

Odborná konference „Péče o novodobé knihovní fondy“ 10.10.2017
Centrální depozitář Národní knihovny v Hostivaři

Textilní vlákna vhodná pro knihařské účely



Národní knihovna
České republiky
National Library
of the Czech Republic



Dana Křemenáková,

**Jiří Militký, Rajesh Mishra a
Jakub Wiener**

Katedra materiálového inženýrství

Fakulta textilní

**Technická univerzita v Liberci
dana.kremenakova@tul.cz**

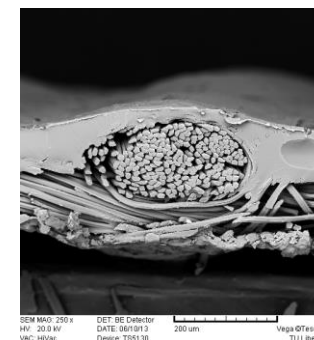
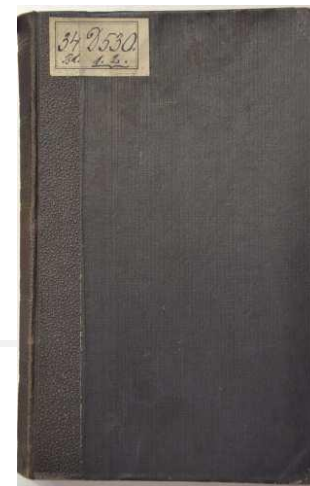


PAMÁTNÍK
NÁRODNÍHO
PÍSEMNICTVÍ

Knihářská plátna

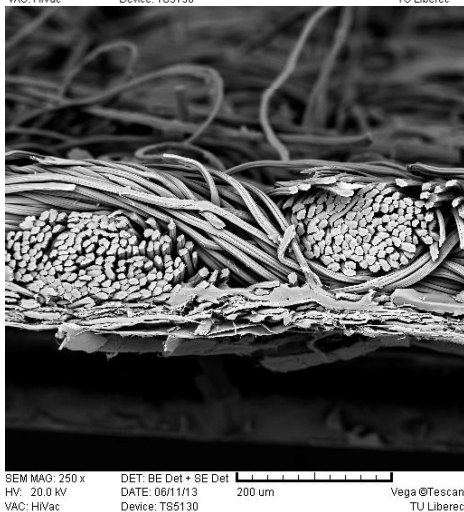
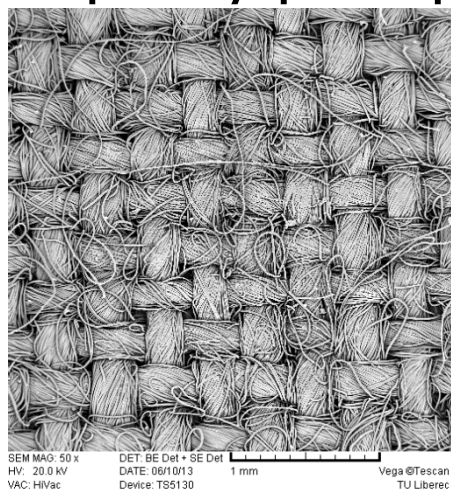
Běžná knihářská plátna:

- ❖ tkaniny vyrobené z přírodních vl. (bavlna, len a výjimečně přírodní hedvábí),
- ❖ chemických vl. (viskóza),
- ❖ Syntetických vl. (polyester),
- ❖ v gramážích typicky od 140 g/m² do 300 g/m²
- ❖ často jsou dodávána jako zatíraná, se zátěry na bázi škrobových derivátů nebo akrylátových a jiných vodných disperzí pojiv.

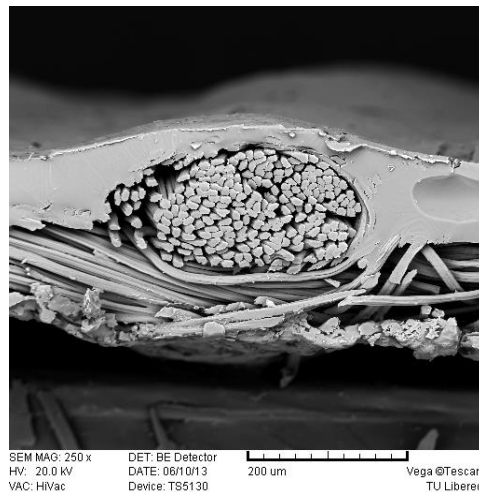
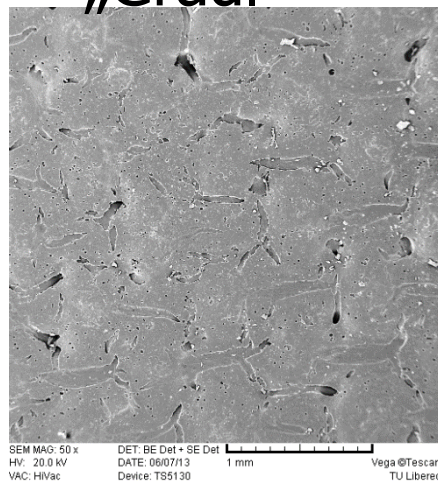


Knihářská plátna

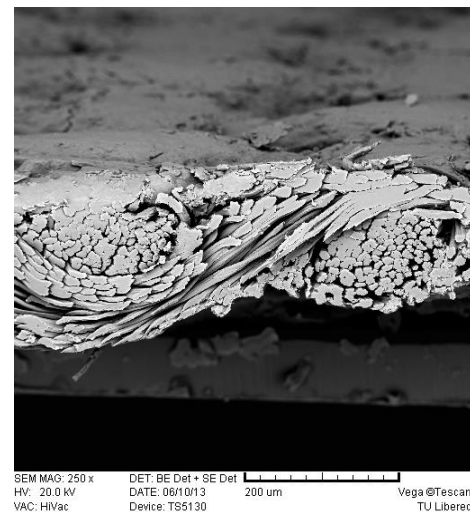
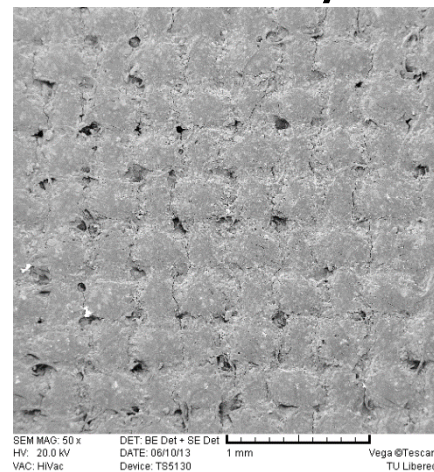
Papírový podlep



