

VLAĀKNA TEXTIL

Ročník 18.
2011

ISSN1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMDASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts

VÚTCH



CHEMITEX



Fibres and Textiles (4) 2011

Vlákna a textil (4) 2011

Content	Obsah
TEXTILE MATERIALS	TEXTILNÉ MATERIÁLY
3 <i>V. Bajzík, M. M. Mangat and L. Hes</i> Effect of two types of softeners and weft composition on thermal comfort characteristics of denim fabrics	3 <i>V. Bajzík, M. M. Mangat a L. Hes</i> Vliv dvou typů změkčovadel a složení útku na tepelné charakteristiky komfortu denimů
9 <i>A. Chládová, J. Wiener, P. Exnar and M. Špaldová</i> Photocatalytic glass fibers prepared by sol-gel method	9 <i>A. Chládová, J. Wiener, P. Exnar a M. Špaldová</i> Fotokatalytická skleněná vlákna připravená metodou sol-gel
16 <i>J. Šesták, P. Deanko, M. Knapec, I. Krupa and M. Valentin</i> Process of preparation and application of inorganic-organic nanosol for hydrophobic finish of textile materials	16 <i>J. Šesták, P. Deanko, M. Knapec, I. Krupa a M. Valentin</i> Príprava a overenie aplikácie anorganicko-organických nanosólov pre hydrofóbnu úpravu textílií
25 <i>I. Šlamborová, J. Wiener and L. Martinková</i> The kinetics of antibacterial effect tested on modified textile substrates	25 <i>I. Šlamborová, J. Wiener a L. Martinková</i> Kinetika antibakteriálneho účinku testovaná na upravených textilných substrátoch
NEWS FROM DEPARTMENTS	Z VEDECKO-VÝSKUMNÝCH A VÝVOJOVÝCH PRACOVÍSK
32 <i>J. Ryba, M. Krištofič and A. Ujhelyiová</i> Nanocomposites based on layered silicates	32 <i>J. Ryba, M. Krištofič a A. Ujhelyiová</i> Nanokompozity na báze vrstevnatých silikátov

EFFECT OF TWO TYPES OF SOFTENERS AND WEFT COMPOSITION ON THERMAL COMFORT CHARACTERISTICS OF DENIM FABRICS

V. Bajzik, M.M. Mangat and L. Hes

Technical University of Liberec, Faculty of Textile Engineering, Department of Textile Evaluation, Studentská 2, Liberec, Czech Republic
vladimir.bajzik@tul.cz

Abstract: Denim manufacturers apply certain textile auxiliaries on denim clothing in industrial clothing washing process to impart assured properties. Such treatment modifies the thermal and sensorial characteristics of denim clothing. For this study two sets of denim; traditional denim by using cotton yarn as warp and weft and novel denim by using cotton yarn as warp and spun PP yarn as weft. These sets were desized, rinsed, bleached and treated with cationic and silicone softeners. Impact of weft variation and application of two distinct softeners was studied. This investigation was carried out by using the Alambeta thermal comfort tester and by conducting a survey. The study reveals that in both cases people prefer hand feeling of denim treated with silicone softener as compared to cationic softener but this conclusion is not statistically significant. Moreover, people state that traditional denim treated with silicone is less cool, which is also verified by the Alambeta. However, in the case of novel denim, there is a contradiction in the views of evaluators and the Alambeta results.

Keywords: thermal conductivity, thermal resistance, thermal absorbtivity, subjective evaluation, cationic and silicone softness

1 INTRODUCTION

Denim is one of the most popular fabrics used for the manufacturing of assorted types of clothing. Significance of subjective evaluation remains one the most critical factors for the marketing of the textile material [1]. Majority of the denim is treated with different textile auxiliaries to have a definite look and hand feeling. Silicone and cationic softeners are most frequently used to have a better hand feeling and to advance the smoothness of the denim surface [2, 3]. At the same time, there is an implicit change in thermal parameters. Any variation in thermal parameters can alter the comprehensive clothing comfort recognition. However, prime objective of softener application is to have a greater degree of hand feeling.

Thermal properties of textiles are main part of total hand value (THV). These ones are touched immediately during the first contact between textiles and skin [4]. Thermal parameters hinge on the chemical and

physical structure of any material. It is also logical for textile material. Fabric is made by using various fibers. Moreover, there are many ways to make a yarn and its application to make a fabric. Other than chemical properties of fiber, density of fibers, surface treatment, filling coefficient, compressibility of fabric, etc. play a consequential role in thermal parameters of fabric [5, 6].

Softeners stick on the surface of fabric, and this leads to the modification of the surface. This modification is the rationale of change in thermal and sensorial parameters. It may be a blockage of pores, change in the rigidity, alteration in thermal conductivity and thermal resistance.

People are doing their best to develop instruments able to project the comfort of the textile material having a high correlation with the subjective evaluation. In spite of all efforts, significance of subjective evaluation cannot be underestimated [7, 8].

This study is restricted to measure impact of softeners on denim and comparison of

cationic and silicone softeners. Selection of these two softeners is based on the common routine of the industry. During industry survey, it was observed that in most of the cases these two softeners are applied. Nevertheless, in some cases special softeners are also applied. Subjective evaluation of hand (THV) is major part of hand – warm/cool feeling. The results of subjective hand were compared with three objective measured thermal parameters [9]:

A) thermal conductivity λ [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$]

Thermal conductivity (λ) describes the ability of material to allow transfer of heat from one meter square area through a distance of one meter. Polymers have the lowest thermal conductivity, whereas, metals have the highest thermal conductivity. Thermal conductivity of softeners is different from the cotton since both have different chemical structure. Thermal conductivity of textile ranges from 0.033 to 0.1 [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$].

