,8	8,7	13	11	14	17	12,5

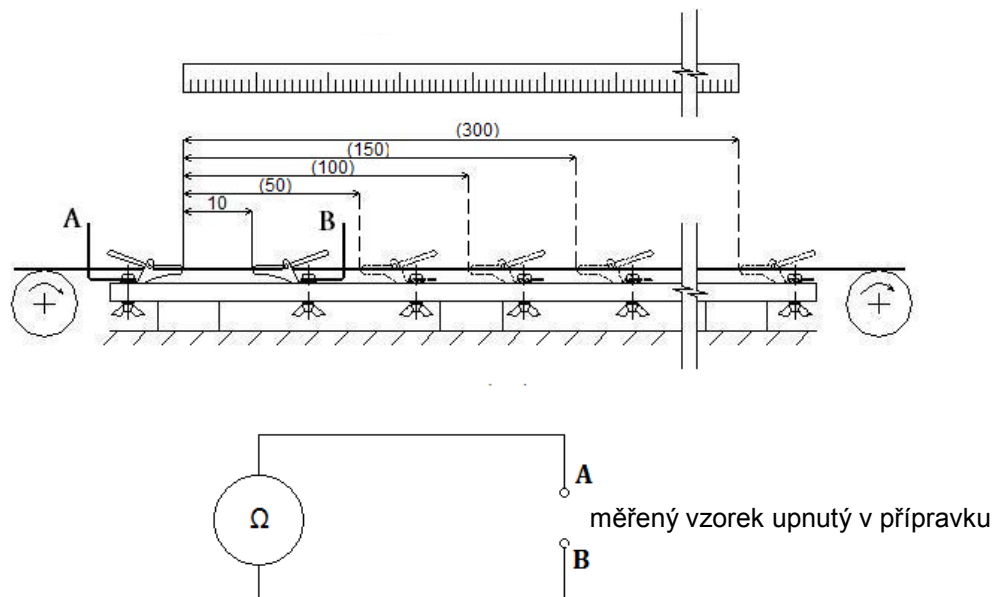
2.4 Hodnocení elektrického odporu délkových textilních útvarů

Znalost elektrických vlastností textilního materiálu např. ve formě vlákna či příze prostřednictvím měření elektrického odporu je velmi důležitá, to zejména pro využití za účelem předpovědi elektrické vodivosti celého systému „vlákno - příze – textilie“ a následného návrhu pro konkrétní aplikaci [22].

Elektrické vlastnosti materiálu se nejčastěji hodnotí podle měrného odporu. Pro délkové textilní útvary (vlákna, příze) je vhodnější založit definici na upínací délce (dévková rezistivita), resp. i na jemnosti příze (hmotnostní rezistivita). Pro vyjádření veličin je nutná znalost velikosti elektrického odporu na definovaném úseku délkového útvaru, kterou je možno zjistit experimentálně [22].

Pro měření elektrického odporu délkových textilních útvarů se nejčastěji používá dvou vodičová metoda, která je zobrazena na obr. 10. Zařízení pro měření elektrického odporu délkových textilií se skládá z nosné eklekticky nevodivé podložky a dvou elektrod ve tvaru svorek. Jedna z elektrod je pevná, druhá je posuvná na stupnici od 10 do 300 mm s krokem 50 mm. Měřený materiál se upne do elektrodového systému pomocí kovových svorek. Pomocí postupné změny upínací délky vzorku se poměří závislost elektrického odporu na délce útvaru. Problém vytváří kontaktní odpor na rozhraní měřeného materiálu a kovové svorky. Pokud je to možné, je materiál svorek volen tak, aby hodnota elektrického odporu přechodových kontaktů byla zanedbatelná vůči měřenému materiálu [2].

Měření elektrického odporu se provádí při normalizovaných klimatických podmínkách, především je kladný důraz na teplotu a vlhkost vzduchu (40 ± 2 % nebo 65 ± 2 %) [2].



obr. 10: Schematický náčrt přípravku pro měření elektrického odporu délkových textilií [2].

2.4.1 Stanovení délkový odpor R_L

Délkový odpor lineárních textilních útvarů R_L je poměr rezistence mezi konci délkového útvaru a jeho délky. Platí [2]:

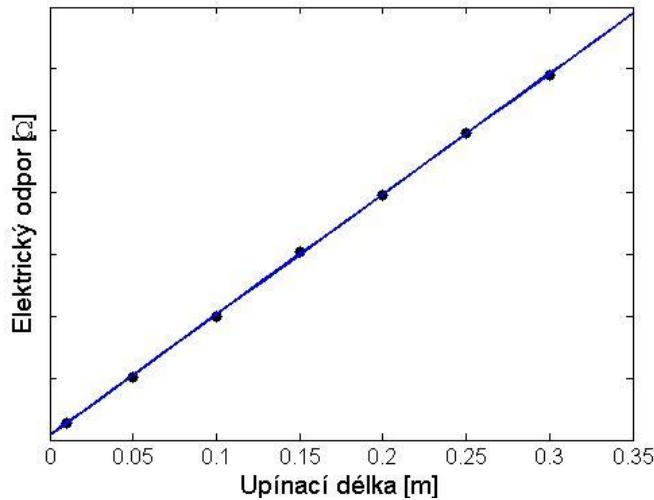
$$R_L = \frac{R}{l}, \quad (6)$$

kde R je elektrický odpor délkové textilie [Ω], l je délka vodiče [m]. Hlavní jednotkou je [Ω/m] [2].

Jak je patrné ze vztahu (6), závislost na délce je lineární. Směrnice této přímky představuje délkový odpor R_L a průsečík se svislou osou udává kontaktní odpor R_K :

$$R = R_L \cdot l + \Delta R_K, \quad (7)$$

Na obr. 11, je zobrazena závislost elektrického odporu na upínací délce vzorku. Velký vliv zde má kontaktní odpor ΔR je označován jako poměr rozdílu elektrického potenciálu (napětí) dotýkající se plochami k intenzitě proudu, který kontakty prochází. Je závislý na materiálu kontaktů, působícím tlaku, nerovnosti ploch kontaktů, čistotě kontaktů (oxidace atmosféry), atd. [2].



obr. 11: Závislost elektrického odporu na upínací délce vzorku [2]

2.4.2 Stanovení hmotnostní rezistivity R_S

Hmotnostní rezistivita R_S neboli hmotnostní specifický odpor je veličina vyjadřující elektrický odpor mezi konci vzorku 1 m dlouhého o hmotnosti 1 kg. Hlavní jednotkou je $[\Omega \cdot \text{kg}/\text{m}^2]$. Vztah mezi hmotnostní rezistivitou a rezistivitou je následující[2]:

$$R_S = \rho \cdot d \quad (8)$$

kde d je měrná hmotnost materiálu $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

V praxi je výhodnější vyjádřit hmotnostní rezistivitu R_S v $[\Omega \cdot \text{g}/\text{cm}^2]$. Při použití těchto jednotek je elektrický odpor R jakéhokoli vzorku vyjádřen následujícím vztahem [2]:

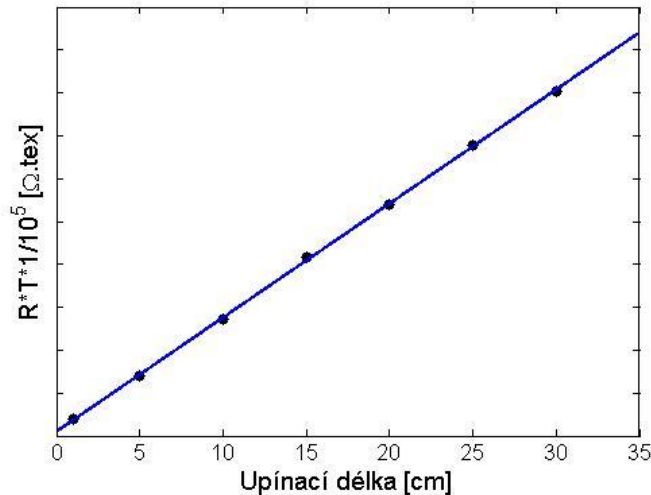
$$R_S = \frac{R \cdot N \cdot T}{L} \cdot 10^{-5}, \quad (9)$$

kde L je vzdálenost mezi konci vzorku $[\text{cm}]$, N je počet konců vlákna nebo příze a T je jemnost příze nebo vlákna $[\text{tex}]$.

Jak je zřejmé ze vztahu (9), závislost naměřené rezistence na upínací délce je lineární. Po vynesení závislosti součinu elektrického odporu a konstant vodiče na délce lineárního útvaru v $[\text{cm}]$ je možno ze směrnice přímky odečíst hmotnostní rezistivitu R_S . Úsek, který závislost vytíná na ose souřadnic, vymezuje kontaktní odpor. Závislost rezistence na upínací délce lze popsat pomocí rovnice:

$$y = R_S \cdot x + \Delta R, \quad (10)$$

obr. 12 ukazuje závislost součinu elektrického odporu, počet konců příze, jemnost příze a konstanty na upínací délce [2].



obr. 12: Závislost součinu elektrického odporu, počtů konců přize, jemnosti přize a konstanty na upínací délce [2].

Hmotnostní rezistivitu R_S je také možno vyjádřit pomocí délkové rezistivity R_L [Ωm]. Po dosazení vztahu (6) do vztahu (9) platí:

$$R_S = R_L \cdot N \cdot T \cdot 10^{-7}. \quad (11)$$

2.5 Kontaktní odpor

Odpor, který vzniká za rozhraní kovové svorky a měřeného materiálu se nazývá kontaktní. Způsobuje při hodnocení elektrického odporu chybu měření. Při styku kontaktu prochází elektrický proud z jedné části kontaktu do druhé. Protože oba materiály nejsou zcela hladké, styk neprobíhá po celé ploše kontaktu, ale jen v několika malých ploškách. Tím je přechod proudu omezen a projevuje se jako přechodový odpor kontaktu neboli kontaktní odpor. Velikost přechodového odporu závisí na kvalitě povrchu styčných ploch kontaktů a na síle, kterou jsou kontakty vzájemně přitlačovány (čím větší síla, tím větší jsou vodivé spojné plošky a tím i menší kontaktní odpor), dále závisí na vodivosti povrchu styčných ploch, protože na povrchu kovů vzniká vrstva oxidu, která může být polovodivá až nevodivá [41].

Kontaktní odpor vzniká v místě styku měřeného vzorku a přípojek elektrického obvodu a je dán poměrem rozdílu potenciálů dotýkajících se ploch a intenzity proudu protékajícím kontaktem. Z důvodu požadavku na přesnost měření nelze tuto hodnotu odporu zanedbat a to z několika příčin:

- plochy kontaktního odporu závisí na nerovnostech dotykových ploch. Plochy kontaktu nebývají vždy hladké, to toho důvodu se nedotýkají ve všech bodech,

- plochy kontaktního odporu nebývají ideálně čisté, mnohdy jsou pokryty vrstvou kyslíčnicku, jehož vodivost je nepatrná,
- kontaktní odpor je také velice závislý na tlaku.

Důsledkem je vnik chyb, tím je snižována přesnost jednotlivých měření a reprodukovatelnost měření. Z toho důvodu je nutné kontaktní odpor z měření vyloučit [41].

Eliminace kontaktního odporů je řešena v práci [6]. Je zde popsána metodika měření při niž je dosažena eliminace kontaktního odporu při hodnocení délkových textilních útvarů z hlediska jejich elektrické vodivosti. Každý měřený úsek příze je zatížen chybou, kterou způsobují dva kontaktní odpory v místě upnutí vzorku v elektrodovém systému.

3. Současný stav v oblasti pokovení textilií

Jak je zřejmé z kapitoly 1.3, komerčně jsou v současné době dostupná vlákna a nitě různého materiálového složení po vrstvená různými kovy. Ve většině případů však tvoří substrát polyamid a povrchové elektrické vodivosti je docíleno nejčastěji aplikací stříbra v různé formě. Z toho lze usoudit, že polyamid je využívám z důvodu snadného zpracování a stříbro z důvodu přirozených vlastností stříbra jako je vysoká vodivost, zdravotní nezávadnost, antibakteriální a léčivý účinek aj.

V odborných člancích je k nalezení velké množství inovovanými postupů pro chemické nanášení různých kovů na textilní substráty různé struktury a různého materiálového složení s cílem zvýšit kompatibilitu substrát – vodivá vrstva, zvýšit elektrickou vodivost a přitom zachovat, popř. zlepšit mechanické vlastnosti substrátu. Publikováno bylo také testování základních vlastností spolu s možnostmi aplikací vodivých vláken, nití či textilií. Shrnutí poznatků publikovaných na toto téma v odborných člancích bude popsáno v následujících odstavcích. Protože se experimentální část zabývá zejména pokovováním polyesterového textilního substrátu stříbrem a mědí, bude zvýšená pozornost věnována této problematice.

Začleňováním kovových nebo pokovených vláken do struktury délkové textilie, nebo plošného útvaru lze dosáhnout vysoké elektrické vodivosti. Elektrická vodivost může být zajištěna pomocí bezproudového nanášení stříbra na polyesterová vlákna [23]. Tato technika se ukázala jako vhodná pro rovnoměrné usazení stříbrné vrstvy na povrch polyesterové nitě. Získané vzorky byly prozkoumány rastrovacím mikroskopem, který ukázal, že částice stříbra byly dobře rozptýleny na polyesterová vlákna. Dále na základě rentgenové difrakce byla struktura nanesené vrstvy stříbra charakteristicky polykrystalická a měla krychlovou strukturu.

Bezproudovým stříbřením polyesteru se zabývala i další studie [24], v ní je popsán přesný chemický postup stříbření. Nanášení stříbra je rozděleno do čtyř etap, z nichž jednotlivé etapy se skládají z předčištění, senzibilace, nanášení stříbra a zpracování. Chemické stříbření pozitivně ovlivňuje vzhled nití. Přináší funkční vlastnosti, jako je elektrická vodivost a ochrana proti UV záření. Výsledky experimentu ukázaly, že optimální koncentrace hydroxidu amonného (NH_4OH), dusičnanu stříbrného (AgNO_3), hydroxidu sodného (NaOH) a vhodná teplota (25°C) přináší nejlepší neelektrický způsob stříbření pro polyesterové tkaniny.

Stříbření má velký potenciál při využití jak pro technické účely, tak pro dekorativní účely. Chemické stříbření je autokatalytická metoda nánosu vodivé vrstvy na textilii, která lze využít při konvekční výrobě. Jinag [25] se svým týmem zkoumal vlastnosti dvou tkanin, na které byla nanese vrstva stříbra. Nosné substráty zvolené pro tento experiment byly tkaniny ze 100% polyesteru a 100% bavlny. Pokovovací roztok byl složen s dusičnanu stříbrného, redukčního a komplexního činidla, pufru a stabilizátoru pro kontrolu a podporu autokatalytického procesu. K aktivaci byl použit chlorid cínatý, kyselina chlorovodíková, chlorid sodný, roztok amonia a glukóza. Pokovené tkaniny byly pro zjištění povrchových vlastností prozkoumány pomocí SEM. Pokovená vrstva se skládala z velkého množství částic, které byly rovnoměrně rozloženy na povrchu vláken. Experimentální výsledky potvrdily, že tkaniny pokovené vrstvou stříbra vykazují, v porovnání s nepokovenými, lepší antistatické, antibakteriální vlastnosti a lepší UV ochranu. Výsledkem experimentální studie je, že chemické stříbření vytváří funkční tkaniny se zajímavými designovými prvky.

Vodivost textilií může být zvýšena i pomocí nanovrstvy stříbra [26], a to povrchovou funkcionalizací polyesterových vláken. Stříbrná folie je na textilii nanese magnetronovým napašováním. Tento suchý způsob nánosu vrstvy stříbra není v porovnání s ostatními konvenčními způsoby (chemické pokovení, galvanické pokovení, vakuové napašování, aj.) ekologicky náročný na produkci odpadních vod. Folie tvořena nanovrstvou velmi čistého stříbra (99,99 %), byla nanese na textilii pomocí magnetonového rozprašovacího systému. Ze snímků z elektronového mikroskopu je patrné, že vrstva stříbra je rovnoměrně rozložena a částice stříbra jsou kompaktní po celé délce polyesterového vlákna. Po nanese stříbrné nanofolie se změnil povrch polyesterové textilie z hydrofilní na hydrofobní. Postříbřená textilie by tak mohla sloužit ke stínění proti UV záření s hydrofilním povlakem. Nevýhodou je, že napašovaná vrstva je pouze z jedné strany a vykazuje relativně nízkou adhezi k substrátu.

Ve studii od Ashayer-Soltani[27] byla popsána technologie umožňující vznik nanostříbrného povlaku, který ulpí na všech vláknech bavlněné textilie. Ačkoliv má bavlna volné hydroxylové skupiny, které jsou nejspíše vazebními místy pro pokovení, byla tkanina ještě narušena roztokem hydroxidu sodného. Tato předúprava má za následek lepší upevnění polymerního řetězce k vláknům, což zvyšuje následnou adsorpci nanostříbra. Výsledná bavlněná tkanina byla úplně pokryta nanostrukturou stříbra s dobrou přilnavostí nanočástic na vlákno. Díky tomu je tkanina elektricky

vodivá, flexibilní s dobrou přilnavostí a vysokou splývavostí. Rovnoměrně rozložené nanočástice stříbra jsou jedním z hlavních výhod této metody.

Dalším kov, který se používá při bezproudovém pokovení je nikl. Experiment Lirxian Lu [28] byl zaměřen na zvýšení adheze niklu na povrch textilie bez přídavku paladia, které výrazně zvyšuje celkovou cenu. Jako nosný substrát byla použita polyesterová tkanina. Velmi drahé paladnaté soli byly procesu pokovení nahrazenyaminofunkcionalizovanými silany. Důsledkem bylo značné zlevnění procesu při zachování vodivosti textilie. V dalším experimentu [29] bylo zkoušeno nanášení vrstvy niklu na polyesterovou textilií při vyšší koncentraci chloridu paladia a niklu. Výsledný vzorek vykazuje oproti běžnému postupu vyšší účinnost elektromagnetického stínění.

Velmi častý a efektivní způsob je pokovení textilií pomocí mědi. Bezproudovým způsobem byla nanese na vrstva mědi na PET tkaniny s použitím fosforanu jako redukčního činidla [30]. Cílem experimentu bylo prozkoumat účinky a rychlost nanášení, strukturu a vlastnosti nanesené vrstvy, např.: krystalickou strukturu, povrchovou morfologii a elektrický odpor. Mědicí lázeň obsahovala 0,032 M síranu měďnatého, 0,0019 M až 0,0076 M citrátu sodného, 0,493 M kyseliny borité a 0 – 6 ppm $K_4Fe(CN)_6$. Přidáním $K_4Fe(CN)_6$ došlo k výraznému snížení povrchového odporu textilie i při částečném snížení obsahu niklu. Další možností bezproudového nanášení mědi je na para-aramidové příze [31]. V této studii jsou prezentovány výsledky experimentu, který byl zaměřen na zhodnocení vlastností para-aramidové příze s měděnou vrstvou na povrchu. Byla zkoumána vodivost příze před a po praní. Po každém praní elektrická vodivost lineárně klesala, ale i po 25 cyklech praní vykazovala vysokou vodivost.

Ve studii [32] byla zkoumána účinnost nahrazení konvenční sensibilizace a aktivátoru chloridu paladnatého při bezproudovém mědění polyesterových tkanin. Aktivátorem byl dusičnan stříbrný. $AgNO_3$ je oproti $PdCl_2$ značně levnější. Charakteristika povrchu poměděné vrstvy byla podobně studována prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie, rentgenové disperzní spektroskopie, rentgenové difrakce, X-ray fotoelektronové spektroskopie a byla měřena účinnost elektromagnetického stínění. Výsledky ukázaly, že nanesená měděná vrstva, která byla aktivována pomocí $AgNO_3$ vykazuje hustou a rovnoměrnou kovovou vrstvou na povrchu tkaniny. Film se skládá z částic mědi krystalické struktury ve tvaru jehliček. Lze shrnout, že $AgNO_3$ je cenově výhodná náhrada za konvenční aktivátor $PdCl_2$ při bezproudovém mědění.

Ve studii [40] byly popsány dvě metody mědění substrátu. Jako příklad je uvedena dvoustupňová aktivace (pomocí Sn-Ag a Sn-Pd). V této studii se stříbro využívá jako katalytický prvek. Výsledkem experimentu je, že při 2stupňové aktivaci Sn-Ag jsou částice Ag rovnoměrně rozloženy, což vede ke snížení elektrického odporu.

Mědění se používá i při pokovení jiných povrchů, např. epoxidových pryskyřic [33].

C Experimentální část

Experimentální část diplomové práce je možno rozdělit na tři hlavní celky. První celek se zabývá průzkumem komerčně dostupných elektricky vodivých délkových útvarů založených na po vrstvování kovy, a to zejména s ohledem na jejich strukturu a výši elektrické vodivosti. Tato část byla do práce začleněna zejména pro seznámení se s cílovou výši elektrické vodivosti, která bude žádoucí při experimentální přípravě elektricky vodivých vzorků s využitím nových substrátů a metodik.

Druhý celek práce se zabývá experimentálním pokovováním délkových textilních struktur a to s využitím polyesterového a viskóзовého substrátu a stříbra jako aktivního prvku.