„Grád“



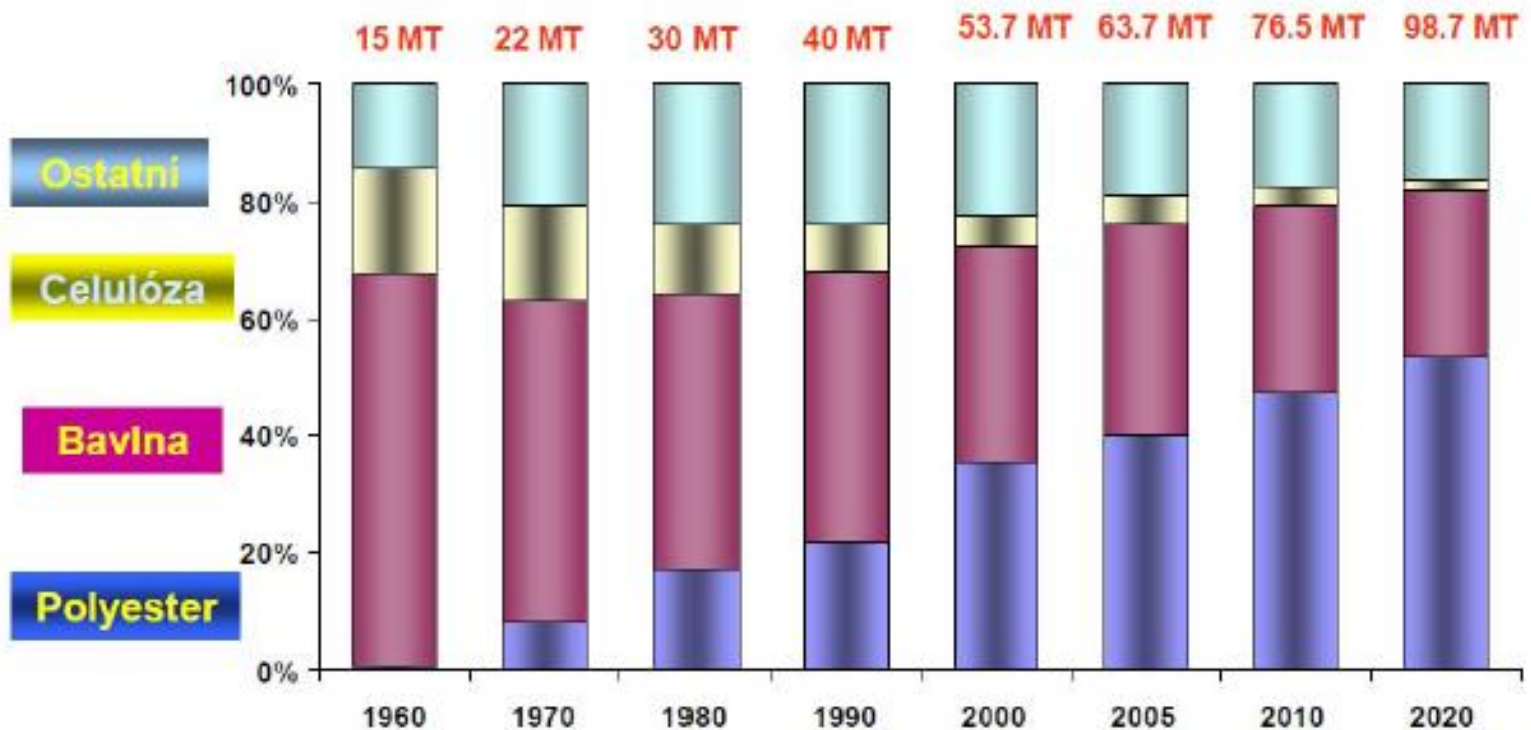
Oboustranný zátěr



Vlákna pro knihařská plátna

Výběr knihařského plátna ovlivňuje zásadně dostupnost a cena vláken.

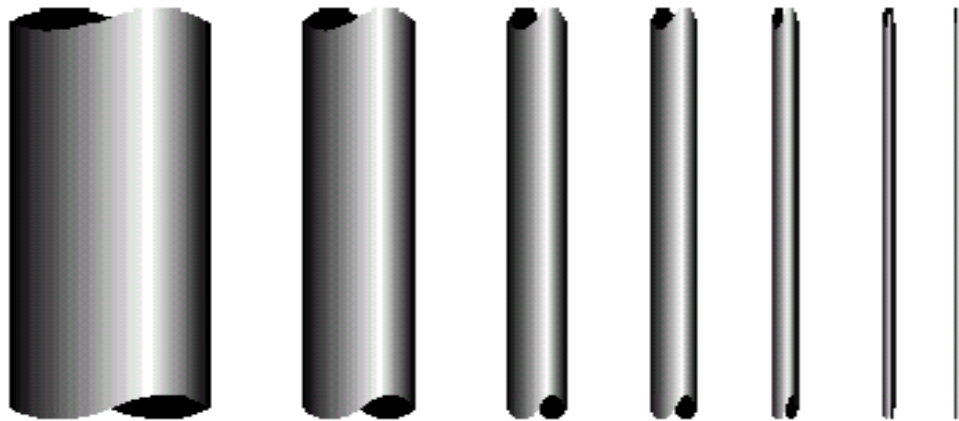
Vývoj spotřeby základních typů vláken ve světě



Source: PCI

Výhledově stále budou nejvýznamnější vlákna polyesterová a také bavlna si zachová relativně vysoký podíl na celkové spotřebě.