B) thermal resistance R [m^2KW^{-1}]

Thermal resistance is calculated by using thermal conductivity (λ) and height (h) of the material.

$$R = h / \lambda \quad (1)$$

Above equation demonstrates that resistance depends upon the thermal conductivity and thickness of material. There is an inconsequential difference in the thickness of fabric due to application of softeners. However, there is an undeniable difference in thermal conductivity, which will change the thermal resistance.

C) thermal absorbtivity b [$\text{Ws}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$]

Thermal absorbtivity is an indicator of the warm and cool feeling of the material. It was introduced by Hes [9].

$$b = \sqrt{\lambda \rho c} \quad (2)$$

where b is the thermal absorbtivity, ρ is the fabric density and c is the specific heat capacity. Higher values of thermal absorbtivity indicate the cool feeling of the material in initial contact. The values of the thermal absorbtivity of textile materials lie in the range from 20 to 600 [10].

Alambeta is an instrument which is commonly used to measure above mentioned thermal parameters was used for objective evaluation.

2 EXPERIMENTAL PART

2.1 Material

Two set of denim samples; traditional and novel denims were prepared (Table 1). These samples were passed through industrial washing and finally applied cationic and silicone softeners (Table 2) by using different textile auxiliaries (Table 3).

Table 1 Sample description

description	traditional denim	novel denim
warp Yarn	cotton	cotton
warp Textile	49.25	49.25
warp set [yarns.cm ⁻¹]	27.17	27.95
weft Yarn	spun polypropylene	cotton
weft Textile	54.00	49.00
weft set [yarns.cm ⁻¹]	18.90	18.90
weave	twill 3/1 Z	twill 3/1 Z
weight [g.m ⁻²]	236	230

Table 2 Industrial washing description

washing type	
desizing + H_2O_2 treatment + silicone softener	desizing was done using Lenitol EHDS (0.75ml/l), Sltafon D (0.375 ml/l) and Fortress ECO2 (0.5 ml/l) at 60°C for 15 min followed by rinsing with water at ambient temperature. Finally samples were treated with H_2O_2 (4 g/l) at 60°C for 5 min. After that applied silicone softener Rucofin GWE (3.75 g/l).
desizing + H_2O_2 treatment + cationic softener	desizing was done using Lenitol EHDS (0.75ml/l), Sltafon D (0.375 ml/l) and Fortress ECO2 (0.5 ml/l) at 60°C for 15 min followed by rinsing with water at ambient temperature. Finally samples were treated with H_2O_2 (4 g/l) at 60°C for 5 min. After that applied cationic softener Belfasin OET (4 g/l).

Table 3 Textile auxiliaries details

No.	name	description	manufacturer/supplier
1	Lenitol EHDS	amylase enzyme used for desizing	CHT, GMBH
2	Sltafon D	wetting agent	Mukashi Pakistan
3	Fortress ECO2	anti back-staining agent	Mukashi Pakistan
4	Belfasin OET	cationic softener	Cognis
5	Rucofin GWE	silicon softener	Rudolf Chemical

2.2 Subjective Evaluation

For the subjective evaluation following procedures has been adopted:

1. Subjective hand evaluation (THV) were realized using 7 degree ordinal scale (1 – hand is very bed, 4 – hand is average, 7 – hand is excellent)
2. Warm/cool feeling after 2 second contact between hand and textile was tested using 7 degree ordinal scale (1 – feeling is cool, 4 – feeling is average, 7 – feeling is warm)
3. A group of 30 people (18 males and 12 females) were formed. Majority of the group members were linked with textile industry and user of denim.
4. All evaluators were briefed about the process. The evaluation was realized without looking at the sample and so they were not affected by appearance of the samples. For this purpose a box with two small holes for hands was provided so that the judges could evaluate the samples comfortable.
5. All investigations were made in the room under laboratory conditions.
6. The objective of the study is to find any diversity between the two sets of denim samples treated in two different ways (Table 2) with cationic and silicone softeners. Keeping it in view following questions were formed:
 - a) What is your opinion about the overall hand of this sample?
 - b) In initial two seconds, do you feel that the fabric is cool?

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Kendall's Coefficient of Concordance

Kendall's coefficient is a measure to assess the common ranks among the observers. It ranges from 0-1. If the coefficient is 1, it means that there is a complete agreement among the observers and if it is zero, it means that there is a no agreement among the group and people have diverse view about the product. Following procedure has been adopted to calculate Kendall's coefficient of concordance W [8]

$$W = \frac{12SSR}{K^2 n(n^2 - 1)} \quad (3)$$

where

$$SSR = \sum R^2 - \frac{(R)^2}{n}$$

where R is total of row (sum of values given by evaluator to two different sets of denims), n is number of items, K is number of sets of ranks.

Table 4 indicates that in all cases significance $K(n-1)w$ is greater than the χ^2 values, which means that it can be rejected the null hypothesis, which claims that there is no common ranking. Values given in Table 4 provide enough information to conclude that there is a substantial agreement among the observers. It is an indicator that judgment is valid and since the degree of association among the observers is significant [8].