Třetí celek práce využívá jako substrát velmi tenkou porézní polyesterovou netkanou textilií a pro pokov je zvolena měď. Prostudován je vliv přípravy materiálu a různá nastavení samotného experimentu na výslednou funkčnost materiálu.

Dále jsou v této kapitole popsány použité měřicí přístroje, metodiky pokovování a postupy hodnocení vytvořených vzorků. Hodnoceny jsou zejména elektrické vlastnosti, dále mechanické vlastnosti a struktura textilních vzorků.

4. Podmínky měření

Následující podkapitoly stručně shrnují průběh odběru vzorků, klimatické podmínky při měření a popis zařízení, které bylo využito v experimentu.

4.1 Odběr a příprava vzorků

Nosné substráty (vzorky) byly nejprve před experimentem vyprány a usušeny. Odběr vzorků proveden podle ČSN EN 12751 (800070). Podle této normy bylo nutné připravené vzorky předsušit 2 h při teplotě ($60 \pm 5^\circ\text{C}$) a poté byly klimatizovány 24 hodin v klimatických podmínkách.

Aby nedošlo k nezčištění, bylo s vzorky manipulováno pomocí pinzety a rukavic aby nedošlo k znečištění při styku s pokožkou.

4.2 Podmínky při experimentu

Měření elektrického odporu bylo provedeno při těchto klimatických podmínkách (ČSN 80 0059):

$$\text{Teplota vzduchu} \quad t = (20 \pm 2^\circ\text{C})$$

<i>Relativní vlhkost vzduchu</i>	$\varphi_1=(20 \pm 3 \%)$ nebo $\varphi_2=(65 \pm 2\%)$
<i>Testovací napětí:</i>	10 V pro hodnoty elektrického odporu do $10^5 \Omega$ 100 V pro vyšší resistance (ČSN EN 61340-5-2)

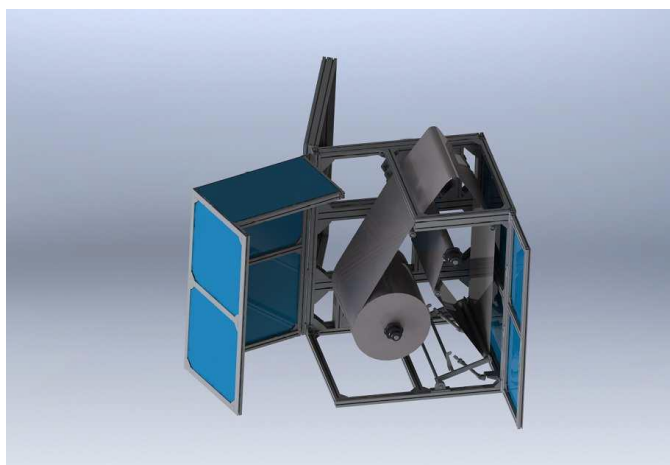
5. Použité metody

V experimentální části bylo použito několik přístrojů a různých měřících metod.

5.1 Plasmatická úprava

K modifikaci textilie byla použita *Atmosférická vysokofrekvenční plasma*. Toto zřízení se skládá z frekvenčního generátoru HV-X10 firmy Tantec, vysokonapěťového transformátoru firmy Tantec, soustavy DBD elektrod a navíjecího zařízení viz obr. 13. Navíjecí zařízení se skládá ze základního rámu z duralových profilů, navíjecí a odvíjecí hřídele, převáděcích válců, ochranného krytu, pneumatických prvků a rozvaděče. Zařízení má rozměry 1550 mm/1070 mm/1900 mm. Rychlost převíjení je 0,5 – 10 m/min. Napínací síla je 25 – 120 N. Zařízení Tantec pracuje v oblasti 2 - 20kV, 400-800W [34].

Plasmová úprava studované textilie byla provedena při nastavení 400W a 800W a při rychlosti pohybu odtahu 1m/min.



obr. 13: Atmosférická koronová úprava tkaniny [37]

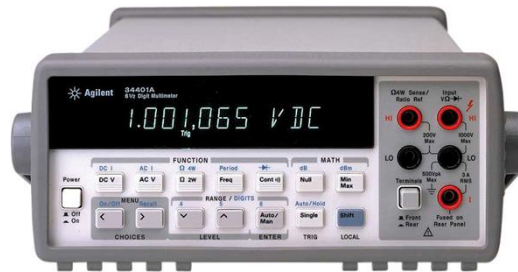
5.2 Měření elektrické vodivosti

Při hodnocení elektrických vlastností vzorků byla použita tato měřící zařízení.

Stolní multimetr Agilent

Přístroj 34401A, zobrazen na obr. 14 je číslicový multimetr umožňující měření stejnosměrného a střídavého napětí a proudu, odporu dvou vodičovou i čtyřvodičovou

metodou, měření periody a frekvence. Dále je možno kontrolovat polaritu a funkci PN přechodů a zjišťovat vodivá spojení v obvodech s indikací akustickým signálem. Přístroj je vybaven displejem s rozlišením 6 ½ digitů, měřicí rozsah je nastavován automaticky nebo manuálně. Přístroj dokáže měřit elektrický odpor (až 10E+10), dále proud a napětí. [35].



obr. 14: Solní multimetr – Agilent [35]

Megaohmmetr Agilent 4339B

Přístroj zobrazený na obr. 15 je velice citlivý pro měření napětí, proudu, náboje a odporu (povrchového a vnitřního). Společně s elektrodovým systémem tvoří zařízení pro měření vnitřního odporu v rozmezí hodnot od 1E+13 do 1,6 E+14 Ω [36].



obr. 15: Megaohmmetr Agilent 4339B [36]

Přípravek pro měření elektrického odporu délkových textilií a plošných textilií ve tvaru pásků

Pro hodnocení závislosti elektrického odporu na upínací délce lineárního textilního útvaru (vlákno, nit) byla použita dvou vodičová metoda sestávající z nevodivé nosné podložky a dvou kovových elektrod ve tvaru svorek (jedna pevná, druhá posuvná od 10 – 300 mm). Více informací o této metodice je k nalezení v kapitole 2.4.

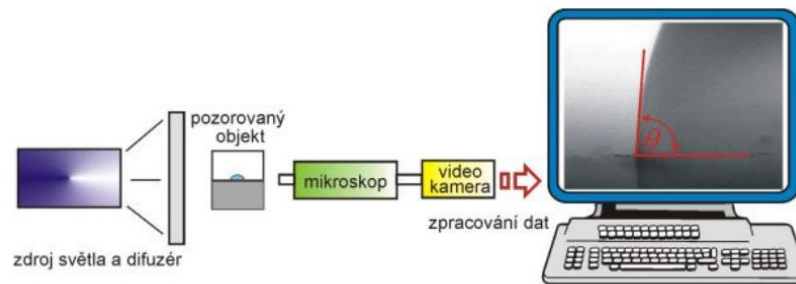
5.3 Měření povrchového napětí

Přístroj Surface Energy Evaluation System zobrazený na obr. 16 je určen pro poměrně rychlé měření statistického kontaktního úhlu. Tento přístroj disponuje CCD kamerou pro záznam tvaru kapky a software pro vyhodnocení. Profily kapek je možno exportovat ve formě obrázků [37].



obr. 16: Příklad přístroje Surface Energy Evaluation System [37].

Vyhodnocení měření proběhlo pomocí videokamery, mikroskopu a PC (obr. 17).



obr. 17: Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení [37]

6. Elektrická vodivost komerčně dostupných délkových útvarů

Na počátku řešení experimentu bylo obesláno několik firem zabývajících se výrobou elektricky vodivých textilií s požadavkem o zaslání jejich vzorků. Z několika desítek oslovených firem dodaly dvě firmy své vzorky nití, a to společnost Karl Grimm a Noble Biomateriáls. Zasláné vzorky byly zkoumány z hlediska elektrické vodivosti a struktury.

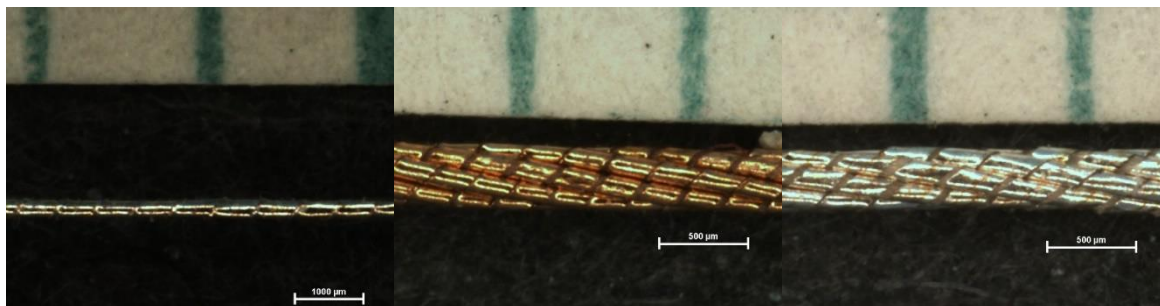
6.1 Popis výrobců vodivých nití

Karl Grimm je německá firma s dlouholetou historií výroby pokovených nití pro technické a dekorativní účely.

Firma **Noble Biomaterials** je ze Spojených států amerických z Pensylvánie. Společnost využívá více než 125 let zkušeností z oblasti vývoje a výroby pokovování textilií. Hlavní pokovovací složkou je 99,9% čisté stříbro. Spojuje moderní elektronické technologie do textilních materiálů. IT specialisté se soustředí na inovace smart textilií, které umožní nové a lepší vlastnosti výrobků. Jedním z možných užití vodivých textilií je integrace do sportovních oděvů čímž doje k zabránění zápachu, inhibici bakterií a zvýšení výkonu sportovců.

6.2 Struktura vodivých nití

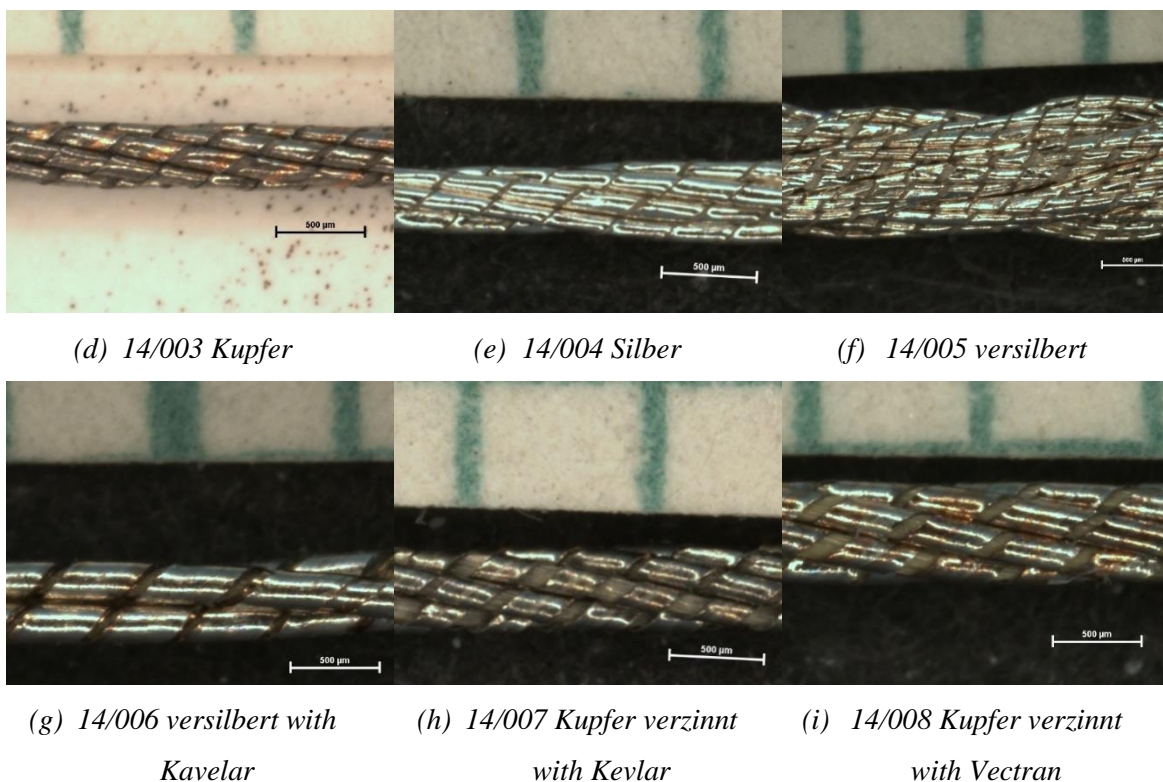
Vodivost nití společnosti **Karl Grimm** je zajištěna obtáčením vodivé vrstvy (mědi a stříbra) na nosný substrát (polyamid, Kevlar[®], Vectran[®]). Jedná se to tzv. leonskou nit, která se používá k dekorativním účelům, jako kytarové struny a díky své vysoké elektrické vodivosti pro technické účely. Z důvodu využití pro technické účely, jsou jako nosný substrát využity vysoce pevnostní vlákna jako Kevlar[®] a Vectran[®]. Na obr. 18 jsou mikroskopické snímky nití. V tab. 7 jsou uvedeny základní vlastnosti různých typů nití dodaných výrobcem Karl Grimm.



(a) 14/000 Versilbert

(b) 14/001 Kupfer blank

(c) 14/002 Versilbert



obr. 18: Mikroskopické snímky nití – Karl Grimm

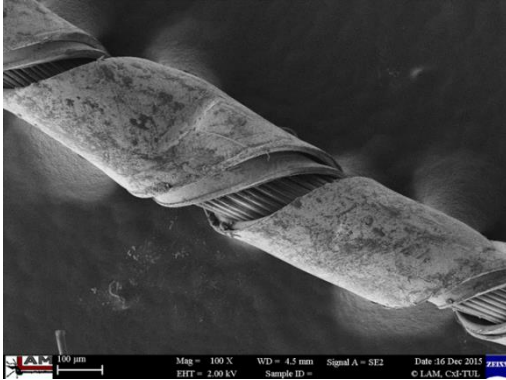
Firma **Noble Biomaterials** a jejich produkt nití X-Static je strukturně odlišná od nití výrobce Karl Grim. V případě nitě X-Static je nanesena vrstva velmi čistého stříbra (99,9 %) na polyamidové vlákno. Výsledné nitě jsou v porovnání s nitěmi od Karl Grimm velice jemné (tab. 7).

tab. 7: Údaje o vzorcích společnosti Karl Grimm a Noble Biomaterials

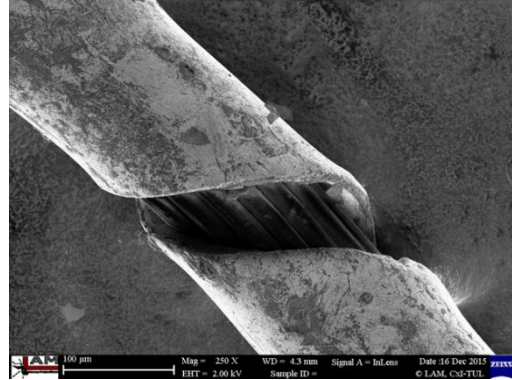
Výrobce	Označení	Jemnost [tex]	Jádro	Pokovení
Karl Grimm	a) 14/000 Versilbert	30	polyester	stříbro/měď
	b) 14/001 Kupfer blank	305		Měď
	c) 14/002 Versilbert	260		stříbro/měď
	d) 14/003 Kupfer verzinnt	245		stříbro/měď
	e) 14/004 Silber	275		stříbro/měď
	f) 14/005 Versilbert	1300		stříbro/měď
	g) 14/006 Versilbert	232	Kevlar®	stříbro/měď
	h) 14/007 Kupfer verzinnt	720	Kevlar®	stříbro/měď
	i) 14/008 Kupfer verzinnt	450	Vectran®	stříbro/měď
Noble Biomaterials	Vzorek 1 X-Static	3,2	polyamid	Stříbro
	Vzorek 2 X-Static	1,5	polyamid	Stříbro

Na obr. 19 jsou detailní pohledy tří vybraných nití Karl Grimm získané pomocí elektronového mikroskopu. Jedná se o nitě zobrazené na obr. 18 (g – (i)). Ze snímků na obr. 19 (g), (h) a (i) je patrná silná vodivá vrstva na povrchu, která obtáčí nosnou nit.

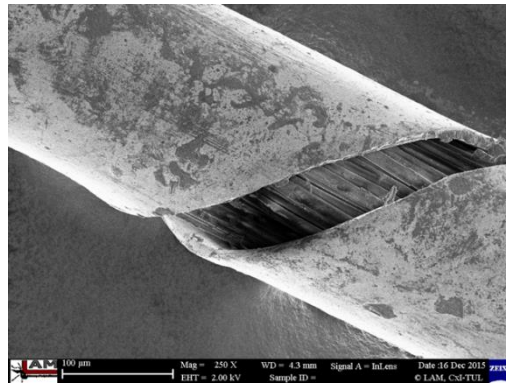
Pomocí SEM snímku je odhadnuta tloušťka vodivé vrstvy na 10 – 12 μm . Díky této silné vrstvě vykazují nitě vysokou elektrickou vodivost. Zároveň však tato vodivá vrstva zvyšuje ohybovou tuhost nitě, což by mohlo snižovat komfortní vlastnosti textilie z takovéto nitě vyrobené.



(a) 14/006 versilbert with Kevlar



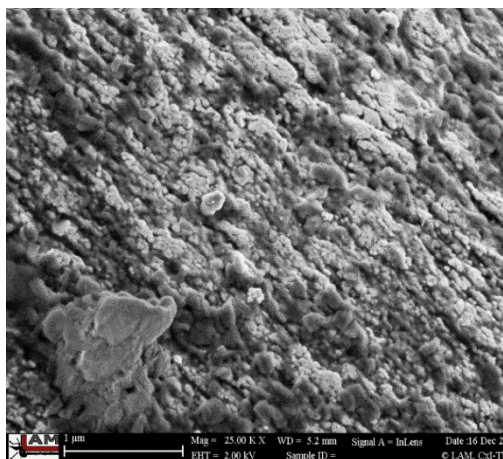
(b) 14/007 Kupfer verzinnt with Kevlar



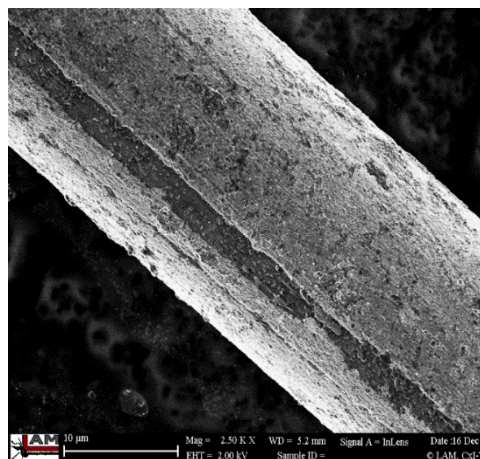
(c) 14/008 Kupfer verzinnt with Vectran

obr. 19: SEM snímky nitě – Karl Grimm

Na obr. 20 je snímek z elektronového mikroskopu vzorku nitě 2 X-Static od Noble Biomaterials. V detailním pohledu je viditelná tvorba krystalků stříbra. Už na první pohled mají tyto vzorky mnohem více textilní charakter než vzorky od firmy Karl Grimm. Vykazují nízkou jemnost, nízkou ohybovou tuhost a tudíž je možno je využít i pro přípravu textilií určených pro odívání.



(a) SEM detailní pohled



(b) SEM vlákna

obr. 20: SEM snímky nití 2 X-Static

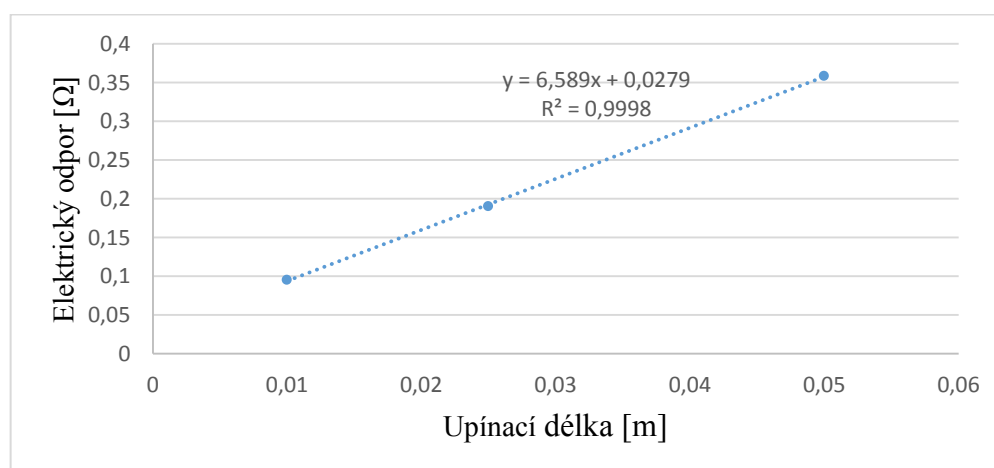
6.3 Hodnocení elektrické vodivosti

Délkové textilie získané od výrobců byly podrobeny testování elektrické vodivosti pomocí dvou vodičové metody popsané v kapitole 2.4. Elektrický odpor každého vzorku nitě byl měřen při třech upínacích délkách, a to 1, 2,5 a 5 cm. V dalším kroku byla vykreslena závislost elektrického odporu na upínací délce, viz obr. 21, kde je zobrazena tato závislost pro nit 14/007 Kupfer with Kevlar. Bylo zjištěno, že závislost elektrického odporu na upínací délce je možno popsat pomocí lineárního modelu, kde směrnice přímky představuje průměrnou délkovou rezistivitu R_L [Ω/m] a absolutní člen rovnice přímky pak udává informaci o kontaktním odporu R_K [Ω], viz kapitola 2.4.1.