Základní charakteristiky vláken

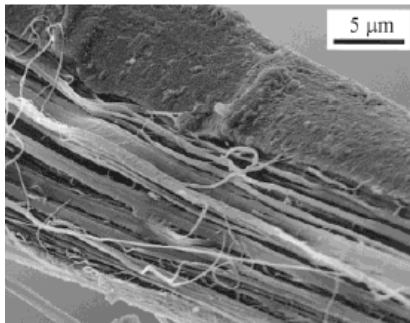


lidský vlas 22μm 12 μm 6 μm 4 μm 2μm 1μm

délka $l = 10^{-2}$ až 10^{-1} m
tloušťka $d = 10^{-6}$ až 10^{-4} m
štíhlost $l/d \approx 10^3$

tyčinkovité útvary
připravené z polymerních
nebo nepolymerních látek

molekulární řetězce, mikrofibrily, makrofibrily orientované výrazně ve směru osy vláken, které mají více či méně trojrozměrné uspořádání (semikrystalický stav)



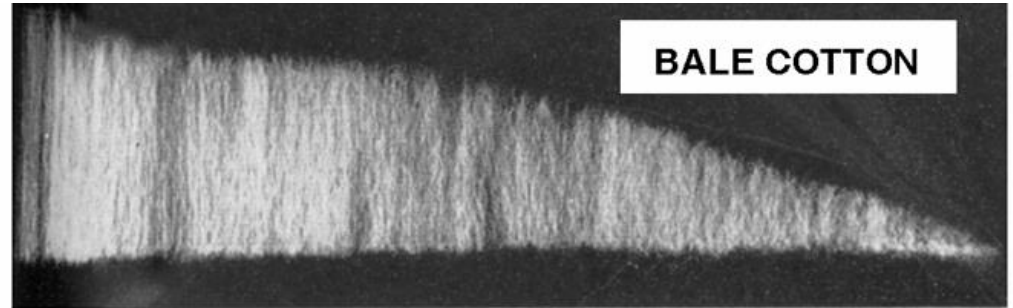
$E \sim 1 \text{ GPa}$



$E \sim 100 \text{ GPa}$

**Anizotropie
fyzikálních a
mechanických
vlastností**

Rozdělení vláken

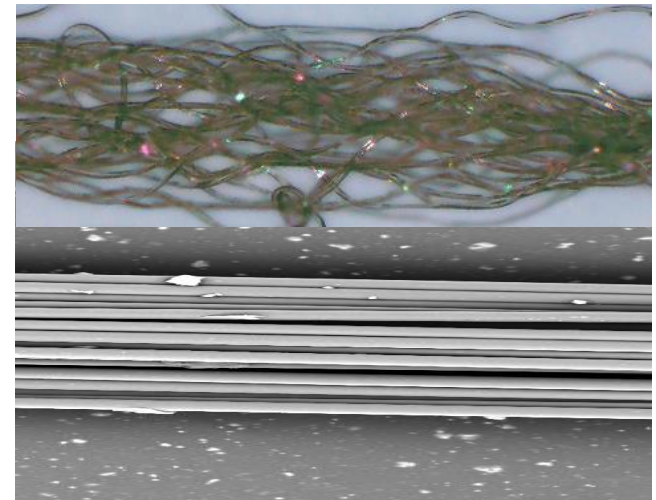


Dle přípravy a zdroje výchozích polymerů:

- Přírodní vlákna (připravené přírodou z přírodních polymerů),
- Chemická vlákna (uměle připravená z přírodních polymerů),
- Syntetická vlákna (uměle připravená ze syntetických polymerů),
- Nepolymerní vlákna (připravená z nepolymerních materiálů).

Dle délky:

- staplová vlákna (2,5 až 10 cm),
- filamenty (nekonečné), monofily a multifily

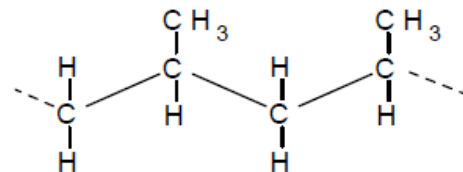


Rozdělení vláken

Dle chemického složení:

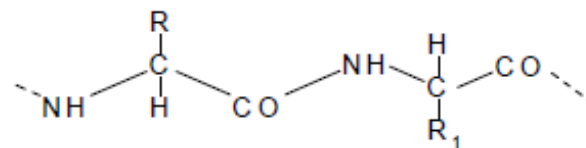
A. Vlákná s hlavními řetězci složenými z uhlíku

1. uhlovodíky (polyetylén, polypropylén),
2. halogenované uhlovodíky (polyvinylchlorid, polytetrafluoretylén)
3. nitrily (polyakrylonitril),
4. alkoholy (polyvinylalkohol).



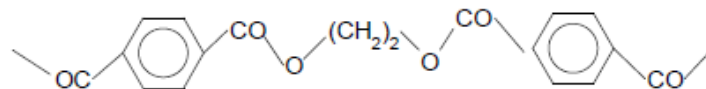
B. Vlákná s heterogenními hlavními řetězci

1. obsahující dusík (bílkoviny, polyamidy, polyuretany),
2. bez obsahu dusíku (celulóza, polyestery).

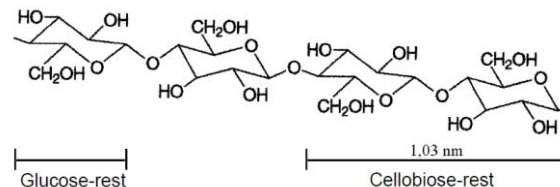


C. Anorganická vlákna

1. kovy a slitiny (hliník-Al, měď-Cu, železo-Fe, mosazné vlákno),
2. nekovy a jednoduché sloučeniny (uhlík-C, oxid křemičitý-Si, boron-B vlákna), anorganické oxidy (SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, ThO₂), nitridy, karbidy (B₄C₃, SiC),
3. skleněná vlákna (složení - SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O),
4. minerální vlákna (azbest, čedič, láva, struska).



Celulózová vlákna



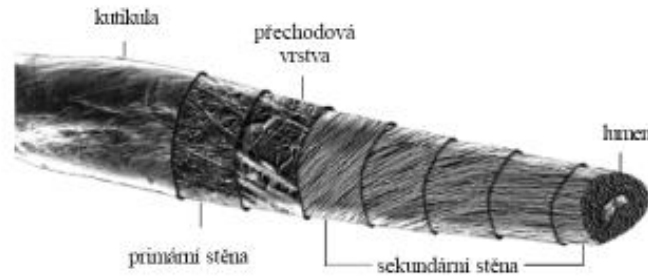
Základní složky celulózových vláken

Vlákno	Produkce 10 ³ tun	celulóza	Hemi- celulózy	Lignin	Pektiny
bavlna	18 450	92-93	5-6	-	< 1
juta	2850	65-70	12-13	12	0.2
len	850	62-70	15-17	2-3	1-4
sisal	378	65-73	12-13	10-11	0.8-2
konopi	214	67-74	16-18	3-4	1-2
Kokos	650	43	< 1	45	4
Ramie	170	70-76	13-15	0.6-1	2
Kopřiva	-	40	28	17	8
kapok	123	13			
bambus	-	35-45	20-25	30	
abaca	-	64	20	4-6	0.5