Table 4 Kendall's coefficient of concordance W

questions	SSR	W	$K(n-1)W$	$\chi^2_{0.05}(n-1)$
What is your opinion about the overall comfort of the sample? (traditional denim)	139.20	0.0041	1.796	0.0034
In initial two seconds, do you feel that fabric is cool? (traditional denim)	113.47	0.0034	1.464	0.0034
What is your opinion about the overall comfort of the sample? (novel denim)	161.87	0.0048	2.089	0.0034
In initial two seconds, do you feel that fabric is cool? (novel denim)	208.30	0.0062	2.688	0.0034

3.2 Median Comparison

Following procedure has been adopted for calculation of the estimation of the population median Med and its $(1-\alpha)\%$ confidence interval [11]. At first the estimation of the median of ordinal scale XM is determined by formula

$$XM = Me + 0.5 - \frac{F_{Me} - 0.5}{f_{Me}} \quad (4)$$

where Me is median category which is defined by inequalities

$$F_{Me-1} < 0.5 \text{ and } F_{Me} \geq 0.5 \quad (5)$$

where: F_{Me} is cumulative relative frequency in median category and f_{Me} is relative frequency in median category. In following step values F_D^* and F_H^* are calculated

$$(F_D^*, F_H^*) = 0.5 \pm \frac{0.5u_{1-\alpha/2}}{\sqrt{n}} \quad (6)$$

where $u_{1-\alpha/2}$ is the quantile of standardized normal distribution. On the basis of these values correction d and h are determined

$$d = \frac{F_D^* - F_{D-1}}{f_D} \text{ and } h = \frac{F_H^* - F_{H-1}}{f_H} \quad (7)$$

Cumulative relative frequencies F_D and F_H are defined by inequalities

for F_D : $F_{D-1} < F_D^*$ and $F_D \geq F_D^*$
 and for F_H : $F_{H-1} < F_H^*$ and $F_H \geq F_H^*$

100(1- α) confidence interval of Med is then given by

$$D - 0.5 + d \leq Med \leq H - 0.5 + h \quad (8)$$

Results of subjective hand evaluation using 11-degree ordinal scale are presented in Table 5. All calculations were carried out for $\alpha=0.05$. From presented results can be derived following conclusions:

1. People prefer silicone treated denim as compared to cationic softener treated denim, but results are not statistically significant.
2. In the case of traditional denim, cationic treated denim gives a cooler feeling as compared to silicone treated denim. In case of novel denim, cationic treated denim gives the same cool feeling for both types of softeners.
3. Considering the above discussion, it can be concluded that people will prefer silicone treated denim if they are provided a chance to do the selection from the two different types of denim which are under testing.

3.3 Comparison based on gender

Evaluator group was consisting of male and female members. Mean comparison was conducted to identify any significant variation between male and female. Table 6 explains that in response of two asked questions, there is no significant different in the mean values of the two distinct groups.

3.4 Objective evaluation of thermal parameters

Denim samples were tested by using the Alambeta to measure thermal conductivity, thermal absorbtivity and thermal resistance.

Each sample was measured 5 times. Table 7 provides the mean value of the measured values. The variation coefficient for all tested samples does not exceed 10%. Following conclusion can be derived from the Table 7:

1. In both cases, thermal conductivity of silicone treated denim is higher than that of the cationic treated denim, but the differences are not statistically significant at $\alpha=0.05$.
2. In both cases thermal absorbtivity of the silicone treated denim is lower than at the cationic treated denim. It indicates that

the silicone treated denim will provide less cool feeling as compared to the cationic treated one.

3. Thermal resistance of the silicone treated traditional denim is comparable with that of the traditional denim treated with cationic softener. Thermal resistance of novel denim treated with silicone softener is higher than thermal resistance of the novel denim treated with cationic softener.

Table 5 Median and 100(1- α) confidence interval

question	median XM (cationic softener)	confidence interval		median XM (silicone softener)	confidence interval	
		low	high		low	high
What is your opinion about the overall comfort of the sample? (traditional denim)	4.75	3.83	5.42	6.17	5.27	6.76
In initial two seconds, do you feel that fabric is cool? (traditional denim)	4.05	3.56	4.55	3.90	3.30	4.44
What is your opinion about the overall comfort of the sample? (novel denim)	5.17	4.76	6.06	5.50	4.90	6.17
In initial two seconds, do you feel that fabric is cool? (novel denim)	3.94	3.35	4.55	4.50	3.61	5.39

Table 6 Comparison among males and females by using ANOVA (traditional and novel denim)

	sum of squares	df	mean square	F	sig.
In initial two seconds, do you feel that fabric is cool?	2.812	1	2.812	1.611	0.207
What is your opinion about the overall comfort of the sample?	0.006	1	0.006	0.003	0.959

Table 7 Comparison of thermal conductivity, thermal absorbtivity and thermal resistance of traditional and novel denim

washing description	thermal conductivity [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	thermal absorbtivity [Wm ⁻² s ^{1/2} K ⁻¹]	thermal resistance [Km ² W ⁻¹]
desized, bleach and applied silicon softener (traditional denim)	0.054	135.5	0.0206
desized, bleach and applied cationic softener (traditional denim)	0.051	139.5	0.0214
desized, bleach and applied silicon softener (novel denim)	0.050	135.5	0.0234
desized, bleach and applied cationic softener (novel denim)	0.049	155.5	0.0210

4 CONCLUSION

Subjective evaluation of overall comfort indicates that traditional and novel denim treated with silicone softener as compared to the denim treated with the cationic softener has a better hand feeling but differences are not statistically significant. Moreover, people feel that traditional denim treated with silicone softener is warmer as it was verified and it is verified by the results from the Alambeta, which gives lower values of thermal absorbtivity thus confirming warmer contact. Nevertheless, in case of novel denim we found a difference in the observation of people and values by the Alambeta, which indicates that people feel difficult to assess the warm-cool feeling in case of novel denim. In addition to the Alambeta values indicate that thermal conductivity of silicone treated of traditional and novel denim is higher than thermal conductivity achieved by the cationic softener.