Průměrné hodnoty délkové a hmotnostní rezistivity s eliminací kontaktních odporů pro jednotlivé nitě při upínací délce 5 cm jsou zobrazeny v tab. 8. Je zřejmé, že se délkové rezistivity nití Karl Grimm se pohybují v rozmezí 7 Ω/m až 20 Ω/m . Nejnížší délkové rezistivity dosahuje nit označená 14/005 Versilbert a 14/007 Kupfer ve zinnt. Nitě Noble Biomaterials mají v porovnání se vzorky Karl Grimm mnohem vyšší délkovou rezistivitu. Hodnoty délkové rezistivity jsou od necelých 280 Ω/m (jemnost nitě 1,5 tex) až po cca 2400 Ω/m (jemnost nitě 3,2 tex). Nitě Karl Grimm mají obecně vyšší jemnost a nižší hodnoty rezistivity. Tím je potvrzeno, že čím vyšší jemnost nitě, tím nižší je její odpor.

tab. 8: Průměrné hodnoty délkové a hmotnostní rezistivity při upínací délce 5 cm

Vzorek	Délková rezistivita [Ω/m]	Hmotnostní rezistivita [Ω.kg/m ²]
Karl Grimm		
High-Flex Nr.: 3981		
14/000 Versilbert	20,36	0,61
14/001 Kupfer blank	8,08	2,46
14/002 Versilbert	6,31	1,64
14/003 Kupfer verzint	5,08	1,24
14/004 Silber	5,59	1,53
14/005 Versilbert	3,3	4,29
High-Flex with Kevlar		
14/006 Versilbert	5,16	1,2
14/007 Kupfer verzint	6,59	4,74
High-Flex with Vectran		
14/008 Kupfer verzint	5,98	2,69
Noble Biomaterials		
1 X-Static	2427,4	7,77
2 X-Static	378,27	0,57



obr. 21: Závislost elektrického odporu na upínací délce nitě 14/007 Kupfer verzint with Kevlar.

6.4 Shrnutí

Tato podkapitola si kladla za cíl seznámit se s dostupnou komerční nabídkou elektricky vodivých délkových útvarů a experimentálně prostudovat strukturu a výši elektrické vodivosti vybraných elektricky vodivých nití.

Bylo zjištěno, že největší nabídka je v oblasti elektricky vodivých nití sestávajících z polyamidových vláken pokovených stříbrem (obchodní označení: Shieldex, X-Static), dále je pak možno sledovat velkou nabídku v oblasti směsových nití obsahujících ve své struktuře staplová nerezová ocelová vlákna (např. obchodního označení Bekaert Bekinox). Fyzicky se podařilo získat vzorky od dvou společností, a to Karl Grimm a

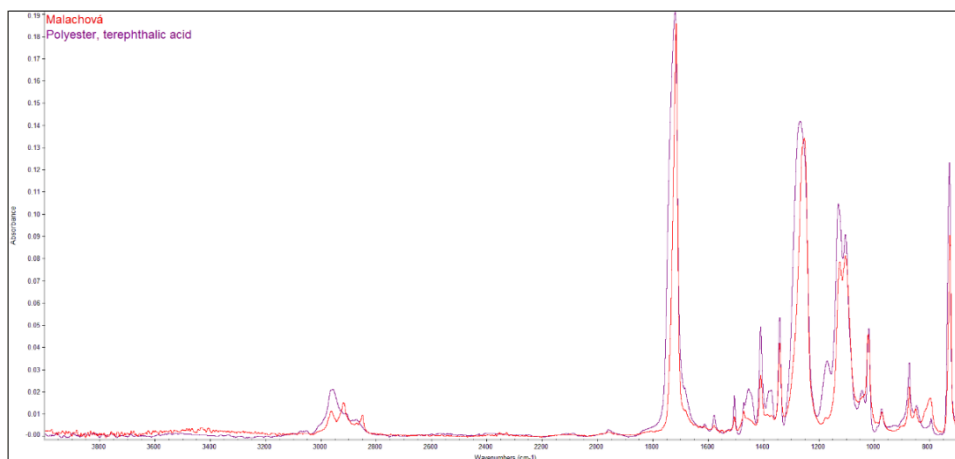
Nobel Biomaterials. Tyto vzorky se liší svou strukturou a také výší elektrické vodivosti. Zatímco vzorky společnosti Karl Grimm jsou založené na ovíjení polymerního multifilu kovovým páskem, vzorky společnosti Noble Biomaterials jsou založené na provrstvování polyamidových vláken stříbrem. Je možno shrnout, že vzorky založené na ovíjení polymerního jádra kovovým páskem mají mnohem vyšší ohybovou tuhost v porovnání s nitěmi založenými na aplikaci tenké submikronové vrstvy kovu již na úroveň vlákna, což může činit velké problémy při dalším zpracování těchto nití. Na druhou stranu nitě od firmy Noble Biomaerials jsou velice jemné, splývavé. Díky tomu jsou využívány na výrobu textilií určených pro odívání. Z hlediska vodivosti jsou nitě Karl Grimm mnohonásobně více vodivé než nitě Noble Biomaterials.

7. Pokovení délkových textilních útvarů

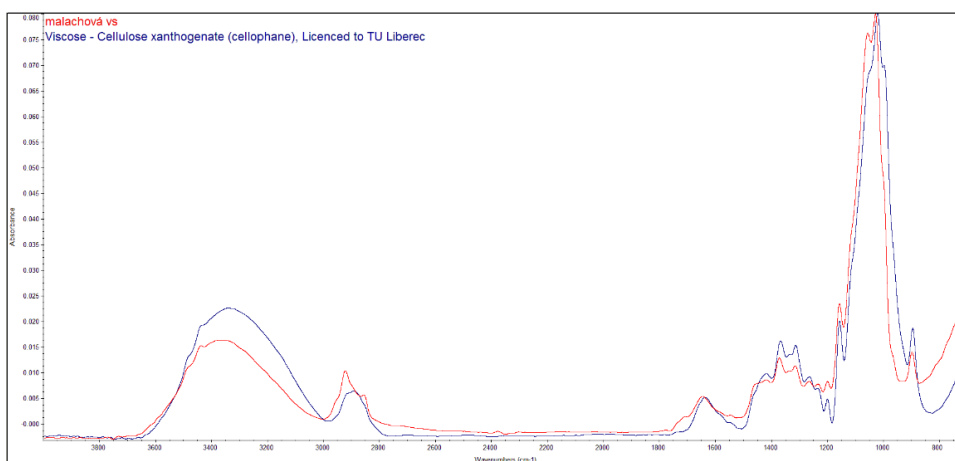
Tato kapitola se bude věnovat pokovení dvou vybraných typů nití stříbrem s cílem zvýšit elektrickou vodivost délkového textilního útvaru. Popsán bude substrát, metodika chemického nanášení stříbra a hodnocení elektrických vlastností pokovených textilních vzorků. Na závěr bude provedeno shrnutí dosažených výsledků.

7.1 Materiálové složení substrátu

Pro prostudování literární rešerše byly zvoleny jako nosný substrát 100% polyesterová nit a 100% viskózová nit. Materiálové složení obou substrátů bylo ověřeno pomocí infračervené spektrometrie (FTIR). Grafy FTIR spektrometrie jsou na obr. 22. a obr. 23. Z grafu lze soudit, že první vzorek nitě je opravdu z polyesteru a druhý z viskózy.



obr. 22: FTIR spektra studované polyesterové nitě

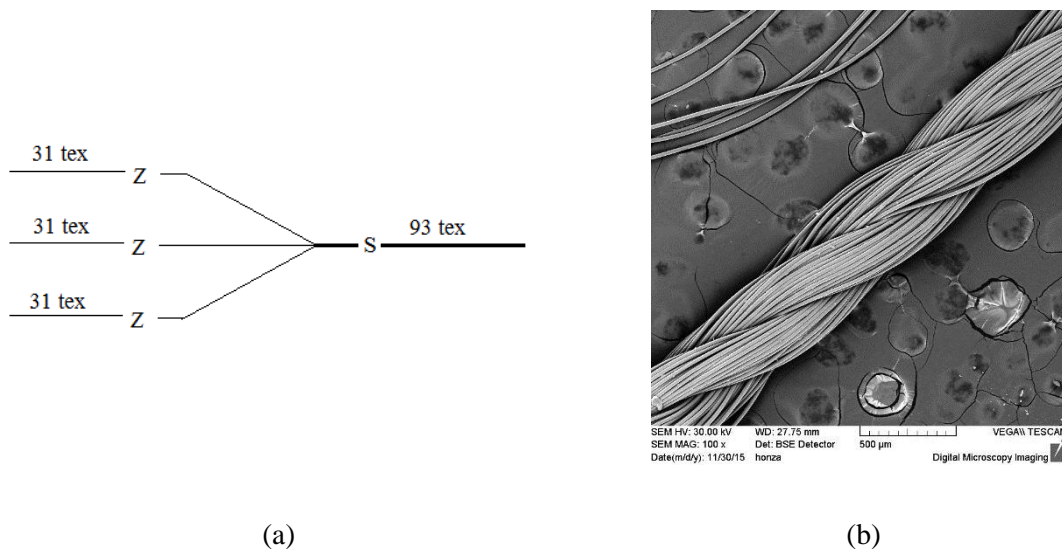


obr. 23: FTIR spektrometrie viskózové nitě

7.1.1 Konstrukce substrátu

Polyesterová nit

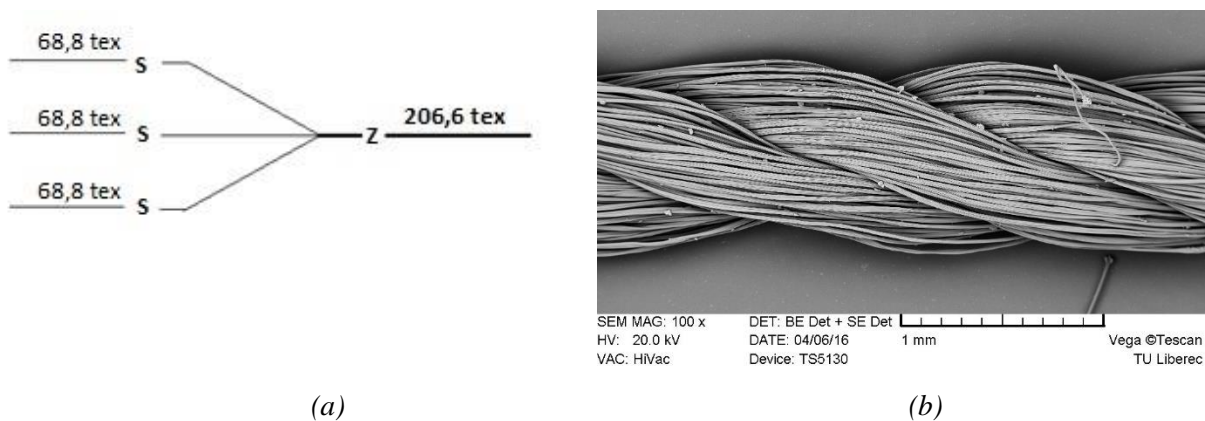
Základní analýzou bylo zjištěno, že nit je skaná ze tří multifilů s levým zákrutem, přičemž jeden multifil obsahuje 67 filamentů. Jemnost nitě je 93 tex. Na obr. 24 (a) je nakreslené schéma testované nitě. Snímek potvrzující strukturu nitě je na obr. 24 (b).



obr. 24: (a) schéma konstrukce a (b) snímek polyesterové nitě.

Viskózová nit

Jedná se o háčkovací nit ze 100% viskózy stříbrné barvy od firmy Hedva. Jemnost nitě je 206,6 tex. Nakreslené schéma nitě je na obr. 25 (a) a snímek nitě z elektronového mikroskopu je na obr. 25 (b).



obr. 25: (a) schéma konstrukce a (b) snímek viskózové nitě

7.1.2 Pevnost substrátu

Pevnost substrátů (polyesterové a viskózové nitě) byla měřena na přístroji Instron 4411. Upínací délka měřeného vzorku byla 10 cm, rychlost posuvu byla nastavena na 100

mm/min. Měření proběhlo v souladu s normou ČSN 800700. Průměrné hodnoty pevnosti a tažnosti spolu s jemností jsou uvedeny v tab. 9.

tab. 9: Mechanické vlastnosti polyesterové a viskóznové nitě

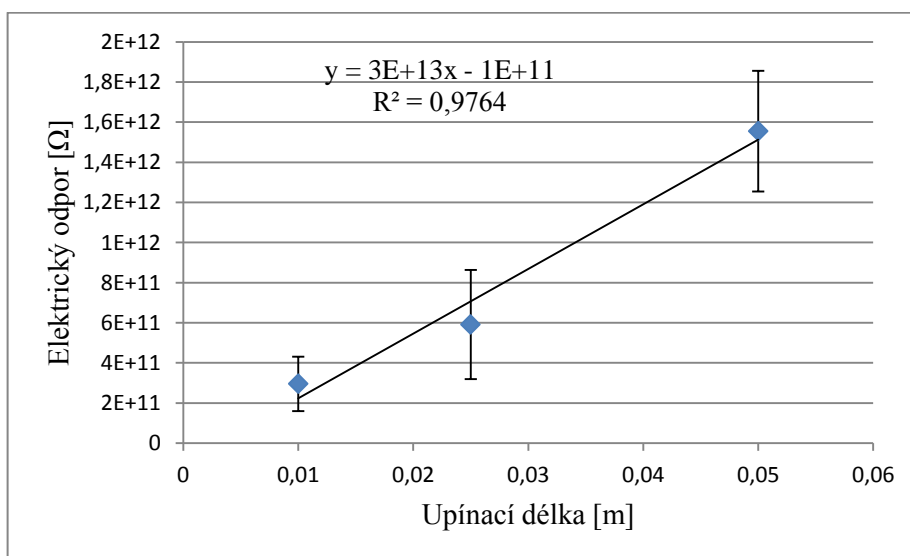
Substrát	Jemnost T [tex]	Průměrná pevnost [N/tex]	Průměrná tažnost [%]
Polyesterová nit	92	50,30	31,98
Viskózová nit	206,6	28,42	42,83

7.1.3 Elektrické vlastnosti substrátu

Elektrický odpor byl měřen pomocí dvou vodičové metody, která je pro názornou ukázkou zobrazena na obr. 10. Na nosnou nevodivou desku byla upnuta pomocí kovových svorek nit ve třech délkách (10 mm, 25 mm, 50 mm). Různé upínací délky byly zvoleny z důvodu zjištění skutečného elektrického odporu s vyloučením vlivu neznámých kontaktních odporů. Megaohmmetrem Agilent 4339B zobrazeným na obr. 15 byl po připojení k příslušným elektrickým kontaktům a byl změřen celkový odpor úseku zkoušeného vzorku nitě včetně součtu příslušných dvou kontaktních odporů. Průměrný odpor u obou nepokovených substrátů se pohyboval v řádu $10E+11$. Dosazením průměrných hodnot elektrického odporu polyesterové nitě do rovnice:

$$y = R_L \cdot x + \Delta R \quad (12)$$

kde, R_L je délkový odpor a ΔR kontaktní odpor, byl vytvořen graf na obr. 26, který zobrazuje výslednou délkovou rezistivitu $R_L = 3E+13 \Omega/m$. Podobné hodnoty odporu byly naměřeny i u viskóznové nitě.



obr. 26: Délková rezistivita nepokovené polyesterové nitě

7.2 Použité chemikálie

2% a 5% hydroxid sodný (NaOH), 10% chlorid cínatý (SnCl_2), 10% kyselina chlorovodíková (HCl), dusičnan stříbrný (AgNO_3) $c = 0,05 \text{ mol/l}$, dusičnan stříbrný (AgNO_3) $c = 0,1 \text{ mol/l}$, hydroxid amonný (NH_4OH), glukosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), Chlorid nikelnatý ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Síran nikelnatý ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Fosfoman sodný ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

7.3 Použité chemické postupy

Následující postupy popisují experimenty, které měly vést ke zvýšení vodivosti vybraných délkových útvarů.

7.3.1 Experimentální postup A

Nosný substrát

100% polyesterová nit (viz 7.1), 3x svazek 10 nití po 10 cm

Chemický postup

- Louhování

Do 150 ml roztoku NaOH byly vloženy tři svazky PL nití. Roztok byl spolu se vzorky zahříván do bodu varu po dobu 30 minut. Následoval oplach vzorků v destilované vodě.

- Aktivace

Vzorky byly aktivovány roztokem SnCl_2 a uleženy 10 min. ve zkumavce. Na roztok SnCl_2 bylo použito 2 g SnCl_2 , 18 g 10% HCl a 125 ml destilované vody. Roztok byl řádně promíchán. Po 10 minutách byly svazky nití opláchnuty destilovanou vodou.

- Nanesení stříbrné vrstvy

Pro nanesení stříbrné vrstvy byly vytvořeny dva roztoky. V prvním roztoku bylo smícháno 20 ml destilované vody s 0,681g AgNO_3 , spolu s 2 ml 2% NaOH. Dále byl po kapkách přidáván NH_4OH až do doby, kdy zmizel nahnědlý zákal a vytvořil se čirý roztok komplexního hydroxidu diammin stříbrného.

Druhý roztok se skládal z 5 g glukózy, která byla rozpuštěna ve 20 ml destilované vody. Tento roztok zajišťoval vyredukování stříbrných kationtů na stříbro.

První vytvořený roztok se přelil do zkumavky spolu se vzorky. Za současného míchání se přidal druhý roztok s glukózou. Vyredukování stříbra probíhalo za teploty 23°C . Po 10 minutách byl ze zkumavky vyjmut první svazek vzorků, po 20 minutách byl vyjmut druhý svazek a po dalších 10 minutách byl vyjmut poslední svazek nití. Vzorky byly opláchnuty a vysušeny.

7.3.2 Experimentální postup B

Nosný substrát

100% polyesterová nit (viz 7.1), 3x svazek 10 nití po 10 cm.

Chemický postup

V tab. 10 je shrnut chemický postup. Rozdíl od experimentu A je, že byl navíc vytvořen roztok C.

tab. 10: Chemický postup experimentu B

Fáze	Roztok	Složení a koncentrace	Aplikace
Čištění		150 ml roztoku 2% NaOH	30 min. při 100°C, oplach v DV
Aktivace	Roztok A	2 g SnCl ₂ a 18 ml 10% HCl + 125 DV	5 min. při 50°C, oplach v DV
Stříbření	Roztok B	20 ml AgNO ₃ , 2 ml 2% NaOH, pár kapek NH ₄ OH a 20 ml C ₆ H ₁₂ O ₆	po 10 min. vyjmut 1. svazek po 20 min. vyjmut 2. svazek po 30 min. vyjmut 3. svazek pokaždé následoval oplach DV
	Roztok C	20 ml AgNO ₃ , 2 ml 2% NaOH, pár kapek NH ₄ OH a 20 ml C ₆ H ₁₂ O ₆	po 10 min. vyjmout svazek, oplach DV

Při procesu stříbření byly všechny vzorky vyjmuty z roztoku B, opláchnuty v destilované vodě a vysušeny. Experimentálně byl vytvořen roztok C, který obsahoval 20 ml AgNO₃ (e = 0,1 mol/l), 2 ml 2% NaOH a pár kapek NH₄OH. Do roztoku C byl vložen jeden svazek nití z předchozího roztoku. Svazek byl po 10 minutách vyjmut, opláchnut a osušen.

7.3.3 Experimentální postup C

Nosný substrát

100% polyesterová nit (viz 7.1), 3x svazek 10 nití po 10 cm.

Chemický postup

V tab. 11 je uveden chemický postup třetího experimentu. Pro zvýšení vodivosti byl vytvořen roztok C, který tvořila niklovací lázeň.

tab. 11: Chemický postup experimentu C

Fáze	Roztok	Složení a koncentrace	Aplikace
Čištění		150 ml roztoku 2% NaOH	30 min. při 100°C, oplach v DV
Aktivace	Roztok A	2 g SnCl ₂ a 18 ml 10% HCl	5 min. při 50°C, oplach v DV
Stříbření	Roztok B	25 ml AgNO ₃ , 4 ml 2% NaOH, pár kapek NH ₄ OH a 20 ml C ₆ H ₁₂ O ₆	po 10 min. vyjmuty všechny svazky nití, opláchnuty DV a osušeny
Niklování	Roztok C	200 ml niklovacího roztoku	oplach DV

Niklovací roztok byl složen: 30g/ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 35 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 30 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 30g/l citranu sodného a do litru byla dolita destilovaná voda.

Po procesu stříbření byly ze zkumavky vyjmuty všechny tři svazky nití, opláchnuty destilovanou vodou a osušeny. Jeden svazek byl odložen stranou. Zbylé dva vzorky byly vloženy do niklovací lázně pro bezproudové pokovování. Niklovací lázeň byla zahřívána na 95°C. Po 20 minutách byl vyjmut první svazek a po 30 minutách druhý. Vzorky byly opláchnuty destilovanou vodou a osušeny.