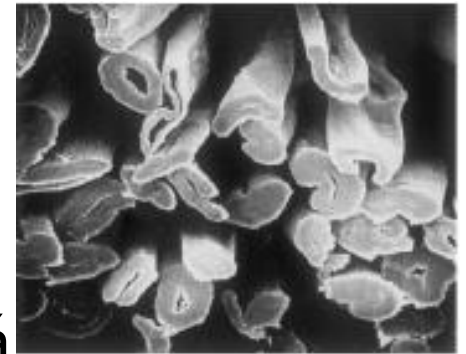
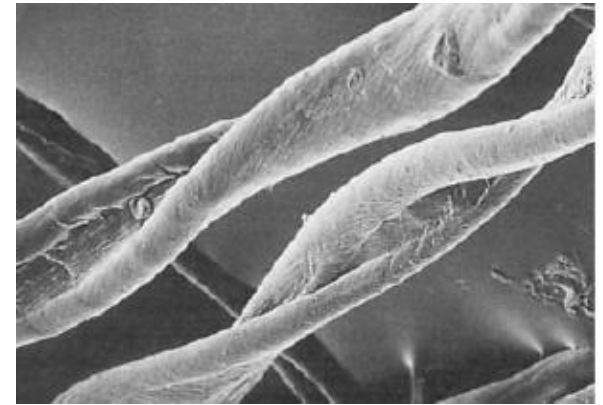
Celulóza je velmi citlivá na napadení minerálními kyselinami (HCl, H₂SO₄) dokonce i velmi zředěných. Hydrolýza a depolymerace vedou k hydrocelulóze s vysokým obsahem koncových aldehydických -CHO skupin. Jejich redukční aktivita může být použita jako důkaz hydrolytického poškození.

Celulóza je polyalkohol, který má jednu primární a dvě sekundární -OH skupiny. V hlavním řetězci jsou éterické vazby (glykosidická vazba) -C-O-C-.

Bavlna



- jednobuněčné vlákno, zdroj čisté celulózy (cigaretový papír, papír pro bankovky, surovina pro výrobu nitrocelulózy a vaty).
- nejjemnější ze standardních vláken (průměr kolem 11-18 μm).
- stužkovitý tvar, průřez ledvinovitý – mění se účinkem silných alkálií během mercerizace.
- Surová bavlna je směs vláken různého stupně zralosti. Zralá vlákna: silná sekundární stěna a pravidelné konvoluce. Částečně zralá vlákna: tenká sekundární stěna a malé konvoluce. Mrtvá vlákna: plochá primární stěna. Při spřádání kratší nezralá a mrtvá vlákna tvoří nopky.



Bavlna

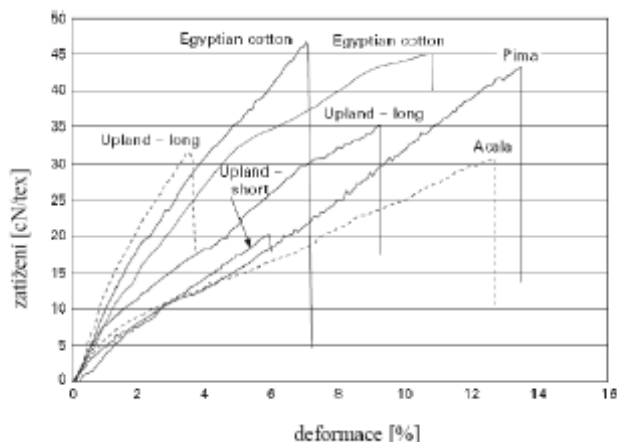
Délka UHM	[mm]
Krátká	24.64 a méně
Střední	24.61-27.94
Dlouhá	28.19-32.51
Podprůměrná	32.52 a výše

Stejnomořnost	[%]
Velmi vysoká	85 a výše
Vysoká	83-85
Průměrná	80-82
Podprůměrná	77-79
Nízká	76 a méně

Stejnomořnost staplu

Jemnost 1-4dtex, 3-7micronaire, jemná, průměrná, hrubá vlákna

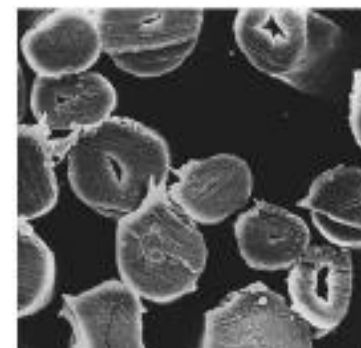
Pevnost zasucha 2-5cN/dtex, zamokra 100-120% pevnosti zasucha, tažnost zasucha 6-10%, zamokra 100-110% suché tažnosti. Mercerací se pevnost zvyšuje >7cN/dtex



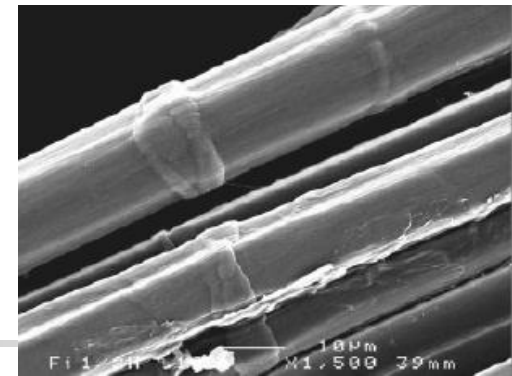
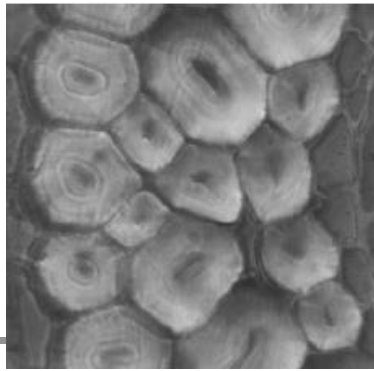
Navlhavost při 65%RH je 7,5%, při 95%RH je 24-27%

Po merceraci

Mercerace: zvýšení pevnosti, sorpčních vlastností, lesku, snížení tendence ke srážení