Acknowledgement: This work was supported by the project Center of Quality and Reliability of Production MSMT ČR No. 1M06047.

5 REFERENCES

1. Sülar V., Okur A.: Fibres & Textiles in EE 16, 2008, 61-68
2. Tzanov T., Betcheva R., Hardalov I. Hes L.: Text Res J 68, 1998, 749-755
3. Tzanov T., Betcheva R., Hardalov I.: Int J of Cloth Sci and Tech 11, 1999, 189-197
4. Hes L.: Ind J of Fib and Text R 38, 2008, 239-245
5. Oglakcioglu N., Marmaralali A.: Fibres & Textiles in EE 15, 2007, 64-65
6. Das A., Kothari V.K., Sadachar A.: Fibers and Polymers 8, 2007, 116-122
7. Ozcelik G., Supuren G., Tulay G., Tarakcioglu I.: Fibres & Textiles in EE 16, 2008, 52-62
8. Dobilaitė V., Petrauskas A.: Fibres & Textiles in EE 10, 2002, 53-55
9. Hes L.: Thermal properties of nonwovens, In Proceedings of Congress Index 87, Gent. 1987
10. Hes L.: Thermal Comfort Properties of Textile Fabrics in Wet State, In Proceedings of The 11th International Izmir Textile & Apparel Symposium, Izmir, 2007
11. Řehák J., Řeháková B.: The Categorical Data Analysis in Social Sciences (in Czech) (Academia, Prague), 1986, 86-95

VLIV DVOU TYPŮ ZMĚKČOVADEL A SLOŽENÍ ÚTKU NA TEPELNÉ CHARAKTERISTIKY KOMFORTU DENIMŮ

Translation of the article

Effect of two types of softeners and weft composition on thermal comfort characteristics of denim fabrics

Výrobci denimů používají pro zlepšení vlastností textilní pomocné přípravky. Toto zpracování ovlivňuje senzorické a tudíž i tepelné složky komfortu. V článku je popsán vliv dvou typů změkčovadel na hodnocení omaku a na tepelné charakteristiky komfortu (teplennou vodivost, tepelnou jímavost a tepelný odpor) u denimových tkanin, kde jedna tkanina má v útku bavlněnou a druhá polypropylénovou přízí. Výsledky ukazují, že u materiálů, kde bylo použito silikonové změkčovadlo, jsou tkaniny hodnoceny lépe než u tkanin, které byly změkčeny kationtovým změkčovadlem. Avšak rozdíly v hodnocení jsou statisticky nevýznamné.

PHOTOCATALYTIC GLASS FIBERS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

A. Chládová, J. Wiener, P. Exnar and M. Špaldová

Technical University of Liberec, Czech Republic
andrea.chladova@tul.cz

Abstract: The maintenance and improvement of current properties and the creation of new material properties are the most important reasons for the functionalization of textiles. This work is aimed at the exploitation of the TiO_2 sol-gel method for its photocatalytic effect on glass fibers. The aim was to optimize the temperature of fixation prepared layers, and find the right concentrations of TiO_2 for the photocatalytic effect on ascorbic acid in solution as model chemicals.

Key words: photocatalytic, sol-gel, titanium dioxide.

1 INTRODUCTION

Sol gel method

Under the abbreviation "sol gel method" is the proposed application of sol to fiber surfaces, where the sol will be changed into gel. The principle of the sol-gel method is the preparation of the homogeneous solution of fundamental components, which is then transferred into sol by controlled hydrolysis and polycondensation [1, 2]. This sol is deposited on the surface of materials, transferred into gel and finally onto a layer of oxide via heat treatment. The layer of oxide is nonporous and glassy or crystalline at higher temperatures of heat treatment. However, at lower temperatures of heat treatment it stays amorphous and porous. In production and for research purposes SiO_2 and TiO_2 layers are deposited most often. Also, layers of many other constitutions containing Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , PbO and another oxide are usually prepared. Along with clearly inorganic layers, hybrid inorganic-organic layers are also developed (production terms ORMOCECER, ORMOSIL and NANOMER) which contain chemical bonds of organic substances and functional groups next to silicon, titanium, zirconium and oxygen.

In the surface treatment of polymer structures it is necessary to use hybrid layers based on a mixture of inorganic and organic polymer compounds, which are joined, at the

end of process, to one macromolecular network. The inorganic part is connected with chemical, mechanical and thermal stability. The organic part is works as a networking agent and increases the stability of layers against the chemicals selected. In some hybrid polymers, metal complex bonds are used to increase stability. These hybrid layers are able to stabilize at relatively low temperatures of about 100°C.

Preparing very thin layers (10 up to 500 nm thick) of composite nanomaterials is further possibility with this method [1].

Layers prepared by the sol-gel method are industrially used like reflex and antireflex layers in optics; protective, catalytic, modified and functional layers in material engineering; and functional layers in microelectronics and biotechnology [1, 2].

Changing surface materials properties is possible with deposition functional groups or with an inorganic top coat using the sol gel method. One of advantages of this method is the possibility to prepare thin layers on various materials. Up to now, mainly inorganic substrates (glass, ceramic, metals etc.) were used, however, thin layers can also be deposited on organic materials especially on polymers. Using this method it is possible to prepare TiO_2 layers with photocatalytic properties or coloured of substrates [2].