7.3.4 Experimentální postup D

Nosný substrát

100% viskózová nit (viz 8.2), jeden svazek 10 nití po 10 cm

Chemický postup

V tab. 12 je uveden postup čtvrtého experimentu. Jako substrát je zde použita viskózová nit. Proces pokovení je obdobný jako u předchozích experimentů.

tab. 12: Chemický postup experimentu D

<i>Fáze</i>	<i>Roztok</i>	<i>Složení a koncentrace</i>	<i>Aplikace</i>
Čištění		150 ml roztoku 5% NaOH	30 min. při 100°C, oplach v DV
Aktivace	Roztok A	4 g SnCl_2 a 36 ml 10% HCl	5 min. při 50°C, oplach v DV
Stříbření	Roztok B	40 ml AgNO_3 , 5 ml 5% NaOH, pár kapek NH_4OH a 40 ml $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	po 10 min. vyjmut 1. svazek následoval oplach DV

7.4 Hodnocení pokovených vzorků

V této podkapitole bude popsáno hodnocení vlastností pokovených vzorků. Konkrétně se jedná o hodnocení hmotnostního přírůstku a s tím spojeného odhadu tloušťky nánosu kovu, dále hodnocení elektrické vodivosti prostřednictvím měření délkové rezistivity a hodnocení struktury nánosu kovu.

7.4.1 Hodnocení hmotnostního přírůstku

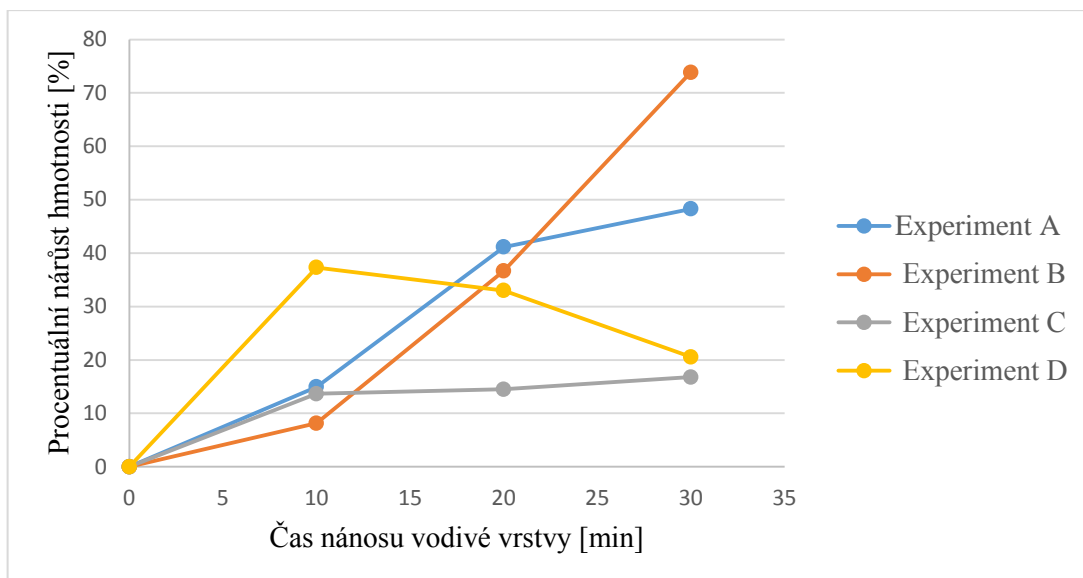
U všech nití byla nejdříve zvážena hmotnost před a následně po nanesení stříbrné vrstvy. Nárůst hmotnosti je sledován při třech různých časech nanášení (10, 20 a 30 minut).

V tab. 13 jsou uvedeny hodnoty hmotnosti před a po nanesení vodivé vrstvy u experimentů A - D. Na obr. 27 je zobrazena závislost vzrůstu hmotnosti na době pokovení. Spojnicový graf byl použit pouze pro zvýšení vizuální přehlednosti výsledků.

U experimentu A je možno pozorovat, že čím vyšší je doba pokovení, tím vyšší je hmotnostní přírůstek. Tuto závislost by bylo možno aproximovat pomocí přímky. I u experimentu B je možno pozorovat vzrůst hmotnosti s dobou pokovení. V tomto případě by bylo možno závislost proložit polynomem 2. stupně. U experimentu C je možno pozorovat, že hmotnost polyesterové nitě výrazně vzrůstá až do 10 minut. Při dalším zvýšení času však k výraznému zvýšení hmotnosti nedochází. Lze předpokládat, že pokud by se doba nanášení dále zvyšovala, na hmotnost nanesené vrstvy by to nemělo velký vliv. Experiment D vykazuje opět výrazný nárůst hmotnosti viskóзовé nitě do 10 minut, následně dochází k poklesu hmotnosti, což bylo doprovázeno odpadáváním vrstvy stříbra do roztoku.

tab. 13: Změna hmotností pokovených délkových útvarů vč. základního statistického vyhodnocení

Experiment A	Hmotnost vzorků			
	substrát	Doba pokovení [min]		
		10	20	30
Průměrná hodnota \bar{x} [g]	8,43E-03	9,69E-03	1,19E-02	1,25E-02
Směrodatná odchylka s [g]	3,35E-04	7,19E-04	3,92E-04	1,09E-03
Variační koeficient v [%]	3,97	7,42	3,30	8,73
Interval spolehlivosti IS [g]	$\bar{x} \pm 2,08E-04$	$\bar{x} \pm 4,46E-04$	$\bar{x} \pm 2,43E-04$	$\bar{x} \pm 6,75E-04$
Experiment B	substrát	10	20	30
Průměrná hodnota \bar{x} [g]	8,34E-03	9,02E-03	1,14E-02	1,45E-02
Směrodatná odchylka s [g]	3,69E-04	5,84E-04	1,90E-03	2,38E-03
Variační koeficient v [%]	4,43	6,48	16,66	16,48
Interval spolehlivosti IS [g]	$\bar{x} \pm 2,29E-04$	$\bar{x} \pm 3,62E-04$	$\bar{x} \pm 1,18E-03$	$\bar{x} \pm 1,48E-03$
Experiment C	substrát	10	20	30
Průměrná hodnota \bar{x} [g]	8,34E-03	9,48E-03	9,55E-03	9,74E-03
Směrodatná odchylka s [g]	3,69E-04	1,08E-04	6,71E-05	2,94E-04
Variační koeficient v [%]	4,4283418	1,14	0,70	3,02
Interval spolehlivosti IS [g]	$\bar{x} \pm 2,29E-04$	$\bar{x} \pm 6,68E-05$	$\bar{x} \pm 4,16E-05$	$\bar{x} \pm 1,82E-04$
Experiment D	substrát	10	20	30
Průměrná hodnota \bar{x} [g]	2,09E-02	2,87E-02	2,78E-02	2,52E-02
Směrodatná odchylka s [g]	3,39E-04	9,46E-04	3,08E-03	1,38E-03
Variační koeficient v [%]	1,62	3,30	1,11E+01	5,47E+00
Interval spolehlivosti IS [g]	$\bar{x} \pm 2,10E-04$	$\bar{x} \pm 5,87E-04$	$\bar{x} \pm 1,91E-03$	$\bar{x} \pm 8,55E-04$



obr. 27: Procentuální nárůst hmotnosti – Experiment A – D

7.4.2 Odhad tloušťky vrstvy naneseného kovu

Nosný substrát polyesterovou nit si můžeme představit jako velmi dlouhý válcovitý útvar, proto objem nitě je objem tohoto válce. Ze snímku na obr. 29, je možné odhadnout průměr nepokovené nitě, což je asi 18 μm . Průměrná hmotnost nitě před nanesením kovové vrstvy je 0,00834 g. Průměrná hmotnost nitě po nanesení kovové vrstvy (po 30 minutách nanášení) je 0,012 g. Rozdíl je 0,0036. Hustota polyesterové nitě je 1360 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Hustota kovové vrstvy (stříbra) je 10490 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pro výpočet plochy povrchu nepokovené nitě:

$$S = G \frac{4}{d \cdot \rho} \quad (13)$$

kde, G je průměrná hmotnost nitě před nanesením kovové vrstvy, d je průměr nepokovené nitě, ρ hustota nitě.

Pro výpočet průměrné tloušťky naneseného kovu:

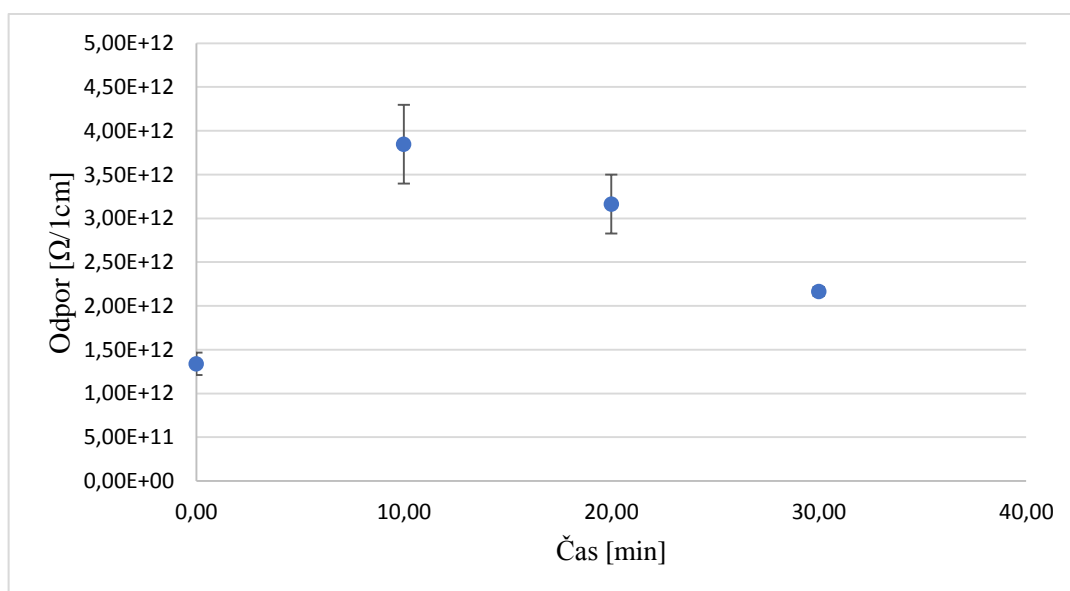
$$b = \frac{G_k}{S \cdot \rho_k} \quad (14)$$

kde, G_k je průměrná hmotnost pokovené nitě, ρ_k hustota kovu.

Po dosazení do vzorce 19 je výpočet povrchu nitě před nanesením kovové vrstvy 0,00136 m^2 . Průměrná tloušťka nanesené kovové vrstvy je 0,252 μm .

7.4.3 Elektrické vlastnosti postříbřené nitě

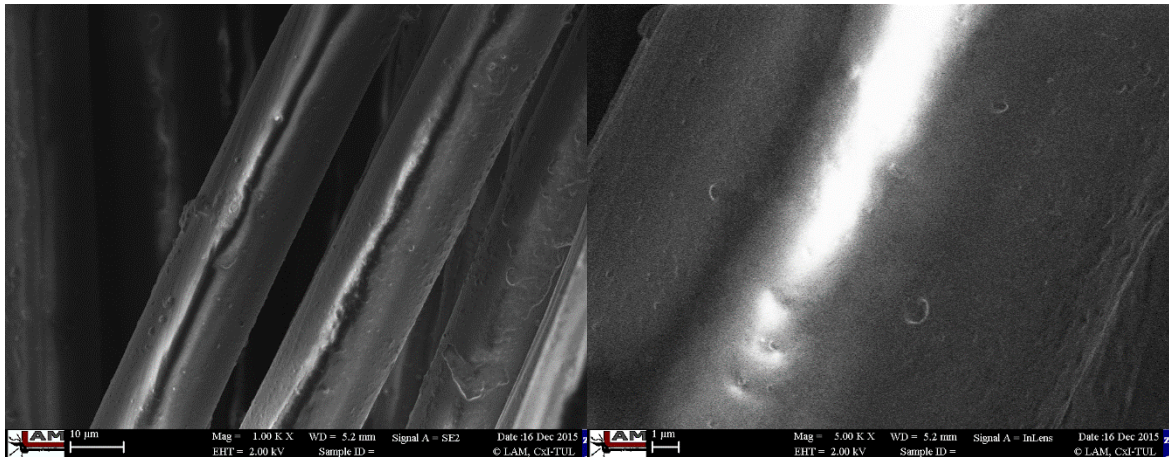
Schematický náčrtek přípravku pro měření elektrického odporu délkových textilií je zobrazen na obr. 10. Pokovené nitě byly měřeny na upínací délce 10 mm. Všechny vzorky nezávisle na použité metodě nanášení (A-D) a použitém substrátu (polyester, viskóza) vykazovaly vysoké hodnoty délkové rezistivity, které se v průměru pohybovaly v řádu jednotek $10E+12$. Pro ukázkou jsou výsledky měření (jedná se o pokovené polyesterové nitě pomocí Experimentu A) graficky zobrazeny na obr. 28. Z naměřených dat a z grafického vyhodnocení je zřejmé, že se zvyšující se délkou expozičního času nedochází k pozitivnímu ovlivnění elektrické vodivosti substrátu. Nedochází tedy k předpokládanému výraznému snížení délkové rezistivity. Mírný vzrůst délkové rezistivity po 10 minutách a její následný pokles je možno přisoudit drobným změnám v klimatických podmínkách v laboratoři. Délková rezistivita se bez ohledu na dobu pokovení pohybuje stále v řádech $10E+12$.



obr. 28: Hodnoty elektrického odporu postříbřené polyesterové nitě (Experiment A), při upínací délce 10 mm

7.4.4 Povrch nitě

Pro důkladné zhodnocení povrchu nitě byly vzorky prozkoumány pomocí elektronového mikroskopu. Ze snímků je dobře vidět rozdíl mezi nepokovenou (obr. 29) a pokovenou (obr. 30) polyesterovou nití. U obr. 30 (b) je možné spatřit pár shluků částic narůstajících do výšky. Shluky nejsou stejnorodé a netvoří souvislou vrstvu, což by mohlo být jednou z příčin nulové vodivosti pokoveného vzorku.

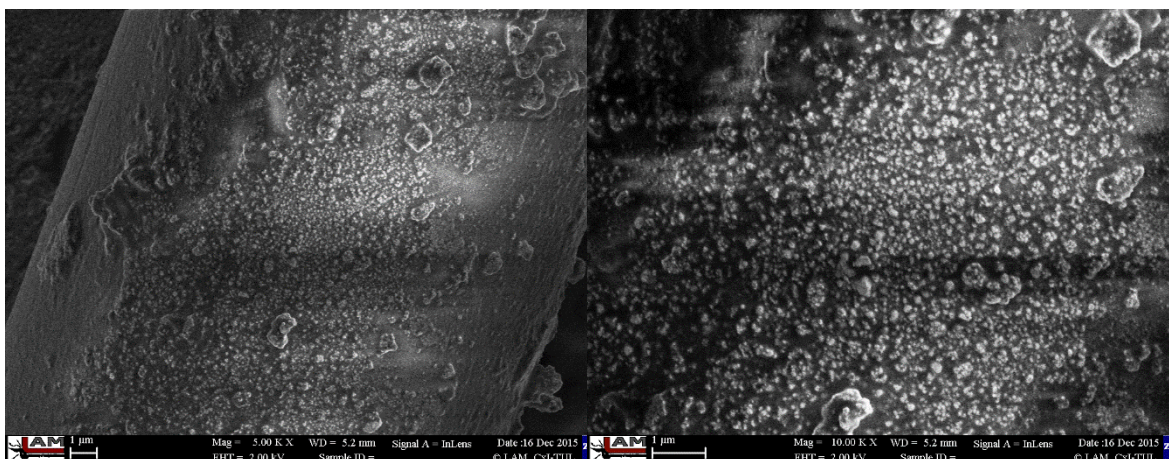


a)

b)

obr. 29: SEM snímky polyesterové nitě (substrátu) před nanesením vodivé vrstvy,

(a) zvětšení 1000 x, (b) zvětšení 5000 x.



a)

b)

obr. 30: SEM snímky polyesterové nitě po nanesení vodivé vrstvy,

(a) zvětšení 5000 x, (b) zvětšení 10 000 x.

7.5 Shrnutí

Cílem této experimentální části bylo zvýšit elektrickou vodivost dvou vybraných nití pomocí chemického pokovení stříbrem. Hlavní materiál pro pokovení byl zvolen polyester. Z důvodu potvrzení výsledů na substrátu jiného materiálového složení byla v dalším kroku do experimentu přidána viskózní nit. Prostřednictvím změny hmotnosti a analýzy morfologie kovového nánosu bylo zjištěno, že se podařilo na substrát nanést částice stříbra. Vrstva naneseného stříbra však nebyla podle snímků ze SEM (obr. 30) dokonale jednotná a to dokonce bez ohledu na materiálové složení nití. Dále bylo

pozorováno, že vrstva stříbra na niti(díky nízké povrchové energii)dobře nedržela, a to i po předběžném ošetření substrátu louhem. Manipulací s nitěmi byla pravděpodobně tenká vrstva stříbra při měření elektrické vodivosti poškozena a naměřené hodnoty elektrického odporu tak vykazovaly vysokou hodnotu (v řádu $10E+12 \Omega$), což neodpovídá přítomnosti souvislé vrstvy stříbra. V rámci bakalářské práce K. Keslerové (úspěšně obhájené v roce 2016) bylo zjištěno, že při delším bezproudovém nanášení kovových vrstev Ag i Ni dochází k většímu odpadu kovových částic z textilií. Lze tedy předpokládat, že u délkových textilních útvarů by tento jev mohl být ještě významnější. Dalším možnou příčinou nevytvoření souvislé vrstvy kovu na povrchu vláken nití je relativně nízká porozita a měrný povrch nitě, resp. její vysoké zaplnění, které brání průniku stříbrícího roztoku do struktury nitě. Nanesení jednotné vrstvy kovu zřejmě dále pravděpodobně vyžaduje kontinuální postup zpracování vláken, nebo nití a určitou dokončovací operaci, která sjednotí nanesené vrstvy kovu. V laboratorních podmínkách FT TUL nebylo v daném čase možné vyvinout zařízení na kontinuální nanášení kovových vrstev. Výrobci si navíc metodiku závěrečného postupu sjednocení a stabilizace vrstev chrání. Ve svých vědeckých pracích dokončovací postupy nepublikují. Nalezení vhodného dokončovacího postupu by proto vyžadovalo velké množství experimentů.

8. Pokovení plošných útvarů

Protože se v předchozí kapitole nepodařilo zvýšit elektrickou vodivost nití na požadovanou úroveň, bylo dále přistoupeno k chemickému pokovení hotové plošné textilie. Jak již bylo zmíněno výše, zdá se, že jednou z možných příčin neúspěchu významného zvýšení elektrické vodivosti by mohla být příliš nízká porozita nití neumožňující průnik stříbrčího roztoku do struktury, tzn. až na úroveň vláken. Z tohoto důvodu byla jako plošný textilní substrát zvolena velmi porézní netkaná textilie s obrovským měrným povrchem. Záměrně byla zvolena polyesterová netkaná textilie tak, aby bylo zachováno materiálové složení v souladu s pokovením nití.

Na základě literární rešerše byla v případě pokovení plošných textilií využita úprava substrátu pomocí plasmu, dále aktivace cínem a stříbrem. Na závěr byly vzorky pokoveny mědí.

Cílem tohoto celku diplomové práce bylo primárně zvýšit elektrickou vodivost původně nevodivé netkané textilie. Mezi další dílčí cíle patřil průzkum vlivu plasmatické úpravy substrátu na výši povrchové energie, změnu hmotnosti a mechanických vlastností substrátu a také elektrické vodivosti pokovené textilie. Dále byl studován vliv pH a teploty lázně na čas vyčerpání mědicí lázně a s tím související elektrickou vodivost pokovené textilie.

8.1 Charakteristika substrátu

Jako nosný substrát byla zvolena netkaná textilie z 100% polyesterových vláken obchodního označení MILIFE (výrobce JX Nippon ANCI). Jedná se unikátní netkanou textilie z hlediska struktury, využívající orientovaná velmi jemná vlákna pojená termoplasty. Průměr vláken je jen 10 μm . Extrémně nízká tloušťka a extrémně vysoká porozita MILIFE umožňuje přizpůsobit se různým podmínkám, včetně laminace s jinými materiály, jako např.: papír, jiné netkané textilie, folie aj. Plošná hmotnost různých typů MILIFE netkaných textilií se pohybuje od 5 g/m^2 do 60 g/m^2 a tloušťka od 50 μm do 130 μm . V rámci tohoto experimentu byla zvolena netkaná textilie MILIFE typ TY0505. Základní vlastnosti použitého substrátu jsou uvedeny v tab. 14[39].