Lýková vlákna

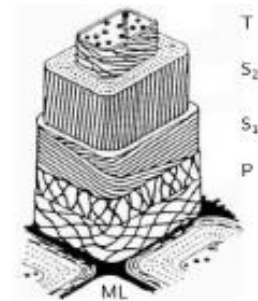
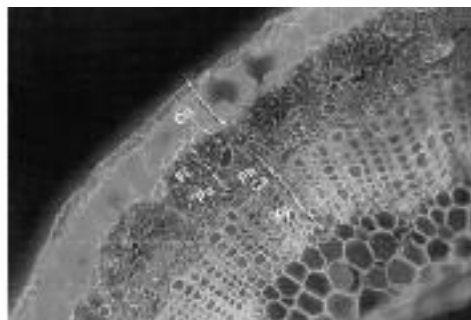


len

technická vlákna složena z mnoha elementárních vláken slepených dohromady pektiny. Složení: celulóza (65 - 85%), popeloviny (1-5%), pektiny a hemicelulózy (2-10%), vosky (2-4% 20%) a vlhkost (10%). Vlákná jsou relativně tuhá a pevná (pevnost za mokra je vyšší) s nízkou deformací při přetržení a jsou odolná vůči sladké vodě a mořské vodě. Rozměry elementárních lýkových vláken:

vlákno	střední délka [mm]	střední průměr [μ m]
len	17 - 30	12 - 17
konopí	10 - 24	14 - 17
juta	2 - 4	15 - 20
ramie	50 - 65	30 - 35
bambus	2 - 4	8 - 12

Příprava elementárních vláken – kotonizace – mísení např. s bavlnou

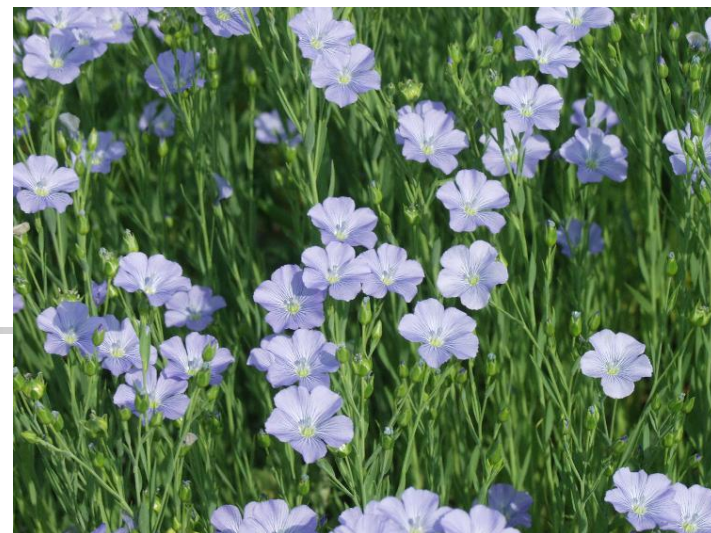


Kůra obsahuje **technická vlákna**: 30 svazků, v každém 10-15 elementárních vláken, (délka 20 - 140 cm, šířka 200 - 300 mikronů) . Dřevovina – tenkostěnné bunky-60% stonku. Dřeň – tenkostěnné a odumírající buňky, ohraničuje lumen.

Elementární vlákno (délka: 15 - 40 mm, šířka: 10 - 30 mikronů) – buňky spojené voskem, pektiny a hemicelulózou (nepravidelné nízkomolekulární sloučeniny na bázi celulózy, které jsou snadno rozpustné v zásadách). Voskový film nepředstavuje povrchovou kutikulu (jako v případě bavlny), ale každá buňka je voskovým filmem pokryta. Stupeň polymerizace lnu je přibližně čtyřnásobně vyšší než u bavlny. Proto jsou **lněná vlákna silnější, tužší a více mačková** než materiály vyrobené z bavlny. Vzhledem k podobné chemické konstituci bavlny a lnu lze většinu charakteristik bavlny použít i pro len.

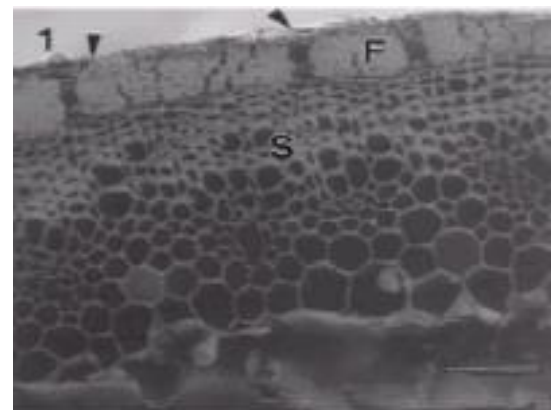
Alkalická hydrolýza odstraňuje pektiny, které spojují buňky tvořící lněné vlákno dohromady. Jedná se o nežádoucí jev, který má negativní vliv na vlastnosti lnu. Len je více krystalický (72%), s vyšší orientací fibril (úhel mikrofibril je 5%) než bavlna.

Len

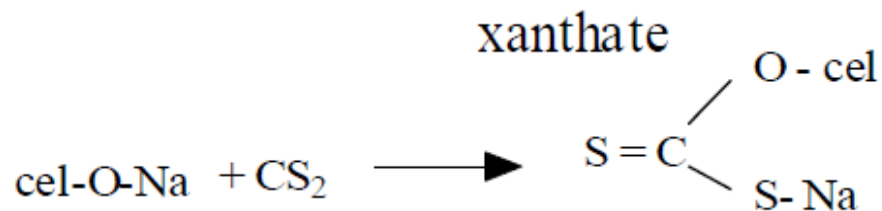


Vlastnosti lnu

- vlákna jsou relativně velmi pevná $f_s = 5 - 8 \text{ cN/dtex}$
- pevnost za mokra $f_m = 120\% f_s$
- tažnost za sucha je 1.8 % a za mokra 2.2 %.
- vlákna jsou málo pružná
- vlákna jsou hladká, lesklá, dle způsobu získání světle žlutá až bílá, zelenožlutá až stříbřitě zelená
- vlákna jsou silně navlhavá (uzanění vlhkost 12%)
- vůči chemikáliím se len chová podobně jako bavlna
- lněná vlákna relativně dobře vedou teplo (studený omak)