Photo-catalytic

Photo-catalytic is a photochemical reaction. The acceleration of this reaction is helped along by presence of catalyst. Photochemical reactions invite absorption of lights by materials, whose molecules are broken up by absorbed energy, ions or atoms.

Observing the photo activity of nano particle TiO_2 in real time is of scientific interest. Titanium dioxide belongs to the most used photo-catalysts. Photo-catalytic, an effect of TiO_2 by the instrumentality of UV radiation at

the normal temperature, makes it possible for oxidative decomposing of organic structures, and also bacillus [3]. The result of these effects is the breakdown of all organic materials to elemental inorganic components.

Photo-catalytically reactions are exploited for cleaning of water and air. This technology is able to prevent the contamination of the outside wall of buildings, preventing the misting of frontal glass and driving mirrors of cars [4, 9-12].

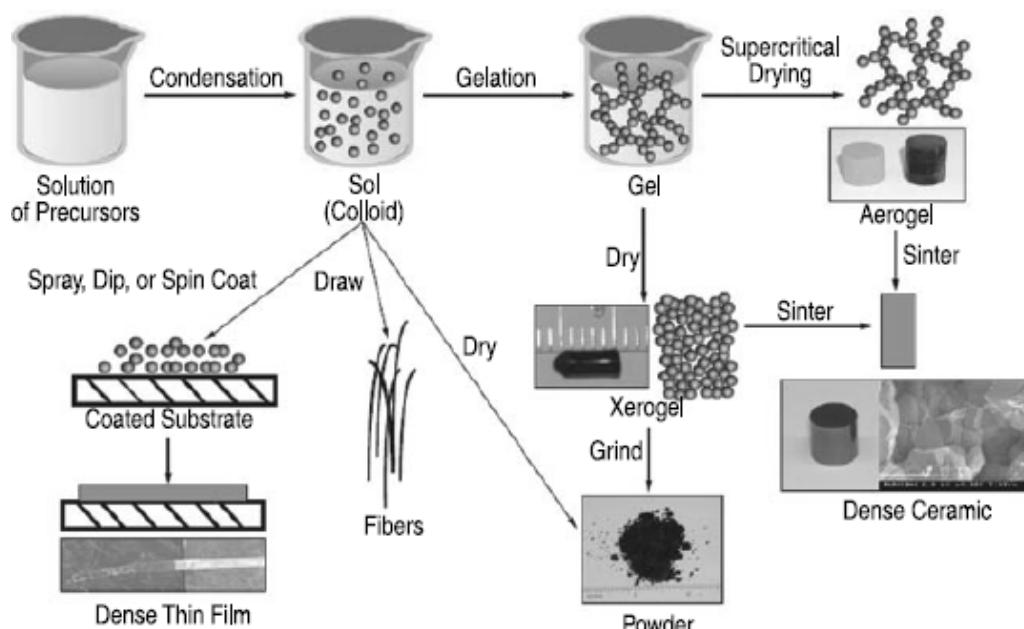


Figure 1 Steps of the sol-gel processing of materials and examples of the microstructure of final products. Bold-lined rectangles show possible final of the sol-gel method [7]

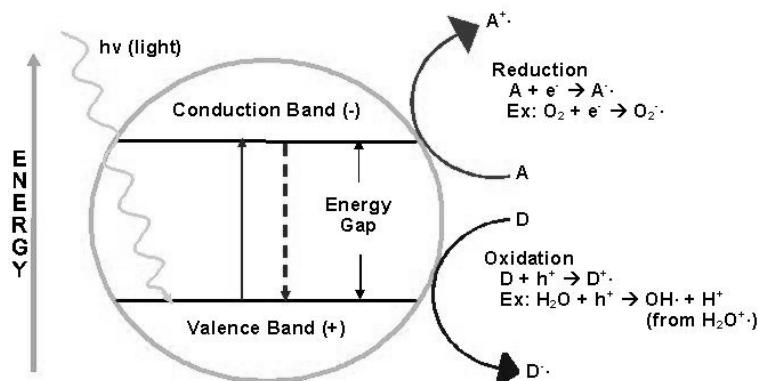
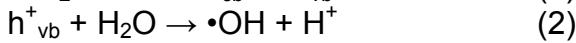
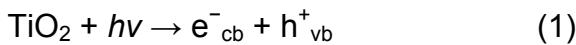


Figure 2 Schematic diagram of the mechanism for the photocatalytic action of nano-structured TiO_2 [8]

When a semiconductor, such as TiO_2 absorbs a photon of energy that is equal to or greater than its band gap width (E_g in case of TiO_2 amounts to 3.2 eV), an electron (e^-) may be promoted from the valence band (VB) to the conduction band (CB) thus generating an electron vacancy – “hole” (h^+). The electron and the hole can migrate to the catalyst surface where they participate in redox reactions with different species adsorbed on catalyst surface. Holes can react with surface-bonds H_2O or OH^- to produce the hydroxyl radical. Electrons, during a reaction with oxygen, can generate superoxide radical anion. The hydroxyl radicals (OH^\cdot) and superoxide radical anions are supposed to be the primary oxidizing species in photocatalytic oxidation processes. These oxidative reactions could result in the degradation of an acid [6].



2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Materials

Microfiber glass textile structure

The substrate used (Spepat-F, Czech Republic) was a laboratory filter material Z75, which was made from 100% glass microfibers. Areal density of the material used was 75 g.m^{-2} . Average diameter of fibers is about $1 \mu\text{m}$.