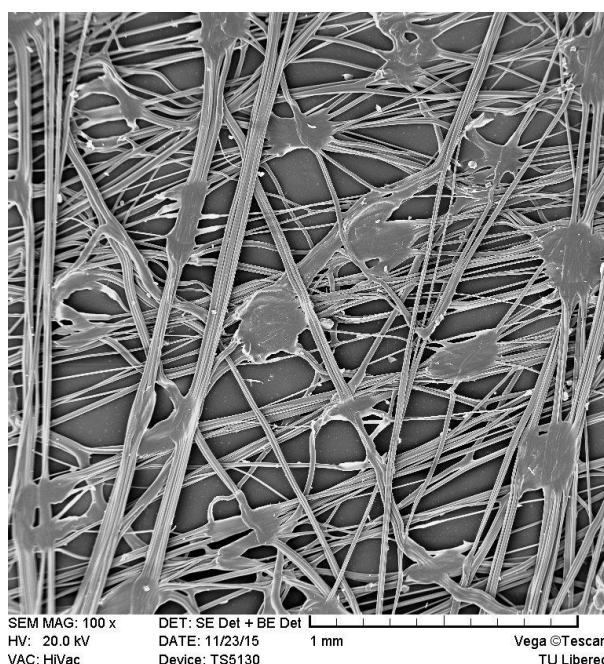
Mikroskopický snímek MILIFE typu TY0505 je na obr. 31. Jsou zde jasně viditelné vrstvy podélného (MD) a příčného směru (CD) [39].

Z hlediska struktury se netkaná textilie MILIFE jeví jako vhodný materiál pro povrchové pokovování, protože se skládá z husté sítě velmi jemných monofilů, které

jsou spojeny pevnými body termoplasticky. Polyesterová vlákna mohou být aktivována pro získání vyšší smáčivosti, tzn. nižšího povrchového napětí hydrolyticky (hydroxidem sodným) nebo plasmaticky.

tab. 14: Základní charakteristika MILIFE dle výrobce [39].

Typ	Plošná hmotnost [g.m ⁻²]	Tloušťka [mm]	Průměrná pevnost v MD [N/50mm]	Průměrná pevnost v CD [N/50mm]
TY0505	10	0,07	25	18



obr. 31: Mikroskopický snímek substrátu MILIFE typ TY0505 [39].

8.1.1 Předúprava

Substrát byl upraven v několika krocích.

Plasma

V prvním kroku byl vzorek (textilní materiál v šíři 500 mm) upraven pomocí atmosférické vysokofrekvenční plasmy působící dvěma různými výkony, a to 400 W a 800 W. Rychlost odtahu materiálu byla 1 m/min. Tato předúprava byla začleněna zejména s ohledem na změnu povrchové energie, změnu chemické struktury povrchu textile a fyzikální změny povrchových vlastností substrátu související se zvýšením

smáčivosti a zvýšení kohezních vlastností. Více informací o úpravě plasmou je k nalezení v podkapitole 1.4.2. a 5.1.

Plasmatickou úpravou, tzn. erodací povrchu vláken zrychlenými elektrony při atmosférické vysokofrekvenční plasmě, dochází ke vzniku narušeného polyesteru. Tato vrstva se odstraní alkalickou hydrolyzou a prohloubí se zdrsnění povrchu vláken.

Alkalická hydrolyza

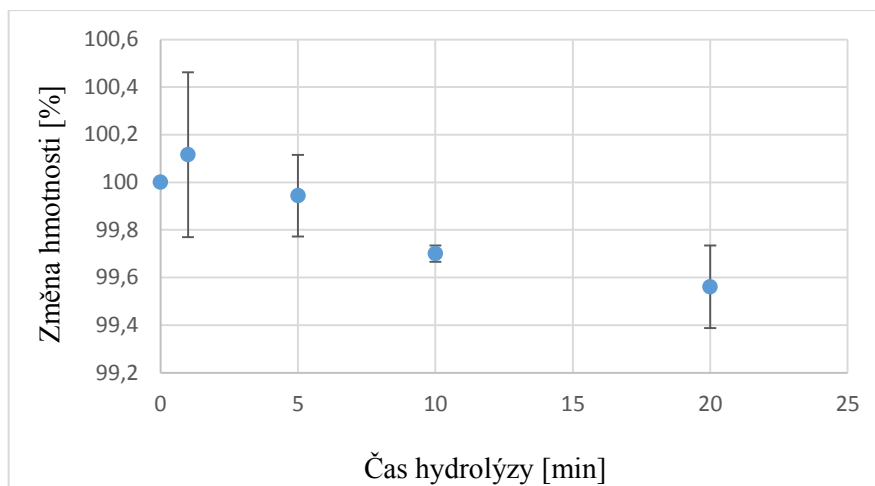
Pro další úpravy a pokovení byly z uvedeného materiálu připraveny vzorky obdélného tvaru o rozměrech 200 mm x 40 mm.

Alkalická hydrolyza způsobuje narušení vazeb polyesteru a zdrsnění původně hladkého povrchu vláken, proto byly vzorky textilie před nanesením vodivé vrstvy ošetřeny 10% roztokem hydroxidu draselného při pokojové teplotě.

Vliv předúpravy na hmotnost vzorků

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zda má alkalická hydrolyza významný vliv na úbytek hmotnosti vzorků. Pro tento experiment byly zvoleny vzorky, které byly nejprve plasmaticky ošetřeny 800 W, předsušeny a zváženy. Následně byly vzorky vloženy do vodného roztoku 10% hydroxidu draselného pokojové teploty ($T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) a vloženy do třepačky. Vzorky byly vyjmuty po 1, 5, 10 a 20 minutách. Následně byly opláchnuty destilovanou vodou, vysušeny a zváženy.

V grafu na obr. 32 je zobrazena závislost změny hmotnosti vyjádřené v procentech (hmotnost vzorku neošetřeného hydroxidem draselným je označena jako 100 %) na čase hydrolyzy. Z obrázku je zřejmé, že se hmotnost vzorků významně nemění při kratším působení hydroxidu (do 5 minut). Při delším působení alkálie je pokles hmotnosti pozorovatelný, což je způsobeno alkalickou hydrolyzou.

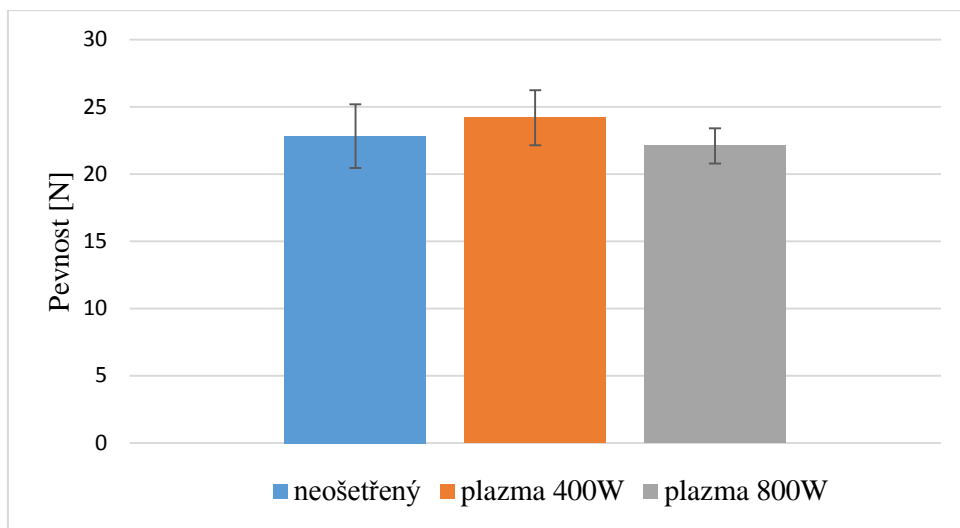


obr. 32: Vliv času hydrolyzy 10% hydroxidem draselným na hmotnost vzorků.

Vliv předúpravy na pevnost vzorků

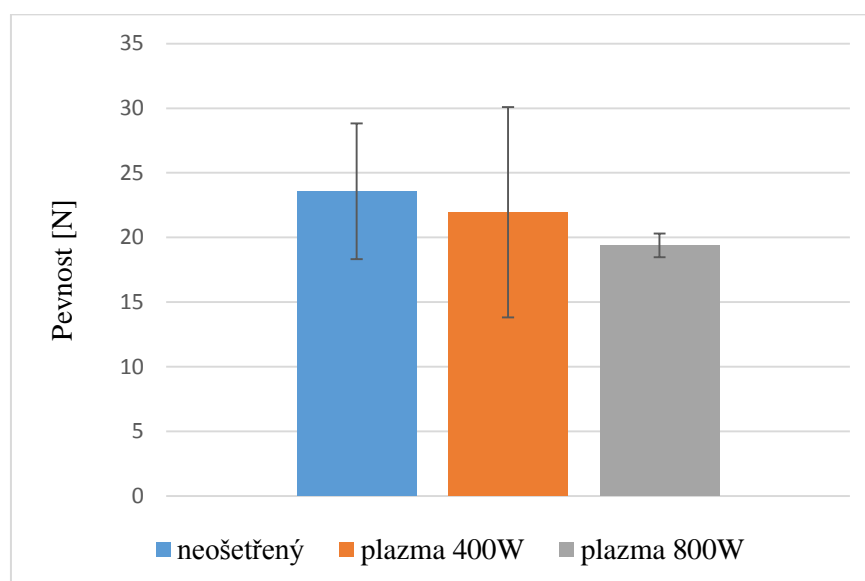
V dalším kroku byl zjišťován vliv předúpravy na pevnost vzorků. Cílem předúpravy je zvýšit smáčivost a afinitu kovu k substrátu, nežádoucí s ohledem na další použití by však byl významný pokles pevnosti vzorku. V tomto případě byly vzorky ošetřeny dvěma různými nastaveními výkonu plasmy, a to 400W a 800W a dále provedena alkalická hydrolyza 10% hydroxidem draselným po dobu 5 minut při laboratorní teplotě roztoku. Upínací délka měřeného vzorku byla 10 cm. (vzorky měly rozměr 20x4 cm), rychlost posuvu čelistí byla 100 mm/min.

Pevnost vzorků podrobených různým typům předúprav byla porovnaná s neošetřenými vzorky substrátu. Na obr. 33 jsou zobrazeny průměrné hodnoty pevnosti spolu s intervaly spolehlivosti substrátu neošetřeného a ošetřeného plasmou při dvou výkonech. Z grafu je patrné, že plasmatické ošetření nemá statisticky významný vliv na pevnost textilie. Pevnost vzorků o šíři 4 cm se pohybuje v oblasti od 20 do 25 N. V dalším kroku bylo přistoupeno k hodnocení vlivu alkalické hydrolyzy na pevnost vzorků.



obr. 33: Vliv plasmatického ošetření na pevnost netkaného substrátu.

Hydrolýza proběhla pomocí 10% hydroxidu draselného po dobu 5 minut při laboratorní teplotě na plasmaticky neošetřených vzorcích a na plasmaticky ošetřených vzorcích o frekvenci 400W a 800W. Na obr. 34 jsou zobrazeny průměrné hodnoty pevnosti vzorků nejprve upravených plasmou a v druhém kroku upravených hydrolyticky. Vzorek označený neošetřený představuje vzorek, jež nebyl upraven plasmou a byl hydrolyticky ošetřen. Z obrázku je patrné, že průměrná hodnota pevnosti vzorků po aplikaci hydrolýzy sice klesá se vzrůstající intenzitou plasmatické úpravy (z původní pevnosti 22,8N neošetřeného vzorku šíře 4 cm došlo k poklesu pevnosti na 22,0 N u vzorku ošetřeného plasmou o intenzitě 800 W), ale s ohledem na variabilitu je možno tvrdit, že ani předúprava vzorku plasmou v kombinaci s hydrolýzou nemá statisticky významný vliv na pevnost vzorků.



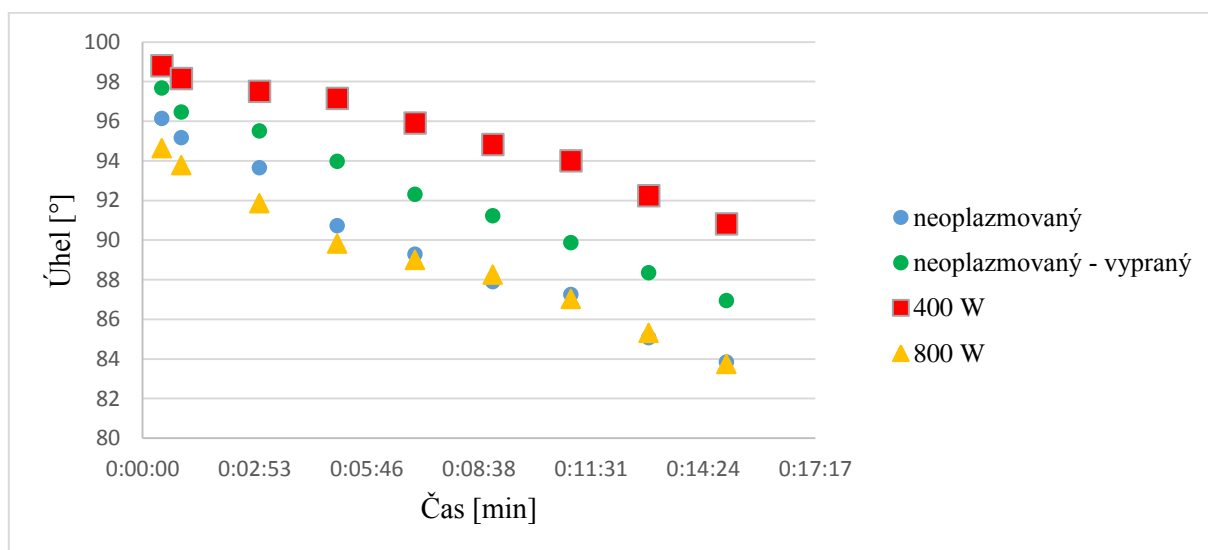
obr. 34: Vliv hydrolytické úpravy na pevnost netkaného substrátu upraveného pomocí plasmu.

Vliv předúpravy na smáčivost vzorků

Povrchová energie související se smáčivostí hraje důležitou roli při dalším zpracování textilie. Z tohoto důvodu byl v dalším kroku hodnocen vliv předúpravy (plasma, alkalická hydrolýza) na smáčivost substrátu, a to pomocí kapkové zkoušky. Byly porovnány vzorky bez plasmatické úpravy se vzorky po plasmatické úpravě (frekvence 400 a 800 W). Dále byly porovnány neošetřené vzorky pomocí hydrolýzy se vzorky ošetřenými při různých časech hydrolýzy (1, 5, 10, 20 minut).

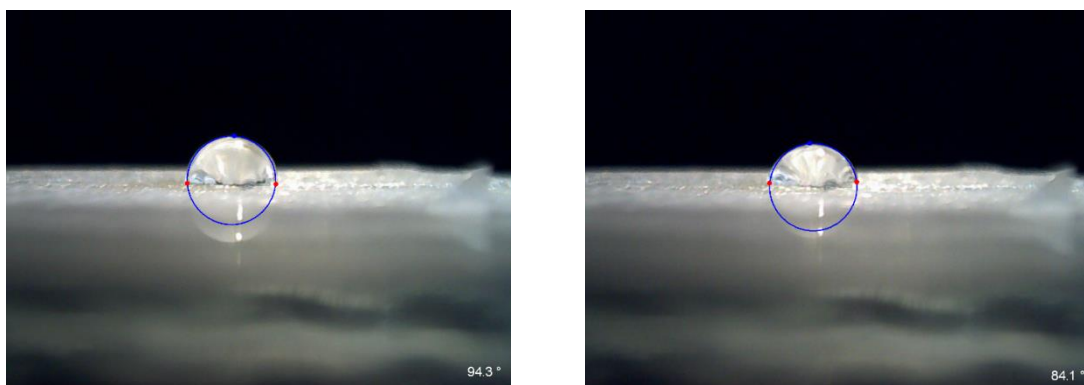
Pro odstranění případné povrchové úpravy textilie (smytí lubrikantů) byly vzorky nejprve vyprány ve vodě (bez detergentu při teplotě 40°C). Kapky destilované vody byly nanášeny mikropipetou o objemu 10 μ l. Kapka byla sledována po dobu 25 minut a po každých dvou minutách byl zaznamenán kontaktní úhel (úhel smáčení). Vyhodnocení měření proběhlo pomocí vidokamery, mikroskopu a PC (obr. 17). Na obr. 35 je zobrazena závislost úhlu smáčení na době pozorování pro substrát dodaný výrobcem, vypraný substrát a substrát upravený dvěma úrovněmi plasmu. Z grafu je patrné, že se zvyšujícím se časem se snižuje velikost kontaktního úhlu pro všechny materiály. Při porovnání kontaktního úhlu v čase 0 (tzn. při kápnutí kapky na povrch substrátu) vykazuje nejnižší hodnotu kontaktního úhlu substrát upravený plasmou při 800 W ($\gamma = 85^\circ$) a povrch tohoto substrátu můžeme označit jako smáčivý ($\gamma < 90^\circ$). Tento trend je pozorovatelný i při delším pozorování chování kapky na povrchu vzorku. Nejhorších výsledků (nejvyššího úhlu smáčení) je naopak dosaženo úpravou vzorku

plasmou při 400 W ($\gamma = 111^\circ$). Vyprání vzorku nemělo výrazný vliv na úhel smáčení v porovnání s nevypranými vzorky.



obr. 35: Vliv plasmatické úpravy na kontaktní úhel smáčení

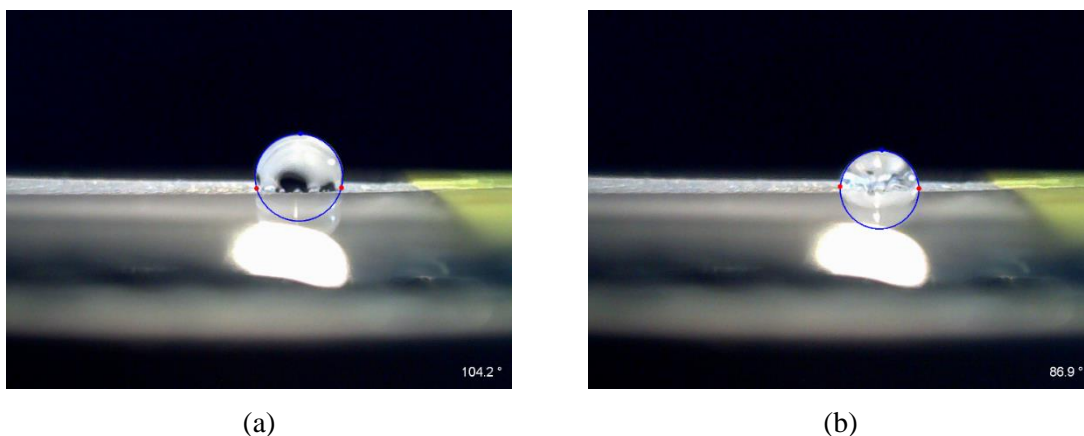
Pro názornou ukázkou změny povrchové energie a úhlu smáčení, byly u každého vzorku vytvořeny snímky znamenající postupný pokles a mírný rozpad kapky obr. 36- obr. 38. První snímek byl vždy vytvořen ihned po nanesení kapky. Druhý snímek byl vytvořen po 15 minutách. Z obrázků je potvrzen nejrychlejší rozpad kapky nanesené na vzorku, který byl upraven pomocí plasmatické úpravy při 800W obr. 39.



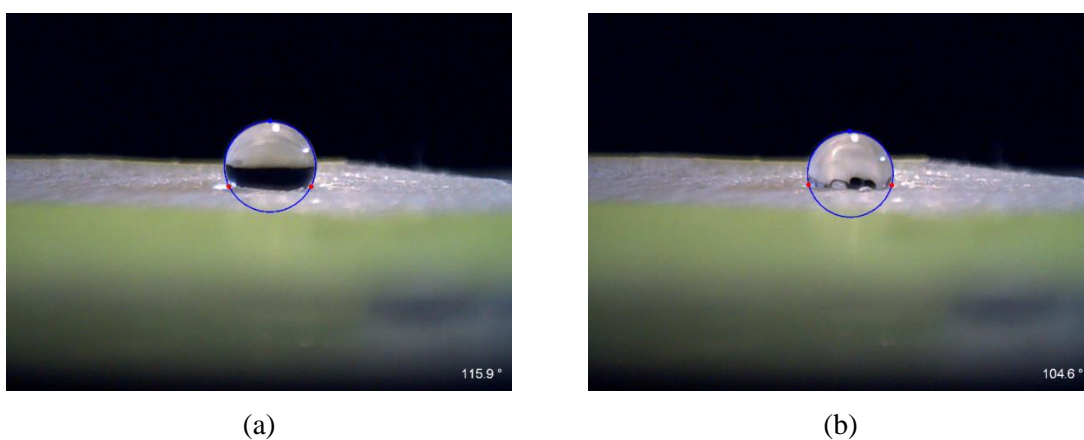
(a)

(b)

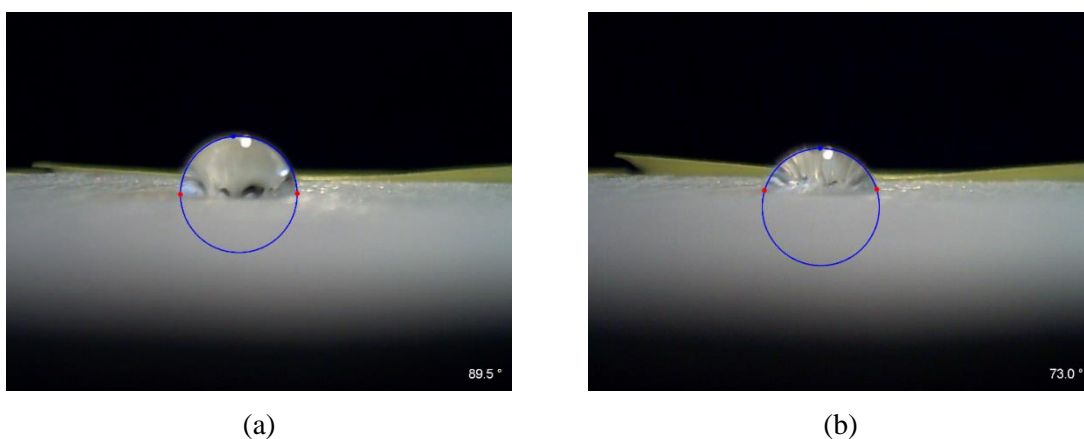
obr. 36: Vzorek bez žádné úpravy (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.



obr. 37: Vzorek bez žádné úpravy – vypraný (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.