Viskózová vlákna

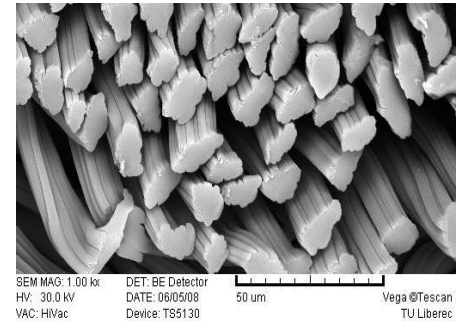
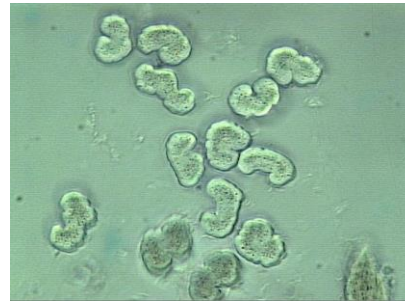


Viskózová vlákna (CV) - filamenty z regenerované celulózy nebo střížová vlákna získaná původním viskózovým procesem (nyní poněkud zastaralým) z dřevité buničiny. Termín "viskóza" je spojen s kapalným viskózním stavem zvláknovacího roztoku (xantogenát sodné soli celulózy). Zdroj viskózy: obvykle smrkové nebo bukové dřevo (88% alfa celulóza). **Takzvaná bambusová vlákna jsou obvykle viskózová vlákna, která používají jako zdroj pouze bambusovou celulózu.**

Výroba viskózy: (kontinuální, diskontinuální).

1. Alkalické zpracování dřevní buničiny ve formě listů v 17% NaOH, při 20 ° C po dobu 60 min. Výsledkem reakce je alkalická celulóza.
2. Předzrávání tj. zkrácení dlouhých celulóзовých řetězců v důsledku působení vzdušného kyslíku (od *DP* přibližně 2000 do 300 až 600). Působení 17 ti % ního NaOH při 20 ° C po dobu 0,5 - 5 hodin nebo při 70 ° C po dobu 2 - 3 hodin.
3. Xantogenace, tj. dočasná esterifikace sirouhlíkem CS₂ v plynné fázi (chlazení na 25 ° C po dobu 1,5 hodiny). Hodnota gama xantogenátu celulózy je 16 až 35, tj. pouze tento počet - OH skupin ve 100 jednotkách celulózy (má 300-OH skupin k dispozici) je esterifikován. Xantogenát celulózy je pevná látka barvy meruněk.

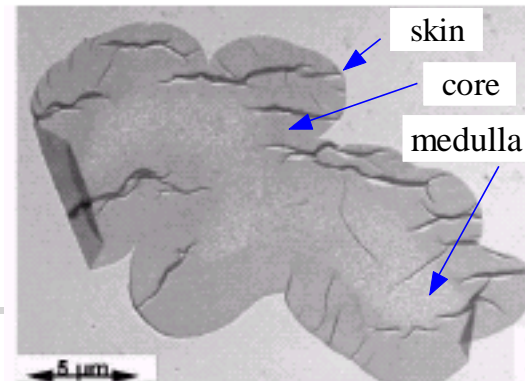
Viskózová vlákna



4. Rozpuštění xantogenátu v 4% NaOH, ředění na 7 - 8% obsahu celulózy. Je vytvořen roztok podobný sirupu známému jako viskóza.
 5. Filtrace, evakuace.
 6. Zrání, kde se viskóza udržuje ve vakuu při teplotě 16 - 20°C po dobu 50 až 60 hodin a podíl celulózy se zvýší.
 7. Spřádání a koagulace, kde dochází k rozkladu xantogenátu zpět na celulózu a CS₂.
- Koagulační lázeň obsahuje 12% H₂SO₄, Na₂SO₄, ZnSO₄ a teplota koagulace je 40 - 55°C.

Plyny (CS₂) vytvořené uvnitř vláken unikají (difundují) ven. Díky těmto lokálním tlakovým rozdílům a překročení kritického tlaku dochází ke tvorbě **multilobálního průřezu**.

Viskózová vlákna



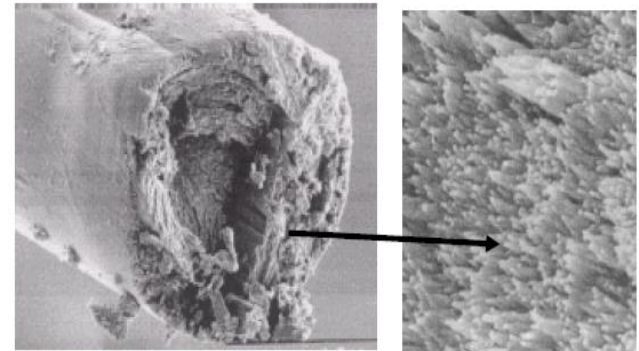
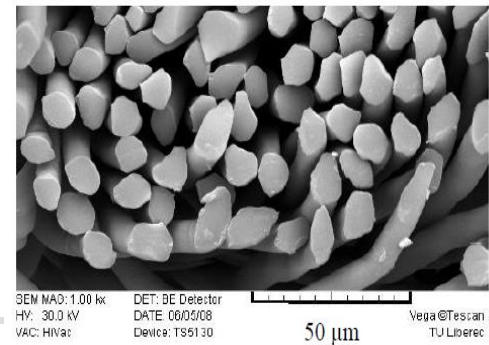
Díky podmínkám koagulace a současného dloužení mají viskózová vlákna radiálně proměnnou strukturu. Povrchová pokožka (skin) je silně orientovaná hustá a dobře organizovaná (vysoká krystalinita) s malými póry 5 - 20 nm. Jádru (35% hmotnosti vlákna) je složeno z malých, dobře orientovaných krystalitů a má porézní makro strukturu s póry kolem 25-150 nm. Medula (65% hmotnostní vlákna) je vytvořena z větších méně orientovaných krystalitů a má méně porézní makro strukturu.

Viskózová vlákna jsou stále široce vyráběna především proto, že jsou **nejlevnějšími** chemickými vlákny na trhu. Jsou také **mechanicky málo odolná** a snadno degradovatelná celulózová vlákna. Obzvláště **pevnost za mokra je polovinou pevnosti za sucha**, což je často kriticky nízké. Viskózová vlákna jsou **velmi citlivá na působení chemikálií**. Je nutné používat pouze velmi slabé alkálie, kratší čas a pouze střední teploty. Typickým problémem při použití těchto vláken je **vysoké bobtnání v alkalických roztocích** způsobené nízkou krystalinitou a nízkým stupněm polymerace.