Sol description

Sol TiO_2 is prepared on bases tetraisopropyl orthotitanate and isopropyl alcohol as solvent. Concentration of sol was 1.3 g TiO_2 /100 g solution.

Ascorbic acid

Ascorbic acid was purchased from Lach-Ner,s.r.o., Czech Republic and used without further purification. Its structure is given in Figure 3.

Structure of ascorbic acid is relatively complicated and it contains some double

bonds – this structure absorbs intensively light in UV light below 290 nm (Figure 3).

Aeroxide P25 (Degussa)

Degussa P25 is a fine crystalline powder without a smell; its specific surface area is $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and its moisture is $\leq 1.5 \text{ wt\%}$. Degusa P25 has a composition structure of 70% anatase and 30% rutile.

Into the tested sol were added TiO_2 particles (Degussa P25) in concentrations of 1, 2, 5, 10, 15 and 20 g.l^{-1} .

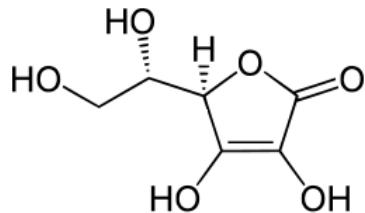


Figure 3 Structural formula of ascorbic acid

2.2 Methods

Sol-gel application

The concentration of titanium dioxide 1, 2, 5, 10, 15 and 20 g.l^{-1} was dispersed into a 50 ml sol-gel solution. The TiO_2 layer was deposited on the material in with the stipple foulard method (W. Mathis, Switzerland) with a horizontal cylinder pressure at 4 bar and speed of pass 1 m.s^{-1} . The impregnated samples were dried at laboratory temperature for 20 min, and then for fixation at a temperature of 150, 250, 300 and 400°C in a drying machine (EPS, Czech Republic).

Measurement of photo-catalytic activity

Testing of photo-catalytic was based on oxymetr measuring. The dissolved oxygen was measured by Oxi 315i with sensor CellOx325. The quantity of oxygen in closed system is reduced by the photo-catalytic process in liquid system. This system was irradiated by UV light at 256 and 366 nm . The system is presented as Figure 4. Measured “photo - catalytical degree” is calculated from the rate of O_2 concentration decrease in the system during the test.

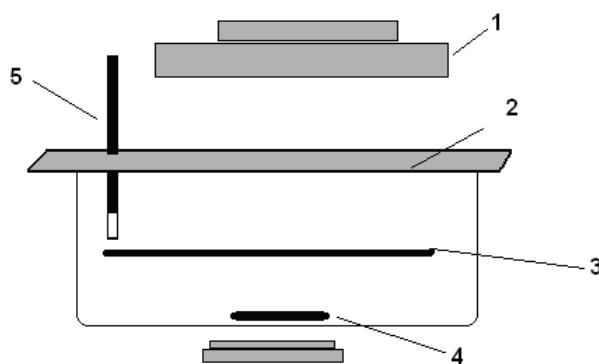


Figure 4 Schematic diagram of the experimental setup: (1) UV lamp; (2) polyethylene foil; (3) layer with TiO_2 ; (4) magnetic stirrer; (5) sensor CellOx325

The closed system contains a water solution of model chemicals, of dissolved oxygen, photocatalytic TiO_2 and an oxymetr sensor. The total volume of water in this apparatus is 1000 ml. The impregnated samples were dried at laboratory temperature for 20 min, and then for fixation at a temperature of 150, 250, 300 and 400°C in a drying machine

(EPS, Czech Republic). The homogeneity of the system is supported by magnetic stirring (300 rotations per minute). The experimental arrangement is visualized in Figure 5.

The system was irradiated by a UV lamp (P-Lab a.s., Czech Republic). The light source used is a light tube with an input of 8 W with a light emission of 366 nm. The distance between the light tube and tested solution was 20 mm. Every 2 minutes the concentration of oxygen in the system was measured. The temperature was 19°C for standard experiments. Between the UV light source and the closed system is placed the transparent polyethylene foil (Chemosvit a.s, Slovak Republic, thickness 30 μm , area weight 27.6 g.m^{-2}). This foil reduces the transport of oxygen between the air and closed system to zero. Polyethylene foil cannot absorb any UV light with a wavelength above 220 nm. The mechanic properties of foil help to easily close the system.