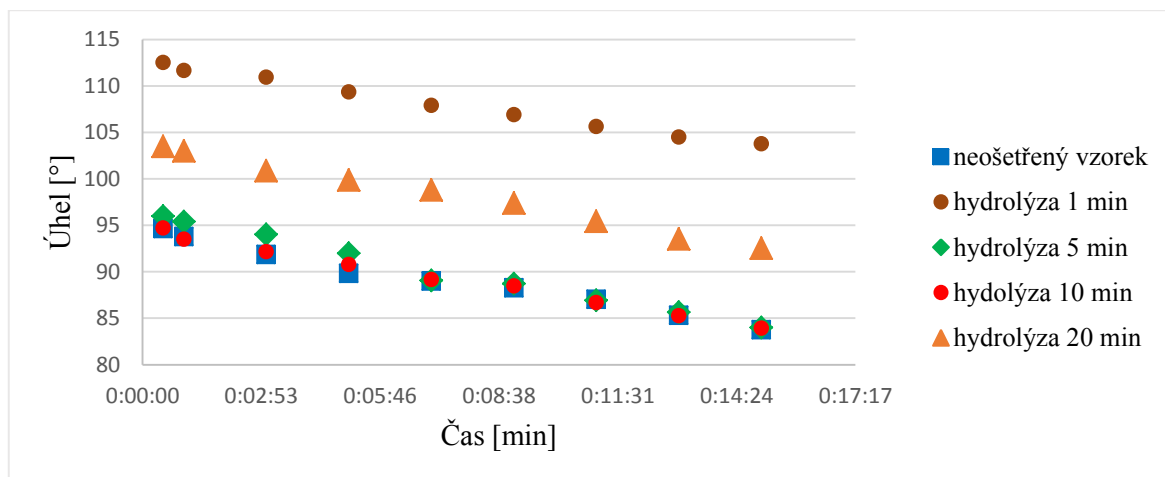
obr. 38: Vzorek ošetřený plasmou 400W - (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.



obr. 39: Vzorek ošetřený plasmou 800W - (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.

V další části tohoto experimentu bylo zkoumáno, jaký vliv má čas hydrolýzy na smáčivost vzorků. Alkalické hydrolýze předcházela úprava substrátu plasmou 800 W. Na obr. 40 je zobrazena závislost úhlu smáčení na době pozorování kapky pro všechny

vzorky. Z obrázku je patrné, že nejnižšího úhlu smáčení a tedy nejvyšší smáčivosti dosahuje vzorek neošetřený a vzorky upravené hydrolyticky po dobu 5 a 10 minut. Ze zkušeností s pokovováním se jeví začlenění hydrolyzy do předúpravy jako vhodné zejména v kombinaci s úpravou plasmou. Z ekonomického hlediska je vhodnější hydrolyzu provádět co nejkratší možnou dobu.



obr. 40: Vliv času hydrolyzy na kontaktní úhel smáčení.

Závěr předúpravy

V rámci předúpravy substrátu byl studován vliv úpravy vzorků plasmou a alkalickou hydrolyzou na úbytek hmotnosti vzorků, pevnost a smáčivost vzorků. Bylo zjištěno, že hmotnost ani pevnost substrátu se při aplikaci plasmy dvou intenzit a hydrolyzy statisticky významně neliší v porovnání se substrátem neupraveným. Významný vliv však mají obě úpravy na smáčivost vzorků, která byla hodnocena pomocí kapkové metody. Nejnižšího úhlu smáčení bylo dosaženo aplikací plasmy s intenzitou 800 W. Nejlepších výsledků úhlu smáčení bylo dosaženo na vzorcích upravených plasmou s intenzitou 800 W a aplikací hydrolyzy po dobu 5 minut s ohledem na ekonomickou náročnost procesu. Pro aktivaci vzorků a následné mědění bude dále postupováno s následující předúpravou vzorků zahrnující: a) úpravu substrátu atmosférickou plasmou s intenzitou 800 W a odtahem materiálu 1 m/min následovanou b) úpravou substrátu 10% vodným roztokem hydroxidu draselného laboratorní teploty po dobu 5 minut.

8.2 Aktivace

Tato podkapitola se bude věnovat fázi aktivace, která následuje po předúpravě vzorků. Vzorky vstupující do této fáze aktivace byly před upraveny kombinací plasmy o různém výkonu s odtahem 1 m/min (popřípadě neupraveny plasmou) následovanou alkalickou

hydrolyzou 10% roztokem hydroxidu draselného laboratorní teploty po dobu 5 minut. V rámci tohoto kroku byla použita aktivace substrátu pomocí cínu a stříbra. Tento krok je nezbytný pro úspěšné rovnoměrné nanesení vodivé komponenty – mědi.

Aktivace cínem

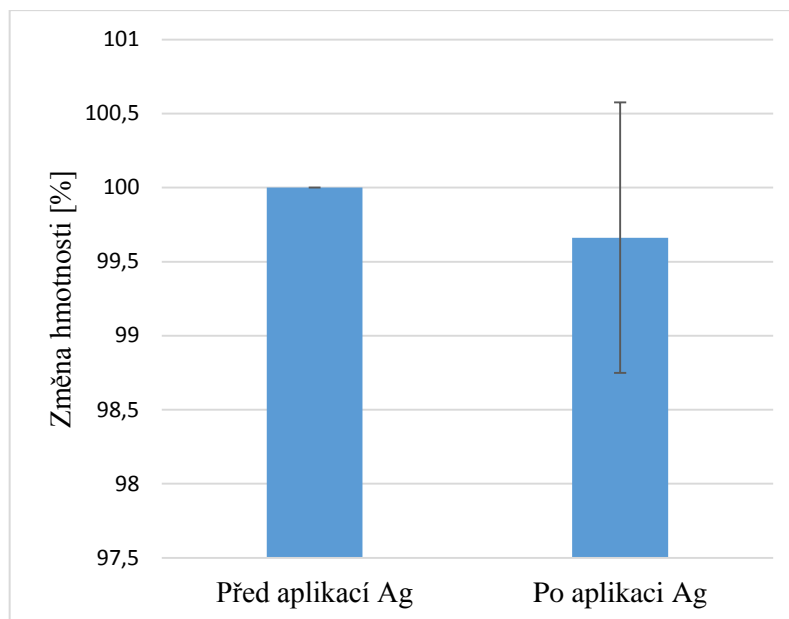
Vzorky byly vloženy do 60 ml lázně, která obsahovala roztok 0,5 g chloridu cínatého a 14,3 g 35% kyseliny chlorovodíkové. Lázeň byla do 100 ml doplněna destilovanou vodou. Vzorky byly na třepačce ponechány 30 minut, následoval oplach destilovanou vodou.

Katalýza stříbrem

Aktivace stříbrem je poslední fází před měděním. Tato aktivace byla provedena pomocí dvou roztoků. Roztok A obsahoval 0,05 g dusičnanu stříbrného, doplněno do 100 ml destilovanou vodou. Roztok B obsahoval 1 g hydroxidu draselného, 1 g glukózy a 2 g amoniaku. Vše bylo doplněno do 100 ml destilovanou vodou.

Po aktivaci stříbrem byl prozkoumán vliv stříbření na hmotnost vzorků (obr. 41). Vzorky aktivované cínem byly nejprve předsoušeny dle normy a zváženy pro získání informace o původní hmotnosti před stříbřením. Pro aktivaci stříbrem byly vzorky (6 vzorků o rozměru 20x4 cm) ponořeny do 50 ml roztoku A uloženy na třepačku. Po 5 minutách bylo přilito 12,5 ml roztoku B a ponecháno na třepačce další 2 minuty s následným oplachem.

Na obr. obr. 41 je zobrazeno porovnání průměrných hodnot změny hmotnosti s tím, že hmotnost vzorku před stříbřením je označena jako 100 %. Z obrázku je zřejmé, že aktivace stříbrem nemá statisticky významný vliv na hmotnost vzorků, což odpovídá skutečnosti, že katalyticky bylo nanášeno jen velmi malé množství stříbra, jehož hmotnost je téměř neměřitelná.



obr. 41: Aktivace stříbrem – změna hmotnosti

8.3 Mědění

V této podkapitole bude popsán hlavní krok a to je samotné pokovování mědi. Do procesu mědění vstupují netkané vzorky o rozměru 20x4 cm, které byly ošetřeny plasmou o různém výkonu (resp. neošetřeny plasmou), dále předupraveny alkalickou hydrolýzou (10% roztok KOH při pokojové teplotě po dobu 5 minut) a aktivované nejprve roztokem cínu a následně roztokem dusičnanu stříbrného.

Mědění proběhlo oxidačně redukční reakcí komplexu mědi s formaldehydem na katalyticky vyloučeném stříbře. Mědicí lázeň se skládala z 5% síranu měďnatého a 8% vinanu sodno-draselného. Vzniklý vinan měďnatý komplex je stabilní v silně alkalickém prostředí hydroxidu sodného a reaguje s formaldehydem na kyselinu mravenčí a měď.

Kádinka s mědicím roztokem byla položena na digitální míchačku. Do kádinky byl ponořen pH metr, který měl za úkol kontrolu pH při mědění. Sledované pH roztoku bylo řízeno v průběhu vyčerpání mědi přidáváním definovaného množství alkálie (KOH). Experimentální sestava je zobrazena na obr. 42. V kádince před přístrojem je 10% roztok KOH. Ten zajišťuje zvýšení pH mědicí lázně.



obr. 42: Měřicí metodika

8.4 Vliv plasmatické úpravy

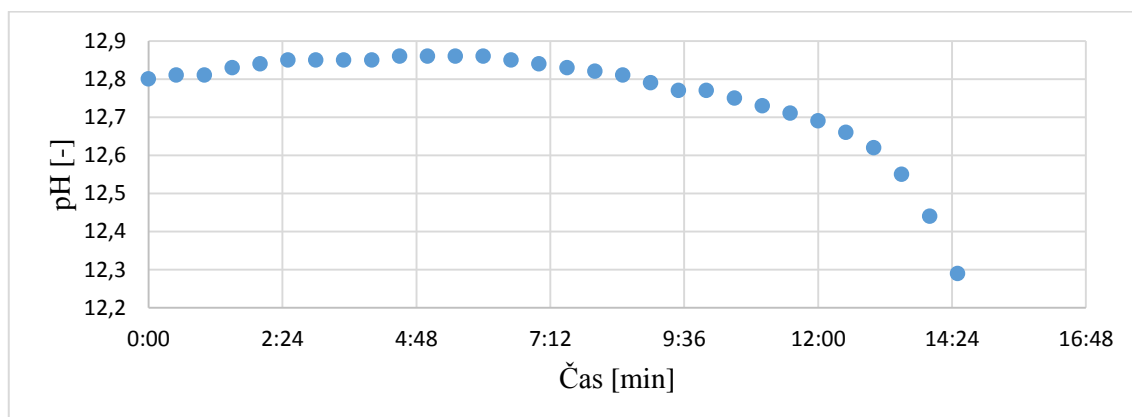
V této podkapitole bude studován vliv pH na vyčerpání mědicího roztoku, dále vliv plasmatické předúpravy vzorků na hmotnost pokovených vzorků a na výslednou elektrickou vodivost pokovených vzorků.

V této fázi byly vzorky předupraveny různou intenzitou plasmy (resp. neoplasmovány), dále předupraveny hydrolyticky (10% vodný roztok KOH pokojové teploty aplikovaný po dobu 5 minut) a aktivovány stříbrem a cínem, viz podkapitola 8.2. Pokovení mědi bylo provedeno při pokojové teplotě a objemu mědicí lázně 60 ml. Vizualním sledováním pH a ručním dotitrováním bylo pH mědicí lázně udržováno konstantní na optimální úrovni pH12,8.

8.4.1 Vliv pH na vyčerpání mědi z roztoku

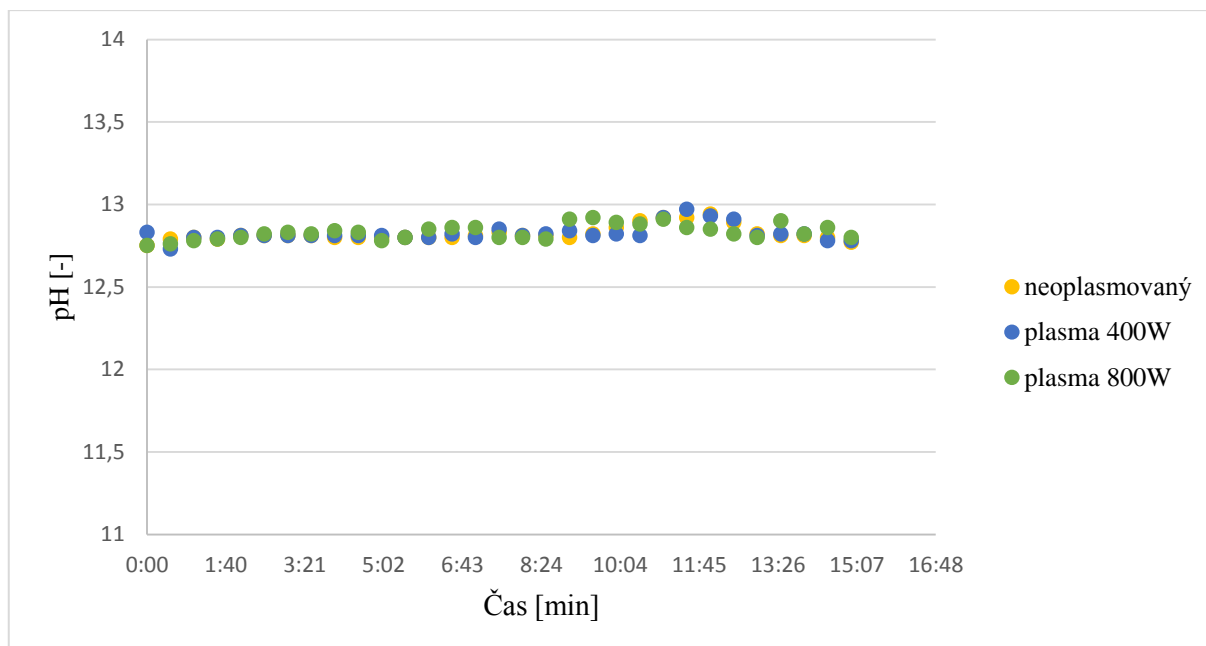
Experimentálně bylo zjištěno, že k vyloučení mědi z roztoku probíhá optimálně při pH roztoku 12,8. Na obrázku obr. 43 je zobrazen vývoj pH mědicího roztoku v čase bez jakéhokoliv přidávání KOH. Z obrázku je zřejmé, že k výraznému poklesu pH dochází asi po 9 minutách při laboratorní teplotě roztoku. Tento experiment byl proveden na

vzorku ošetřeném plasmou o intenzitě 800 W a dále alkalickou hydrolyzou (10% KOH, 5 min., laboratorní teplota).



obr. 43: Měření bez postupného přidávání KOH

Z experimentálních výsledků vyplývá, že v průběhu pokovení dochází k poklesu pH na úroveň, kdy se reakce zastaví. Na základě vizuálního pozorování lze konstatovat, že při snížení pH okolo 12,0 dochází k zastavení vylučování mědi, protože se barva roztoku v dlouhém časovém období nezměnila. Experimentální nastavení měření bylo proto upraveno tak, aby mohlo být pH roztoku řízeno v průběhu pokovování. Hydroxid draselný (10% vodný roztok) v množství cca 1 ml byl přidán vždy, když klesla hodnota pH pod 12,8. Časová závislost vývoje pH mědicího roztoku pro aktivovaný substrát lišící se typem úpravy plasmou je zobrazena na obr. 44. Z obrázku je zřejmé, že se řízeným přidáváním podařilo dosáhnout téměř konstantní hodnoty pH mědicího roztoku pro všechny substráty.

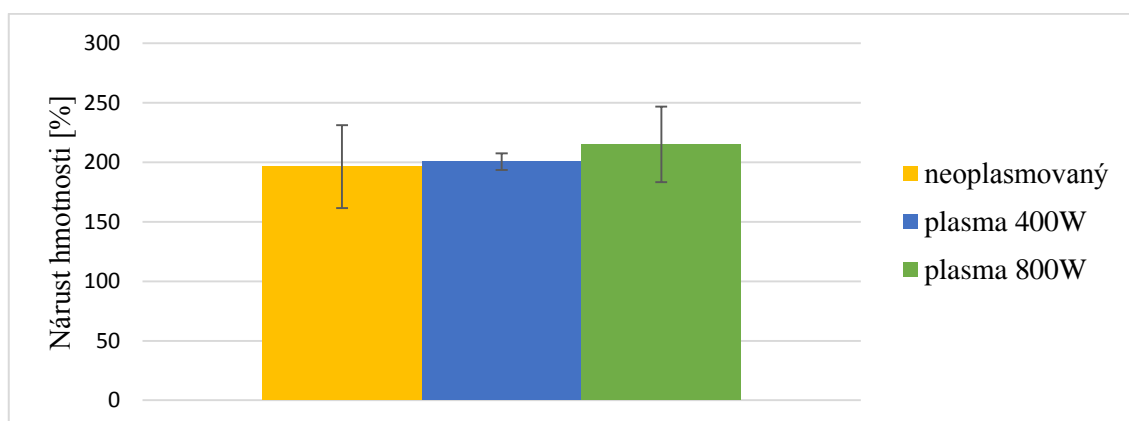


obr. 44: Závislost pH mědicího roztoku v čase při řízeném přidávání KOH pro různé upravené substráty.

8.4.2 Vliv plasmatické úpravy na hmotnost vzorků

V této podkapitole bude studován vliv plasmatické předúpravy na výslednou hmotnost pokovených vzorků. Předpokládá se totiž, že čím vyšší bude přírůstek hmotnosti způsobený pokovením, tím vyšší bude dosaženo elektrické vodivosti.

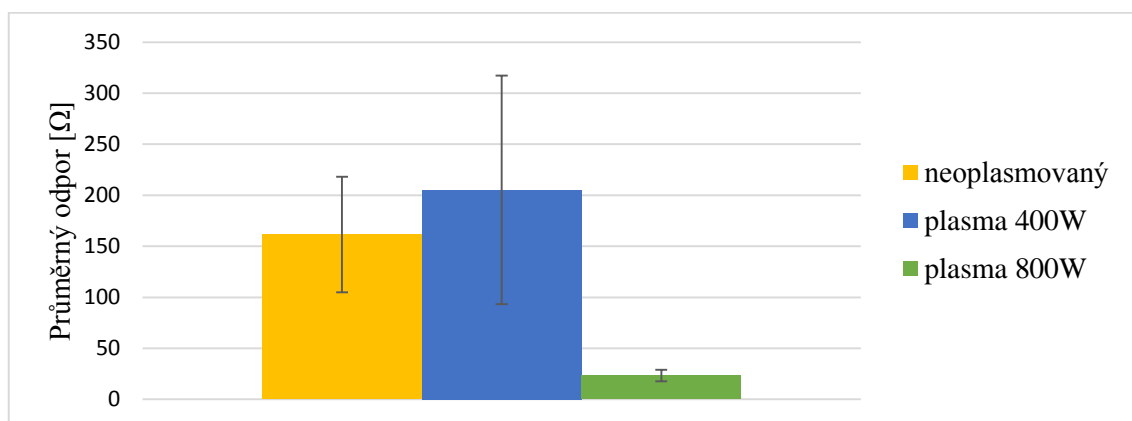
Vzorky byly předsoušeny a váženy před a po pokovení a byla porovnána jejich změna hmotnosti. Na obrázku obr. 45 je zobrazeno porovnání průměrných hodnot nárůstu hmotnosti oproti vzorku nepokovenému, který představuje 100% hmotnost. Z obrázku je patrné, že pokovením vzorek získává téměř dvojnásobnou hmotnost. Průměrná hmotnost pokoveného vzorku o rozměrech 20x4 cm je cca 0,0834 g. Dále je zřejmé, že rozdílná plasmatická úprava nemá statisticky významný vliv na průměrný nárůst hmotnosti vzorků.



obr. 45: Vliv plasmatické úpravy na změnu hmotnosti pokoveného vzorku.