Celulózová vlákna Lyocell

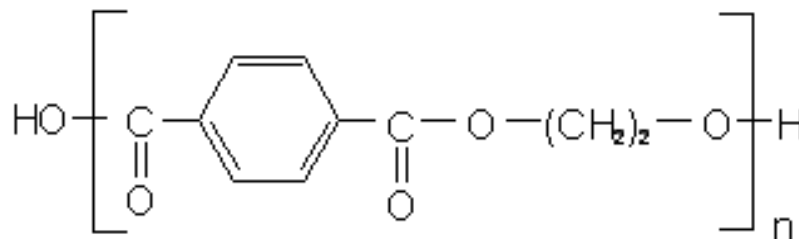
Systém rozpouštění celulózy založený na N-metylmorfolin N-oxidu (NMMO) byl patentován v roce 1966 – místo sirouhlíku

Výroba a vlastnosti Lyocellových vláken se značně liší od vláken z regenerované celulózy. Ve srovnání s viskóзовými vlákny mají Lyocellová vlákna **vyšoký modul a houževnatost**. Krystality jsou delší (15-45 nm) ve srovnání s viskózou (11-25 nm) a tenší. Tyto dlouhé krystaly (91%) jsou v malých, dobře orientovaných amorfních oblastech. Radiálně proměnná struktura je potlačena a průřez vláken je oválný.



Jednou z hlavních **negativních** charakteristik klasických Lyocellových vláken je jejich **silná tendence k fibrilaci za mokra** díky vysoké krystalinitě a orientaci všech fází. Snížení tendence k fibrilaci může být realizováno modifikací během přípravy vláken nebo speciální úpravou.

Polyesterová vlákna



Polyesterové vlákno (PES) je v současnosti definováno jako vlákno, ve kterém je základní složkou jakýkoliv syntetický polymer s dlouhým řetězcem složený z alespoň 85% esteru substituované aromatické karboxylové kyseliny, včetně, ale bez omezení na jednotky tereftalátu a para-substituované hydroxybenzoátové jednotky.

Polyethylenetereftalát (PET) je převládajícím polyesterem používaným pro výrobu vláken. Jiné typy polyesterových vláken (s vyšším počtem methylenových jednotek n mezi aromatickými kruhy) kompenzují některé obtíže spojené s PET. Známá vlákna polytrimethylenetereftalátu (PTT, $n = 3$) a polybutylenetereftalát (PBT, $n = 4$) byly objeveny téměř ve stejnou dobu jako PET. Hlavní výhody PBT nebo PTT ve srovnání s PET jsou:

- PTT má lepší zotavovací vlastnosti než PBT a PET,
- PBT a PTT jsou měkčí a pružnější než PET,
- PBT a PTT poskytují lepší komfort než PET,
- PTT má nejlepší měkký omak, PBT se blíží PET,
- PTT a PBT lze snadno barvit při 100°C, PET vyžaduje vyšší teploty (130°C).



Polyesterová vlákna

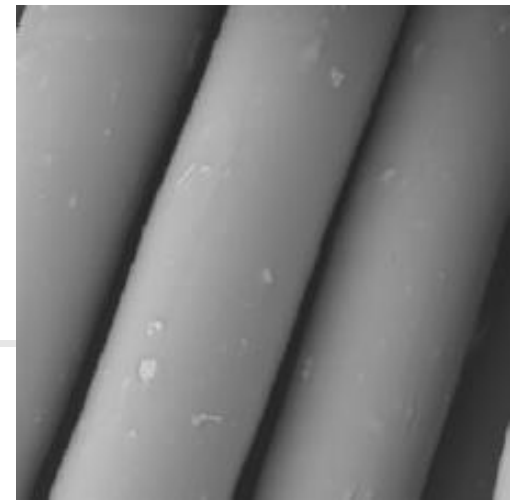
Jednoduchá modifikace a tvarování, lze měnit pružnost, sklony a sklon k barvení, smršťování.

- Všestrannost PET a obtížná degradace,
- nízká savost,
- dobrá odolnost a rozměrová stabilita,
- vynikající odolnost proti opotřebení,
- schopnost mísení s bavlnou a vlákny,
- relativní odolnost proti hoření, problém odkapávání taveniny,
- odolnost vůči mikroorganismům a hmyzu,
- fyziologicky inertní, odolnost proti působení počasí a světla
- dle tepelné stabilizace a dloužení možnost měnit sráživost,
- odolnost proti oděru,
- vysoký stupeň uspořádání a dobrá odolnost proti teplu, a chemické degradaci.

Polyesterová vlákna

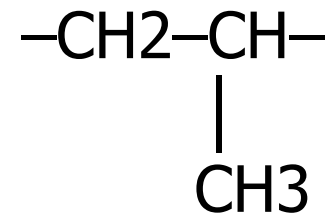
Standardní PET:

- ❖ nízký koeficient tření ($\mu = 0.174$)
- ❖ nízká tepelná vodivost a specifické teplo
- ❖ vysoký modul pružnosti 1300 cN/tex (tuhý omak)
- ❖ pevnost 3.8 - 7.2 cN/dtex
- ❖ tažnost 50 - 70%
- ❖ elastické zotavení 85 - 90%
- ❖ silnou náchylnost ke tvorbě statického náboje



Základní negativní vlastnosti standardních polyesterových (PET) vláken jsou **nízká absorpce vody, vysoká žmolkovitost, statická elektřina a obtížná barvitelnost**. Pro potlačení těchto vlastností je obecně nutné použít chemické modifikace. Ta se provádí nahrazením části TPA nebo EG jinými látkami (komonomery).