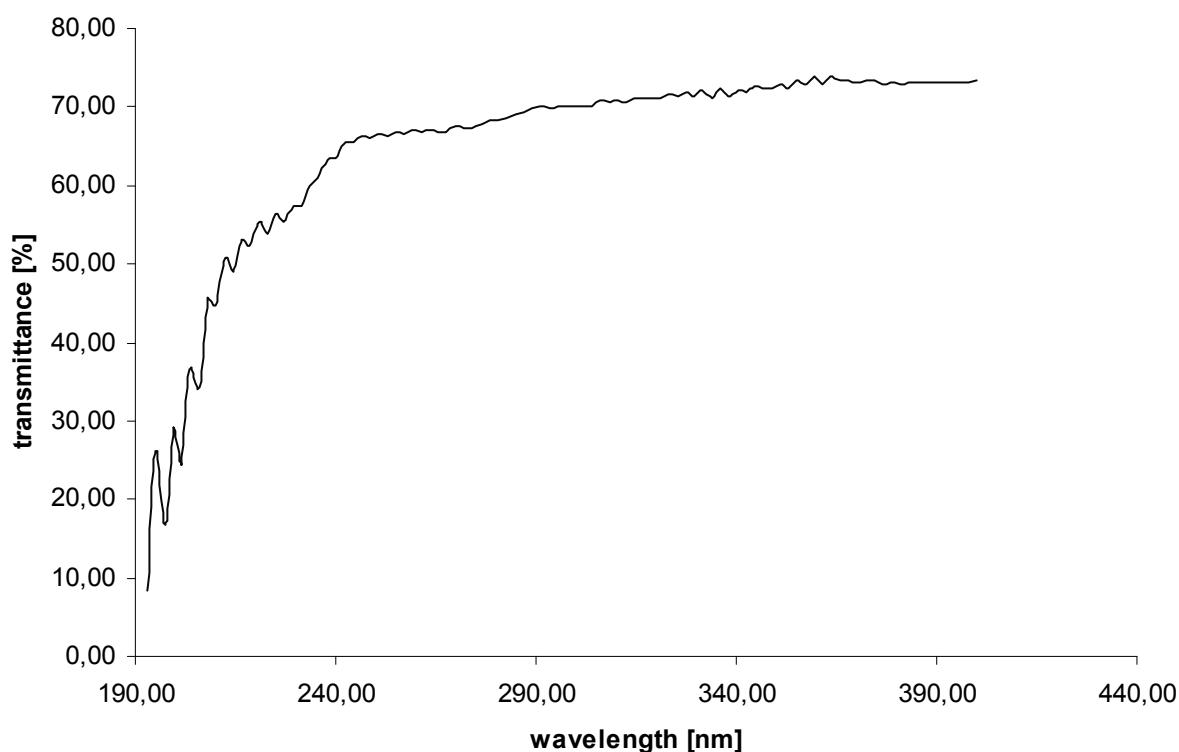


Figure 5 Absorption spectrum of used polyethylene foil

Principle of measurement: The quantity of oxygen diminishes in a closed system. In the closed system there should by a solution of model chemicals, which will be oxidized by oxygen activated by photocatalysis. In all of the experiments was used ascorbic acid in concentration 0.1 g l^{-1} .

3 RESULTS AND DISCUSSION

The photocatalytic effect was measured for all prepared textile samples. The results are collected in Figure 6.

The layer without TiO_2 nanoparticles is inactive. The increased content of TiO_2 particles in the layer is connected with the increase of photoactivity. The optimal content of TiO_2 particles in optimal heated layer is about 5 g.l^{-1} of sol.

The influence of sol-gel fixation on temperature is important, but the interpretation of results is not easy. At low fixation temperatures (150 and 250°C) we can find more porous layers, the particles in the layer are active in high concentration, leading to the release of TiO_2 particles in solution, increase of TiO_2 surfaces in solution and thereby increasing the photocatalytic effect. At higher temperatures (300 and 400°C) the structures of layers are more stabilized by the reduction of surface area and destruction of organic compounds in the

gel. The samples fixed at higher temperatures are mechanically more stable. In the pictures from electron microscopy we can see changes in the textile structure. The original fibers are in the Figure 7, individual fibers are not connected to other fibers, and the surfaces are clean.

On the following Figures 8 and 9 are compared the fibres structures with different quantity of TiO_2 particles in layers. The samples with low quantity of particles (1 or 2 g.l^{-1}) are covered by relatively even layer of particles on each surface. The samples with very high quantity of particles (15 or 20 g.l^{-1}) are covered by relatively even layer of particles, but the considerable part of particles is fixed in large aggregates with size about $2 \mu\text{m}$. These relatively large particles are probably low photo-active, because the photocatalyses is only on the accessible surfaces.

Utilizing the TiO_2 based sol gel technique is useful for glass fibers. The fibers are covered by an even layer and only in some crossing of fibers can we observe the layer connecting fiber together. In Figure 10 it is possible to see the film cracking because of thermal stress.

In this work was not used any the test for a proof the bonds. But you can expect that the bonds are of a physical character.