8.4.3 Vliv plasmatické úpravy na elektrickou vodivost pokovených vzorků

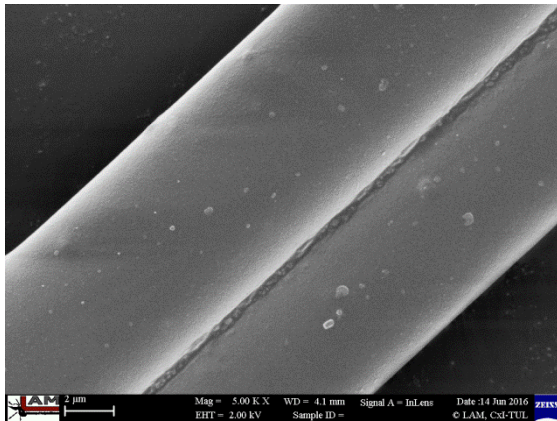
V této podkapitole bude hodnocena elektrická vodivost pokovených vzorků, a to prostřednictvím měření elektrického odporu. I v tomto případě bude studován vliv plasmatické předúpravy vzorků. Na obr. 46 je zobrazeno porovnání průměrných hodnot elektrického odporu, přičemž šířka elektrod byla 61 mm a upínací délka vzorku byla 20 mm, což znamená, že měřený rozměr vzorku byl 40 x 20 mm. Měření bylo provedeno pomocí přípravku popsáno v kapitole 2.4. Z grafu je patrné, že nejnižších hodnot elektrického odporu (tedy nejvyšší elektrické vodivosti) dosahují pokovené vzorky předupravené plasmou o intenzitě 800 W, a to cca 23,4Ω. Mezi elektrickým odporem vzorku neupraveného a upraveného plasmou o nižší intenzitě není statisticky významný rozdíl. Potvrzeno tedy bylo, že čím vyšší hmotnost vzorků, tím nižší elektrický odpor a tím vyšší elektrická vodivost pokoveného vzorku.



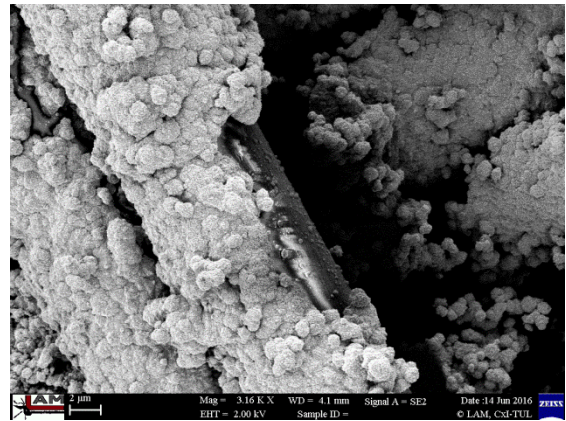
obr. 46: Vliv plasmatické úpravy na elektrický odpor pokovených vzorků.

8.4.4 Vliv plasmatické úpravy na morfologii povrchu pokovených vzorků

Pro prozkoumání struktury povrchu byly vytvořeny pomocí elektronového mikroskopu snímky pokovené textilie (obr. 47- obr. 49). Před pokovením není mezi jednotlivými vzorky výrazný rozdíl. To prokazuje, že plasmatická úprava o frekvenci (400W a 800 W) nemá výrazný vliv na pozorovatelnou změnu struktury vláken.

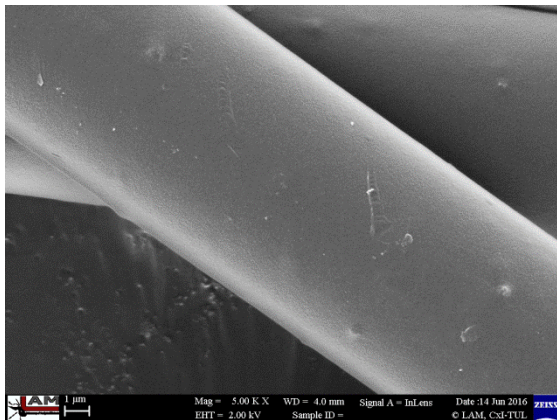


(a)

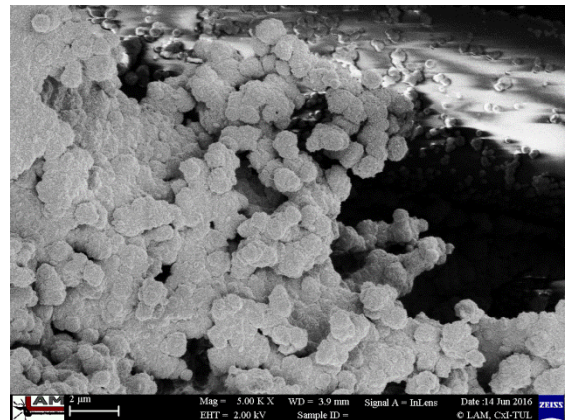


(b)

obr. 47: Plasmaticky neošetřený vzorek - (a) před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.

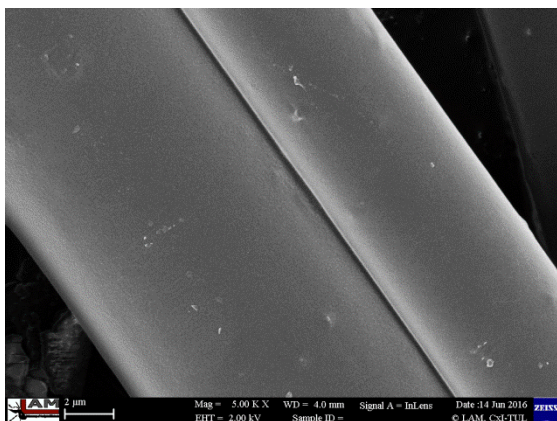


(a)

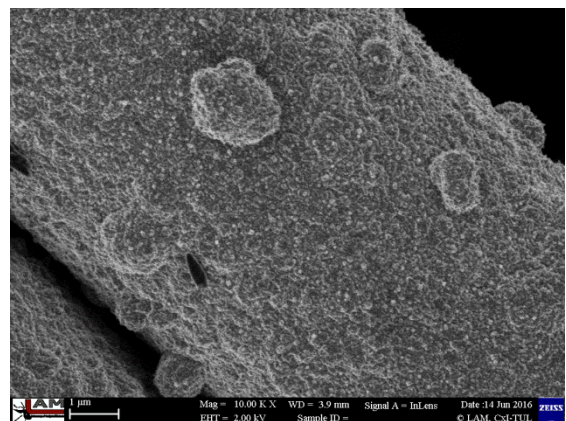


(b)

obr. 48: Vzorek ošetřený plasmatickou úpravou 400W – (a) před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.



(a)



(b)

obr. 49: Vzorek ošetřený plasmatickou úpravou 800W – (a) před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.

Ze snímku na obr. 47 - obr. 49 je patrné, že nejlepší souvislá měděná vrstva je u vzorku ošetřeného plasmatickou úpravou o intenzitě 800W (obr. 49). Vrstva mědi stejnoměrně obklopuje jednotlivá vlákna. Homogenost měděné vrstvy je u vzorku ošetřeném plasmatickou úpravou o výkonu 400W (obr. 48) horší než u vzorků ošetřených 800W. S tím souvisí skutečnost, že elektrická vodivost vzorků ošetřených pomocí 800W je nejvyšší a nejvyšší odpor vykazují pokovené vzorky ošetřené plasmou o intenzitě 400W (obr. 48).

8.5 Vliv změny teploty mědicí lázně

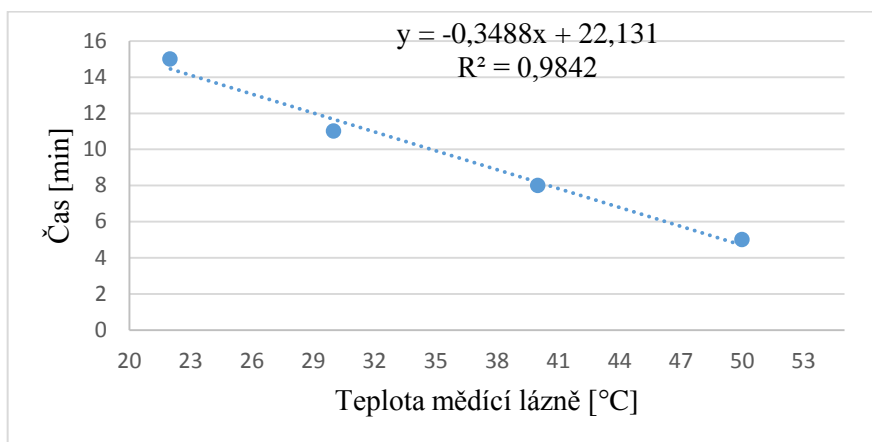
V rámci této podkapitoly bylo dále studováno, zda a případně jaký vliv má zvýšení teploty mědicí lázně. V předchozích kapitolách bylo pracováno s laboratorní teplotou. V následujících experimentech bude teplota mědicí lázně zvyšována až na 50°C. Sledován bude tedy vliv teploty mědicí lázně na rychlost vyloučení mědi a následně zejména na výslednou elektrickou vodivost pokovené textilie. Jedinou proměnnou je v tomto experimentu teplota mědicí lázně, ostatní proměnné byly ponechány konstantní. Pracováno bylo se vzorky upravenými plasmou o intenzitě 800 W a dále hydrolýzou. Dále byly vzorky aktivovány pomocí stříbra a mědi. Objem mědicí lázně byl 60 ml. pH mědicí lázně bylo udržováno konstantní na úrovni 12,8.

8.5.1 Vliv změny teploty mědicí lázně na rychlost vyloučení mědi

Z literární rešerše bylo zjištěno, že teplota mědicí lázně má výrazný vliv na rychlost vyloučení mědi z roztoku. Nejprve byl tedy proveden experiment sledující rychlost vyloučení mědi na vzorek. Teplota mědicí lázně byla nejprve laboratorní a v dalších experimentech se postupně zvyšovala na 30, 40 a 50°C.

Na obr. 50 je zobrazena závislost času vyloučení mědi z roztoku na teplotě mědicí lázně. Při experimentu byla zaznamenávána doba odbarvení roztoku mědicí lázně a takto subjektivně určená doba byla zaznamenána do grafu. Nejrychleji se vylučovala měď, tzn. nejrychleji se odbarvovala lázeň při teplotě 50°C, a to v čase do 5 minut. Z grafu je zřejmé, že čím vyšší je teplota lázně, tím nižší je čas vyloučení mědi z roztoku (vizuálně bylo hodnoceno odbarvení mědi z roztoku). Zvýšená rychlost je způsobena zvýšenou teplotou lázně, což odpovídá teoretickému rozboru. Z grafu je zřejmé, že čím vyšší bude teplota, tím nižší bude čas vyloučení veškeré mědi z roztoku. Při laboratorní teplotě byla rychlost vyloučení mědi z roztoku 15 minut. Při nejvyšší teplotě ($T = 50^{\circ}\text{C}$)

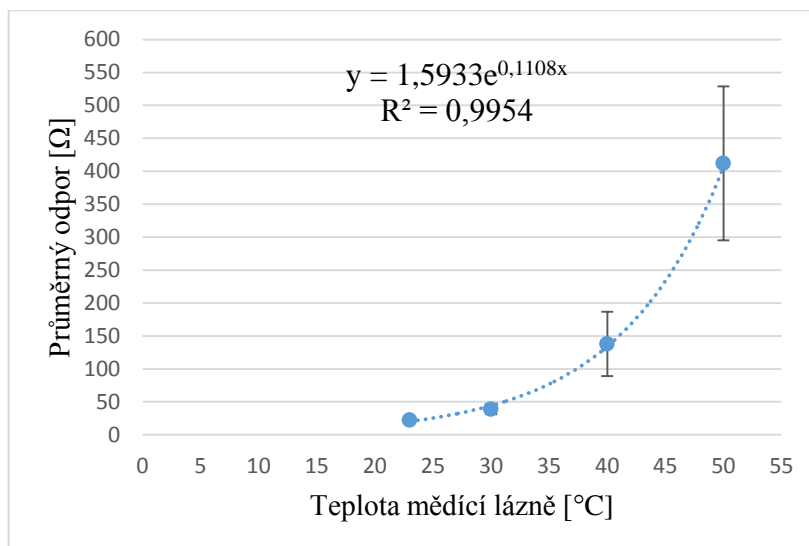
byla pozorována rychlost vyloučení mědi z roztoku 5 minut. Závislost je možno proložit přímkou ve tvaru $y = -0,3488x + 22,131$ s koeficientem determinace $R^2 = 0,9842$.



obr. 50: Rychlost vylučování mědi z lázně v závislosti na teplotě

8.5.2 Vliv změny teploty mědicí lázně na vodivost textile

U vzorků byla pokovených při různé teplotě mědicí lázně hodnocena elektrická vodivost, a to prostřednictvím měření elektrického odporu. I v tomto případě byl rozměr měřeného vzorku 40 x 20mm. Na obr. 51 je zobrazena závislost elektrického odporu pokovených vzorků na teplotě mědicí lázně. Z grafu je patrné, že čím vyšší je teplota mědicí lázně, tím vyšší je elektrický odpor vzorku, tzn. tím nižší je elektrická vodivost. Závislost je možno proložit exponenciální funkcí ve tvaru $y = 1,5933e^{0,1108x}$ s koeficientem determinace $R^2 = 0,9954$. Nejvíce elektricky vodivé byly vzorky, které byly pokoveny v lázni pokojové teploty ($R = 22,14\Omega$). Nejvyšší elektrický odpor (cca 411,91 Ω) vykazoval vzorek pokovený lázní o teplotě 50°C. Se zvyšující se teplotou se zkrátí čas vyloučení mědi, avšak v důsledku vyšší rychlosti krystalizace dochází k nehomogenní krystalizaci, která nepřispívá k vodivosti. Podle dostupných literárních údajů je nanosená vrstva nerovnoměrná a je nehomogenní. Vzorky vložené do 50°C mědicí lázně vykazují nejvyšší hodnoty odporu s vysokou variabilitou. Se zvyšující se teplotou docházelo k rychlému vyloučení mědi na textilií a pravděpodobně díky špatné stabilitě docházelo k odpadu částic. To mohlo mít za následek rostoucí hodnoty odporu.



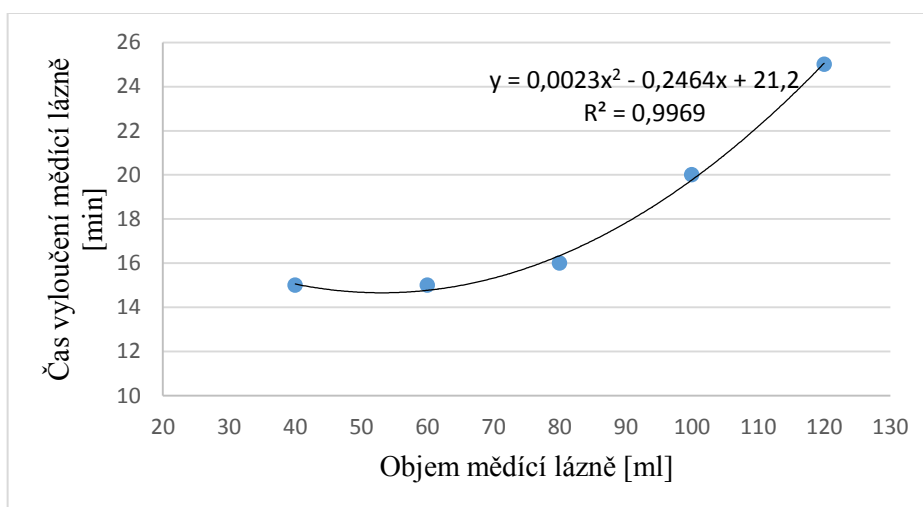
obr. 51: Vliv teploty lázně na vodivost vzorků

8.6 Vliv objemu mědicí lázně

Další částí experimentu bylo zjistit, jaký vliv má objem mědicí lázně na čas vylučování mědi z roztoku a na výslednou vodivost vzorku

8.6.1 Vliv objemu mědicí lázně na rychlost vyloučení mědi

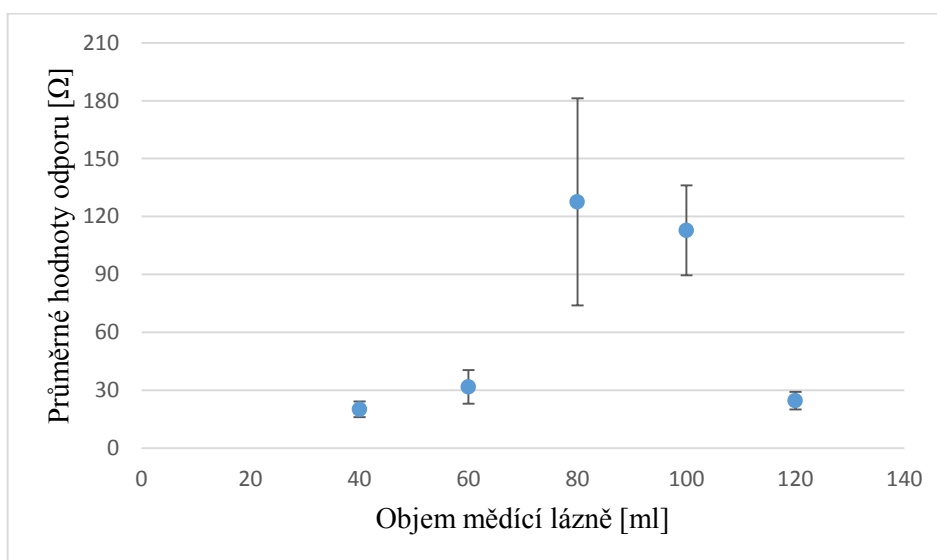
Vylučování mědicího roztoku bylo sledováno vizuálně se subjektivním určením času ukončení vyloučení mědi z mědicí lázně (odbarvení roztoku). Na obr. 52 byla zaznamenána závislost času vyčerpání mědicí lázně na jejím objemu. Je zřejmé, že při objemu 40 a 60 ml mědicí lázně je čas vyloučení mědi téměř konstantní (cca 15 min). Při dalším zvýšení objemu mědicí lázně čas vyčerpání mědicího roztoku vzrůstá. Vyloučení mědi z roztoku probíhalo nejdéle u 120 ml, a to 25 min. Závislost je možno popsat polynomem druhého řádu.



obr. 52: Vliv objemu lázně na čas vylučování mědi

8.6.2 Vliv objemu mědicí lázně na elektrickou vodivost textilie

Elektrický odpor pokovených vzorků v závislosti na objemu mědicí lázně je zobrazen na obr. 53. Je zřejmé, že závislost průměrného odporu na objemu lázně neprobíhá lineárně, maximum je možno pozorovat při použití objemu lázně 80 ml. Nárůst průměrné hodnoty elektrického odporu vzorků je neobvyklý, neboť s rostoucím objemem lázně roste objem mědi. Možné vysvětlení souvisí se zvyšujícím se množstvím krystalů, které roste nejen se vzrůstající se teplotou. Zdá se, že optimální pokovení probíhá v první fázi, kdy nanesené krystaly mědi vytváří souvislý povrch, který v nepřítomnosti modifikátoru krystalizace roste do 3D rozměrů, a to přispívá ke zvýšení odporu.



obr. 53: Vliv objemu mědicí lázně na vodivost vzorků

8.7 Shrnutí

Hlavním cílem tohoto celku experimentální části bylo zvýšit elektrickou vodivost plošné polyesterové netkané textilie obchodního označení Milife, a to pomocí bezproudového nanášení mědi. Netkaná textilie Milife byla jako substrát zvolena zejména s ohledem na své unikátní vlastnosti, jako je velmi nízká plošná hmotnost, nízká tloušťka a s tím spojená vysoká porozita.

Prozkoumán byl vliv předúprav (plasmatická, hydrolytická) na změnu hmotnosti vzorku, na jeho pevnost a smáčivost.

Vliv úbytku hmotnosti textilie byl pozorován u vzorků, které byly nejprve plasmaticky ošetřeny (výkon 800W), předsušeny, zváženy a následně vloženy do 10% roztoku

hydroxidu sodného. Při kratším působení hydroxidu (do 5 minut) se hmotnost vzorku významně nemění, při dalším působení lze pozorovat úbytek hmotnosti.

Vliv předúpravy na pevnost vzorků byl ověřen u vzorků, které byly ošetřeny dvěma různými frekvencemi plasmy (400W a 800W). Pevnost byla porovnána s neošetřenými vzorky. Z výsledků plyne, že plasmatické ošetření nemá statisticky významný vliv na pevnost. Dále byly vzorky podrobeny působení 10 % hydroxidu draselného po dobu 5 minut. Povrchová energie hraje důležitou roli při dalším zpracování textilie. Proto byl hodnocen vliv předúpravy (plasmy a alkalické hydrolyzy) na smáčivost substrátu, a to za pomoci kapkové zkoušky. Zkoumány byly i různé časy aplikace hydrolyzy. Výsledkem kapkové zkoušky je, že u plasmatické úpravy vykazuje nejnižší hodnotu kontaktního úhlu substrát upravený plasmou o intenzitě 800W. Povrch tohoto substrátu lze označit za smáčivý ($\gamma < 90^\circ$). Nejhoršího výsledku bylo dosaženo plasmatickou úpravou o 400W. Tato hodnota lze ještě více snížit provedením hydrolyzy. Vzorky ošetřené plasmou 800 W byly dále upraveny hydrolyticky po dobu 1, 5, 10, 20 min. Nejvyšší smáčivosti dosahuje substrát upravený po dobu 5 a 10 min. Z provedeného šetření předúprav lze shrnout, že jako nejvhodnější se jeví úprava substrátu pomocí plasmy o výkonu 800 W, následovaná hydrolyzou 10% KOH po dobu 5 minut při laboratorní teplotě.

Vzorky ošetřeny plasmou a hydrolyzou byly aktivovány nejprve roztokem cínu a následně roztokem stříbra.