Polypropylénová vlákna



Polymerace propylénu, Přítomnost boční skupiny R = -CH₃ umožňuje různé prostorové uspořádání

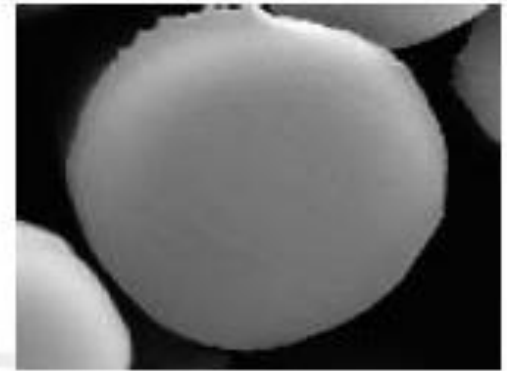
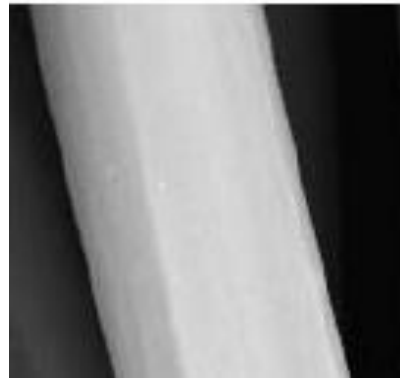
Ataktické - kde jsou postranní skupiny R umístěny náhodně podél polymerního řetězce. Tento PP má **nízkou krystalinitu a nízkou mechanickou odolnost**.

Syndiotaktické - kde boční skupiny R mají střídavé polohy podél řetězce. Tento PP má také **nižší krystalinitu**.

Izotaktické - kde jsou vedlejší skupiny R na stejné straně polymerního řetězce. Zde jsou boční skupiny R uspořádány spirálově kolem polymerního řetězce a PP má **vysokou krystalinitu** – *vhodný pro tvorbu vláken*

Polypropylénová vlákna

Teplota skelného přechodu
je $T_g = -10$ až 0°C ,
hustota je 900 kg m^{-3} a
teplota tání je $T_m = 165^\circ\text{C}$,
Obsah vlhkosti pouze
 $0,05\%$.



Standardní proces přípravy:

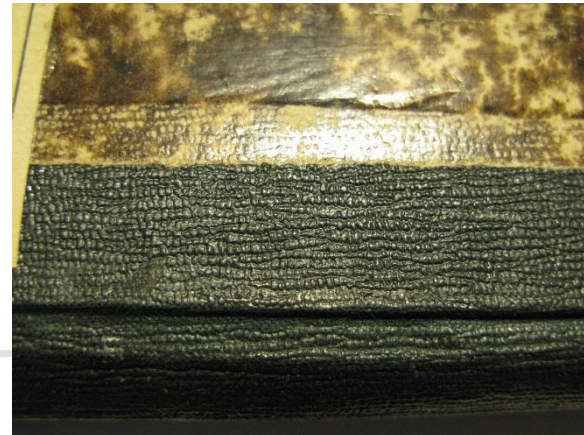
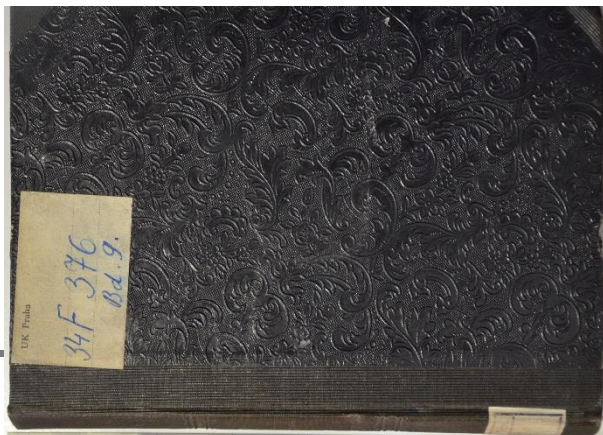
- zvlákňování taveniny v inertní atmosféře (citlivost na O_2),
- chlazení v dlouhém chladicím poli (kvůli nízké teplotní vodivosti PP), nedloužené vlákno obsahuje asi 70% krystalické fáze,
- dloužení za studená (krčkové) na dloužicí poměr 3-5.

Polypropylénová vlákna

Vlastnosti standardních PP vláken

- vysoký koeficient tření 0.24,
- pevnost 1.5 - 6 (vysoce pevná 10 cN/dtex),
- tažnost 15 - 60%,
- voskový omak,
- sráživost (v horké vodě): 0 - 5%,
- dobré elektroizolační vlastnosti,
- vysoký elektrický odpor, ale malá náchylnost ke tvorbě elektrostatického náboje,
- sorpce vody při 65% RH je 0 - 0.005%,
- LOI = 18 před hořením se sráží a taví,
- nízká tepelná vodivost 0.1 - 0.3 W m⁻¹ K⁻¹,
- vysoké specifické teplo 83 - 86 kJ mol⁻¹ K⁻¹].

Závěr



Pro knihařská plátna je možno použít všechna standardní vlákna, závisí to na volbě typu zátěru nebo složení kašírovací vrstvy.

Pro hydrofilní materiály: vlákna celulózová a viskózová

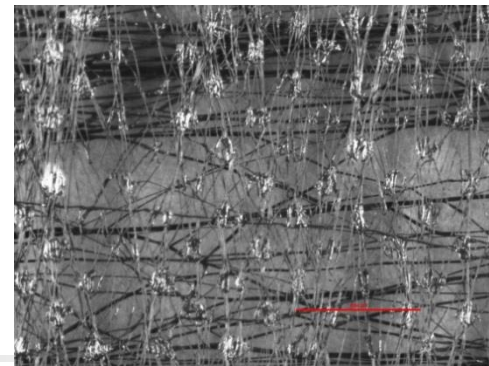
Pro hydrofobní materiály: PES a PP

Místo klasických knižních pláten - nejrůznějších kombinované potahové materiály –

- speciálně upravované nanosové vrstvy přímo ve hmotě plněné syntetickými vlákny (PES, PP),
- papírové podložky s povrchovým nánosem vrstvy syntetického nebo přírodního materiálu.



Závěr



Pojiva: standardní akryláty, jiné pryskyřice se speciálními vlastnostmi (polyuretany, polyvinylacetáty) a jako podkladový materiál se používá papír.

Je možné provést náhradu klasických vláken tzv. vlákny pro kompozita (chopped), která jsou dlouhá jen několik milimetrů a jemnější než odpovídající klasická vlákna, např. PP vlákna do betonů.

Podkladový materiál: použití netkané textilie, kde lze poměrně dobře řídit poróznost a mechanické vlastnosti.

Opravy tuhých knižních desek: nánosy s obsahem např. PP vl. povrchový reliéf bude ražen při zvýšených teplotách. Pro vytvoření raženého vzoru bude možné použít obrazové analýzy části původní vazby opravované knihy.