Mědění proběhlo pomocí vinanového komplexu mědi oxidačně redukční reakcí s formaldehydem. Při procesu vyloučení mědi na substrát byl zkoumán vliv plasmatické úpravy na hodnotu pH. Bylo zjištěno, že vyloučení mědi probíhá optimálně při pH 12,8. Tato hodnota byla udržována konstantní přidáváním KOH. Po procesu vyloučení mědi na substrát byl zkoumán vliv plasmatické úpravy na hmotnost vzorků. Pokovené vzorky byly zváženy před a po procesu mědění a byla porovnána změna hmotnosti. Bylo zjištěno, že rozdílná plasmatická úprava nemá statisticky významný vliv na průměrný nárůst hmotnosti. Dále byl zkoumán vliv plasmatické úpravy na elektrickou vodivost pokovených vzorků. Nejnižších hodnot elektrického odporu dosahují vzorky předupravené plasmou 800W. Elektrický odpor takto upravených vzorků o rozměru 40 x 20 mm je cca 23,4 Ω . Původní nepokovený vzorek vykazoval při stejných měřených rozměrech cca v řádu $10E+12 \Omega$.

Po prozkoumání struktury povrchu vzorků pomocí snímků z elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že plasmatická úprava nemá významný vliv na změnu struktury vláken.

Nejvyšší homogenita kovové vrstvy byla pozorována u vzorků ošetřených plasmaticky při výkonu 800 W.

Dále bylo studováno zda, a jaký vliv má zvýšení teploty lázně na rychlost vyloučení mědi. Zvýšená rychlost vyloučení byla způsobena zvýšenou teplotou lázně, což odpovídá teoretickému rozboru. Zvýšení teploty lázně má vliv na elektrickou vodivost substrátu. Se zvyšující se teplotou mědicí lázně roste exponenciálně i výsledný elektrický odpor. Výhodné se tedy jeví použití laboratorní teploty mědicí lázně. V poslední části byl zkoumán vliv objemu mědicí lázně (40, 60, 80, 100, 120 ml) na rychlost vyloučení lázně a vodivost vzorků. S rostoucím objemem roste čas vyloučení mědi z roztoku. Při porovnání naměřeného elektrického odporu jednotlivých vzorků a objemů mědicí lázně, dosahují nejnižšího odporu vzorky, které byly pokoveny v objemu 40 ml. Z uvedeného plyne, že zvyšování objemu mědicí lázně nemá velké opodstatnění zejména s ohledem na výslednou elektrickou vodivost pokovených vzorků.

9. Závěr

V posledních letech se stále více v běžném životě setkáváme s elektronikou. Elektronické systémy doslova pronikají do všech sfér lidské činnosti. Pro vývoj nových typů elektronických zařízení je zapotřebí vyvíjet nové materiály s nízkou hustotou, které budou zároveň flexibilní, nebudou toxické a přitom náklady na jejich výrobu nebudou vysoké. Proto cílem této práce bylo navrhnout a chemickou cestou nanést kovové vrstvy na textilní substrát za účelem výrazného zvýšení elektrické vodivosti materiálu.

Za účelem zmapování současného stavu v oblasti chemického pokovení textilií bylo prozkoumáno několik studií. Bylo zjištěno, že tradiční způsob aktivace pomocí chloridu palladnatého je velice finančně nákladný a není tak efektivní jako aktivace pomocí dusičnanu stříbrného. Prostudované studie sloužily jako základ pro experimentální část a volbu metodiky pro pokovení.

Na počátku zpracování experimentální části byl prozkoumán současný stav v oblasti vodivých textilií. S požadavkem o poslání vzorků vodivých nití byly osloveny desítky firem zabývajících se jejich výrobou. Své vzorky poslaly dvě firmy, Karl Grimm z Německa a Nobel Biomaterials z Pennsylvanie. Vzorky obou firem jsou velice kvalitní a vysoce vodivé. Nitě od Karl Grimm jsou založené na ovíjení polymerního multifilu kovovým páskem, díky tomu mají spíše charakter drátu (zaručuje vysokou vodivost). Firma Nobe Biomaterials poskytla dva vzorky nití, založené na po vrstvování polyamidových vláken stříbrem. Nitě jsou velice jemné ve srovnání se vzorky od Karl Grimm. Díky tomu jsou využívány na výrobu textilií určených pro odívání. Z hlediska vodivosti jsou vzorky od Karl Grimm více vodivé, než vzorky od Noble Biomaterials.

Druhý a třetí celek experimentální části byl zaměřen na samotné pokovení zvoleného nosného substrátu. Cílem druhého celku experimentální části bylo zvýšit elektrickou vodivost dvou vybraných přízí pomocí chemického pokovení (stříbrem, niklem). Jako nosný substrát byla na základě literární rešerše nejprve zvolena polyesterová nit a následně viskózová nit. Prostřednictvím změny hmotnosti a analýzy morfologie kovového nánosu bylo zjištěno, že se podařilo na substrát nanést částice stříbra. Pomocí dvouvodičové metody byla pozorována vodivost před a po nanesení vodivé vrstvy. Naměřené hodnoty elektrického odporu pokovených nití nicméně vykazovaly vysokou hodnotu elektrického odporu v řádu $10E+12 \Omega$. Podle snímků z elektronového mikroskopu nebyla vrstva stříbra dokonale jednotná, což mělo negativní vliv na elektrickou vodivost vzorků. Jednou z dalších příčin nevytvoření souvislé vrstvy kovu

na povrchu vláken nitě je relativně nízká porozita a měrný povrch příze, respektive její vysoké zaplnění, které brání průniku stříbrčího roztoku do struktury příze. Protože se nepodařilo zvýšit vodivost délkového substrátu (nitě), bylo přistoupeno k pokovení plošné textilie.

V třetím bloku experimentální části diplomové práce bylo přistoupeno k chemickému nanášení mědi na plošnou textili. Jako substrát byla zvolena polyesterová netkaná textilie vynikající velmi nízkou tloušťkou a plošnou hmotností a zároveň vysokou porozitou a vysokým měrným povrchem.

Před pokovením byla textilie předupravena, nejprve plasmaticky (400 a 800W) a následně hydrolyticky (10% hydroxidem sodným). Prozkoumán byl vliv předúprav (plasmatická, hydrolytická) na změnu hmotnosti vzorků, na pevnost vzorků a smáčivost pomocí kapkové zkoušky. Bylo zjištěno, že ani jedna z předúprav nemá významný vliv na změnu hmotnosti a pevnosti vzorků. Významný vliv obou předúprav byl pozorován při studiu smáčivosti vzorků, která je velmi důležitým parametrem. Nejvýhodnější se jeví použití plasmatické úpravy o intenzitě 800 W při odtahu 1 m/min následované hydrolýzou 10% KOH po dobu 5 minut při laboratorní teplotě roztoku.

Mědění proběhlo pomocí vinanového komplexu mědi, oxidačně redukční reakcí s formaldehydem. Bylo zjištěno, že optimální hodnota pH lázně pro vyloučení mědi z roztoku je okolo hodnoty 12,8. Hodnota byla udržována pomocí ručního dotitrování přidáváním 10% roztoku KOH. U pokovených vzorků byl studován vliv plasmatické úpravy na hmotnost vzorků a vodivost vzorků. Bylo zjištěno, že plasmatická úprava nemá statisticky významný vliv na nárůst hmotnosti vzorků při pokovení avšak nejnižšího kontaktního úhlu a nejnižšího odporu dosahují vzorky upravené plasmaticky 800W.

Následně bylo zjištěno, že zvýšení teploty lázně má vliv na elektrickou vodivost textilního vzorku. Se zvyšující se teplotou mědicího roztoku roste exponenciálně naměřený elektrický odpor vzorků. To je způsobeno nehomogenním nárůstem krystalů a odpadem částic kovu.

V závěru bylo zjištěno, že s růstem objemu mědicí lázně (40, 60, 80, 100, 120 ml) roste čas úplného vyloučení mědi z roztoku. Zároveň bylo změřeno, že nejnižších hodnot elektrického odporu dosahují vzorky, které byly pokoveny v objemu lázně 40 ml.

Z výsledků všech experimentu plyne, že optimální pro pokovení substrátu a dosažení nejlepších výsledků vodivosti je dosaženo, při ošetření vzorků plasmou 800 W. Plasmatická úprava by měla být následovaná provedením hydrolýzy 10% KOH po dobu

5 minut při laboratorní teplotě roztoku. Dále aktivace pomocí cínu a stříbra. Nanesení mědi je nejefektivnější při teplotě mědicí lázně 23°C a objemu 40 ml. Při těchto podmínkách bylo dosaženo nejnižšího odporu pokovených vzorků, a to 23,4 Ω pro vzorek rozměrů 40 mm x 20mm. Nepokovený substrát dosahuje elektrického odporu cca v řádu $10E+12 \Omega$, při stejných rozměrech a jedná se tedy o zvýšení elektrické vodivosti, resp. snížení elektrického odporu až o 12 řádů.

10. Zdroje

1. GUO, H., et al. Metallized textile design through electroless plating and tie-dyeing technique. *Journal of the Textile Institute*, 2013, 104(10): 1049-1055.
2. ŠAFÁŘOVÁ, V. *Textilie se zvýšenou odolností vůči elektromagnetickému smogu*. Liberec, 2014. Autoreferát disertační práce. Technická univerzita v Liberci.
3. MILITKÝ, J. *Textilní vlákna: klasická a speciální*. V Liberci: Technická univerzita, 2012, 374. ISBN 978-80-7372-844-1.
4. JAYMAND, M. Recent progress in chemical modification of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(9): 1287-1306.
5. ENGIN, F., et al. Development and characterisation of polyaniline/polyamide (PANI/PA) fabrics for electromagnetic shielding. *The Journal of The Textile Institute*, 2014, ahead-of-print: 1-8.
6. HESS, L. Zařízení k měření elektrického odporu délkových útvarů. Praha: Úřad průmyslového vlastnictví, 2013.
7. JANKŮ, R. *Spínaný zdroj pro galvanické pokovování*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
8. *Povrcháři* [online]. 2009, (9) [cit. 2016-01-12]. ISSN 1802-9833.
9. Chemické niklování. *Elchemco* [online]. Praha, 2012 [cit. 2016-01-12]. Dostupné z: <http://web.elchemco.cz/niklovani.php>
10. EL- GENDY, E., et al. Effect of radiation dose on the thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) fabric. *Journal of applied polymer science*, 2004, 92(6): 3710-3720.
11. Chemické prvky. *Periodická tabulka* [online]. 2014 [cit. 2015-5-12]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/>
12. Fibers and Yarns. *Satex world of silver*. 2014 [cit. 2015-03-12].
13. *Silver coated nylon fibers and associated methods of manufacture and use*. Přihlášeno 29. prosinec 2008. Uděleno 1. červenec 2010.
14. JIANG, S., et al. Chemical silver plating on cotton and polyester fabrics and its application on fabric design. *Textile research journal*, 2006, 76(1): 57-65.
15. PERUMALRAJ, R., et al. Electroless nickel plated composite textile materials for electromagnet compatibility. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 2011, 36(1): 35.

16. BUCHTÍK, M. *Niklové povlaky a jejich vlastnosti*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
17. Multimetr Agilent 34401A. Ústav teoretické a experimentální elektrotechniky [online]. Brno: FEKT VUT v Brně, 2005 [cit. 2016-01-10]. Dostupné z: <http://www.utee.feec.vutbr.cz/files/kestazeni/pristroje/34401A.pdf>
18. POJER, S. Přesnost měření elektrických veličin. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
19. MILITKÝ, J., et al. Selected Applications of Low Thickness Polyester Nonwoven Assemblies
20. KRÁSNÝ, I. *Měření kontaktních úhlů smáčení a určování povrchové energie plastů*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Lubomír Lapčík.
21. KREJZA, K. Odpor. *Převody jednotek* [online]. [cit. 2014-02-06]. Dostupné z: <http://jednotky.elchron.cz/prevody-odpor.html>
22. ŠAFÁŘOVÁ, V. *Textilní materiály se zvýšenou elektrickou vodivostí*. TU v Liberci, 2010. Zpráva pro výzkumné centrum TEXTIL II. Technická univerzita v Liberci.
23. GUO, R., et al. Surface characterisation of electroless silver-plated polyester fibers. *RJTA*, 2007, 11: 48-53.
24. YUEN, C., et al. Polyester metallisation with electroless silver plating process. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(1): 82-88.
25. JIANG, S., et al. Application of chemical silver plating on polyester and cotton blended fabric. *Textile Research Journal*, 2007, 77(2): 85-91.
26. JIANG, S. X., et al. Surface functionalization of nanostructured silver-coated polyester fabric by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204.21: 3662-3667.
27. ASHAYER-SOLTANI, R., et al. *Fabrication of highly conductive stretchable textile with silver nanoparticles*[online]. [cit. 2016-12-13]. DOI: 10.1177/0040517515603813. ISBN 10.1177/0040517515603813. Dostupné z: <http://trj.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0040517515603813>
28. LU, Y., et al. Adhesion enhancement between electroless nickel and polyester fabric by a palladium-free process. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 3135-3139.

29. PERUMALRAJ, R., et al. Electroless nickel plated composite textile materials for electromagnet compatibility. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 2011, 36(1): 35.
30. GAN, X., et al. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 2011(6): 7018-7023.
31. SCHWARZ, A., et al. A study on the morphology of thin copper films on para-aramid yarns and their influence on the yarn's electro-conductive and mechanical properties. *Textile Research Journal*, 2012, 82(15): 1587-1596
32. GUO, R. H., et al. An alternative process for electroless copper plating on polyester fabric. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, 20.1: 33-38.
33. UZUNLAR, E. Electroless Copper Deposition Using Sn/Ag Catalyst on Epoxy Laminates. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2013, (D3237-D3246), 160 (12) [cit. 2016-12-09]. DOI: 10.1149/2.039312jes. ISBN 10.1149/2.039312jes. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.039312jes>
34. *Atmosferická koronová úprava tkaniny: dokumentace převijecího zařízení*. 1.8. Lidice, 2013.
35. AREFI-KHONSARI, F., et al. On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals. *Surface and coatings Technology*, 2001, 142: 437-448.
36. HELLER, J. *Vliv plasmatické předúpravy na adhezní vlastnosti textilií*. Liberec, 2008. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
37. See System. *Advex Instruments* [online]. Brno: Advex Instruments, s. r. o., 2008 [cit. 2016-11-03]. Dostupné z: <http://www.advex-instruments.cz/>
38. REICHL, J. Encyklopedie fyziky: Elektrický odpor vodiče, Ohmův zákon pro část pro obvodu. [online]. [cit. 2014-05-08].
39. KŘEMENÁKOVÁ, D., et al. *Recent developments in fibrous material science*. First edition. Liberec: O.P.S., 2015. Progress in fibrous material science. ISBN 978-80-87269-45-9.
40. HONG-KEE, L. Sn-Ag 2step activation process for electroless copper plating. *Latest Trends in Environmental and Manufacturing Engineering* [online]. Korea: Incheon Korea, 107-109 [cit. 2016-12-13].

Dostupné z: <http://www.wseas.us/e-library/conferences/2012/Vienna/MENREG/MENREG-16.pdf>

41. TAO, X. Wearable electronics and photonics. Cambridge: Woodhead Pub, 2005, 81-104. ISBN 1845690443.

11. Seznam obrázků:

obr. 1: Logaritmická vodivost některých kovů a vodivých polymerů [2].	16
obr. 2: Rovnoměrnost tloušťky kovového povlaku při chemickém a galvanickém vyloučení. [8].	19
obr. 3: Kroky chemického stříbření [14].	21
obr. 4: Skupenství vody [18].	28
obr. 5: Analýza profilu kapky [20].	30
obr. 6: Rozestírání [20].	30
obr. 7: Dobré smáčení [20].	31
obr. 8: Špatné smáčení (nesmáčení) [20].	31
obr. 9: Dokonalé nesmáčení [20].	31
obr. 10: Schematický náčrt přípravku pro měření elektrického odporu délkových textilií [2].	35
obr. 11: Závislost elektrického odporu na upínací délce vzorku [2].	36
obr. 12: Závislost součinu elektrického odporu, počtu konců příze, jemnosti příze a konstanty na upínací délce [2].	37
obr. 13: Atmosférická koronová úprava tkaniny [37].	44
obr. 14: Solní multimetr – Agilent [35].	45
obr. 15: Megaohmmetr Agilent 4339B [36].	45
obr. 16: Přístroj Surface Energy Evaluation Systém[37].	46
obr. 17: Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení [37].	46
obr. 18: Mikroskopické snímky nití – Karl Grimm	48
obr. 19: SEM snímky nití – Karl Grimm	49
obr. 20: SEM snímky nití 2 X-Static	50
obr. 21: Závislost elektrického odporu na upínací délce nitě 14/007 Kupfer verzint with Kevlar.	51
obr. 22: FTIR spektra studované polyesterové nitě	53
obr. 23: FTIR spektrometrie viskózní nitě	53
obr. 24: (a) schéma konstrukce a (b) snímek polyesterové nitě.	54
obr. 25: (a) schéma konstrukce a (b) snímek viskózní nitě.	54
obr. 26: Délková rezistivita. nepokovené polyesterové nitě	55
obr. 27: Procentuální nárůst hmotnosti – Experiment A – D.	60

obr. 28: Hodnoty elektrického odporu postříbřené polyesterové nitě (Experiment A), při upínací délce 10 mm.....	61
obr. 29: SEM snímky polyesterové nitě (substrátu) před nanesením vodivé vrstvy,	62
obr. 30: SEM snímky polyesterové nitě po nanesení vodivé vrstvy,.....	62
obr. 31: Mikroskopický snímek substrátu MILIFE typ TY0505 [39].	65
obr. 32: Vliv času hydrolyzy 10% hydroxidem draselným na hmotnost vzorků.	67
obr. 33: Vliv plasmatického ošetření na pevnost netkaného substrátu.	68
obr. 34: Vliv hydrolytické úpravy na pevnost netkaného substrátu upraveného pomocí plasmu.....	69
obr. 35: Vliv plasmatické úpravy na kontaktní úhel smáčení.....	70
obr. 36: Vzorek bez žádné úpravy (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.....	70
obr. 37: Vzorek bez žádné úpravy – vypraný (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.	71
obr. 38: Vzorek ošetřený plasmou 400 W - (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.	71
obr. 39: Vzorek ošetřený plasmou 800 W - (a) ihned, (b) po 15 minutách po nanesení kapky.	71
obr. 40: Vliv času hydrolyzy na kontaktní úhel smáčení.....	72
obr. 41: Aktivace stříbrem – změna hmotnosti.....	74
obr. 42: Mědicí metodika.....	75
obr. 43: Mědění bez postupného přidávání KOH.....	76
obr. 44: Závislost pH mědicího roztoku v čase při řízeném přidávání KOH pro různě upravené substráty.	77
obr. 45: Vliv plasmatické úpravy na změnu hmotnosti pokoveného vzorku.....	77
obr. 46: Vliv plasmatické úpravy na elektrický odpor pokovených vzorků.	78
obr. 47: Plasmaticky neošetřený vzorek - (a) před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.	79
obr. 48: Vzorek ošetřený plasmatickou úpravou 400 W – (a)před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.	79
obr. 49: Vzorek ošetřený plasmatickou úpravou 800 W – (a) před a (b) po nanesení vodivé vrstvy.	79
obr. 50: Rychlost vylučování mědi z lázně v závislosti na teplotě.....	81
obr. 51: Vliv teploty lázně na vodivost vzorků.....	82
obr. 52: Vliv objemu lázně na čas vylučování mědi.....	82
obr. 53: Vliv objemu mědicí lázně na vodivost vzorků.....	83

12. Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbol	Název	Jednotka
γ_{lg}	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plynné fáze	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
γ_{ls}	Povrchové napětí na rozhraní kapalně a plevné fáze	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
γ_{sg}	Povrchové napětí na rozhraní pevně a plynné fáze	$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
γ	Vodivost	S/m
ρ	Měrný elektrický odpor	$\Omega\cdot\text{m}$
ρ_k	Hustota kovu	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
A	Plocha průřezu vodiče	m
b	Tloušťka nanesené vrstvy kovu	μm
d	Jmenovitý průměr vodiče	m
g_k	Průměrná hmotnost pokovené nitě	g
h	Výška kapky	-
I	Elektrický proud	A
l	Délka vodiče	m
L	Vzdálenost mezi konci vzorku při měření hmotností rezistivity	cm
N	Počet konců vláken nebo příze	-
R	Elektrický odpor vodiče	Ω
r_b	Poloměr kapky na tuhém povrchu	
R_k	Kontaktní odpor	Ω
R_L	Délkový odpor	$\Omega\cdot\text{m}^{-1}$
R_r	Poloměr celé kapky	
R_S	Hmotnostní odpor	$\Omega\text{kg}/\text{m}^2$
ΔR	Změna odporu vyvolaná deformací útvaru	Ω
S	Plocha povrchu nitě	m^2
T	Jemnost nitě	tex
U	Napětí	V
<hr/>		
Zkratka	Název	
FTIR	Infračervená spektrometrie	
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop	

NaOH	Hydroxid sodný
SnCl ₂	Chlorid cínatý
HCl	Kyselina chlorovodíková
AgNO ₃	Dusičnan stříbrný
NH ₄ OH	Hydroxid amonný
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glukóza
Ag	Stříbro
Ni	Nikl
Cu	Měď
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Chlorid nikelnatý
NiSO ₄ ·7H ₂ O	Síran nikelnatý
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	Fosfornan sodný