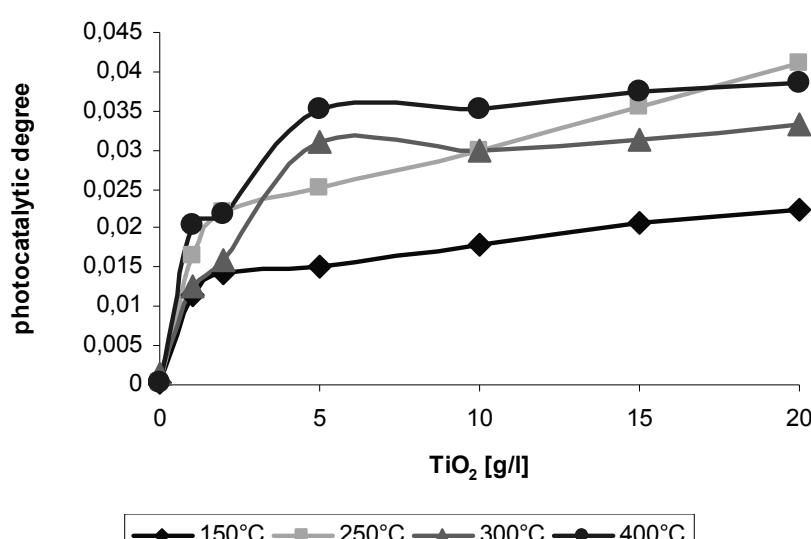
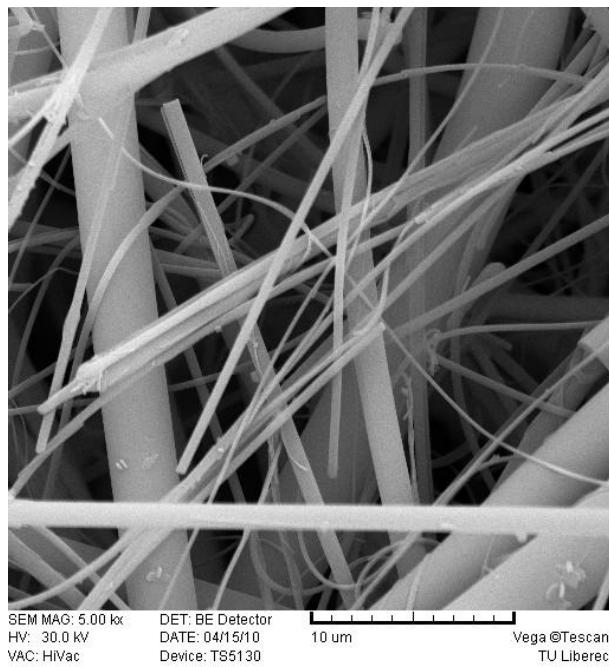
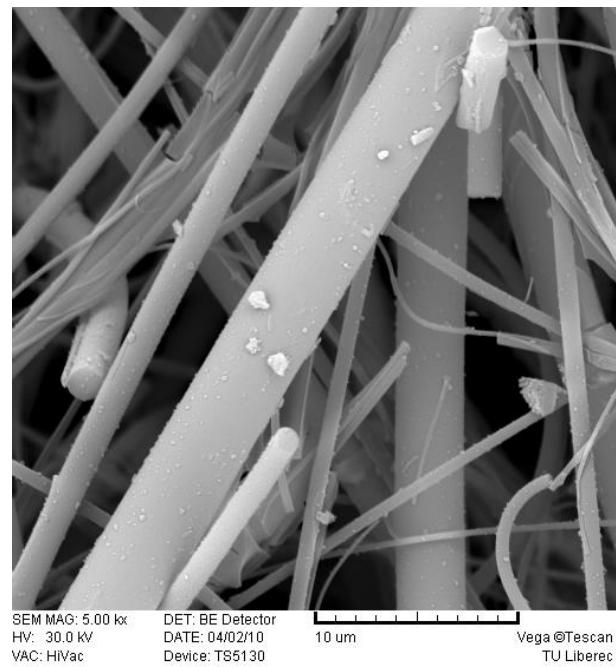
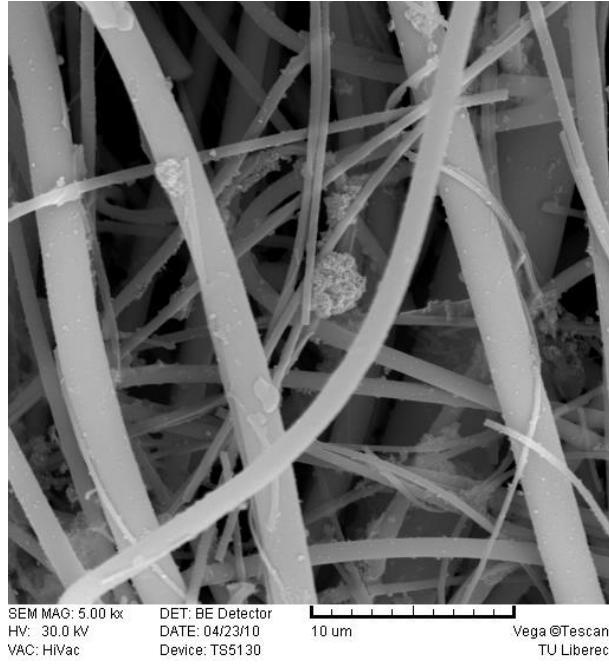
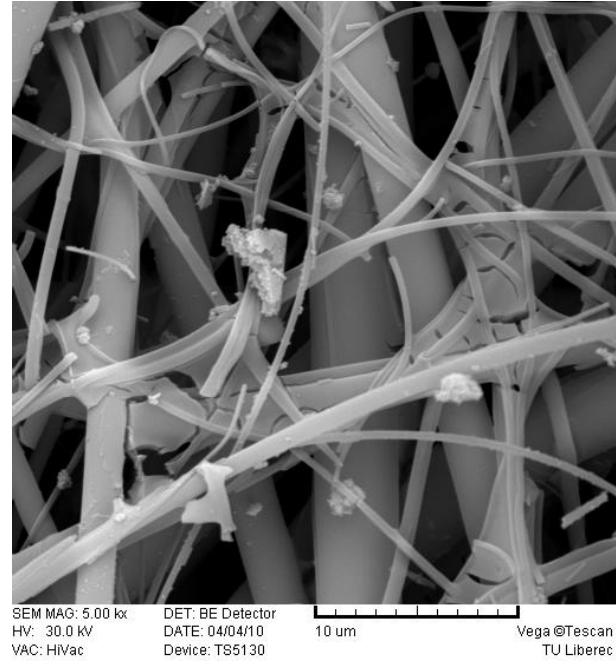


Figure 6 Dependence of the concentration of TiO_2 particles on the degree of fixation at different temperatures

**Figure 7** Original fibres**Figure 8** 150°C , 2 g.l^{-1} – example of balanced coverage of fiber particles at low particle concentration**Figure 9** 150°C , 20 g.l^{-1} – example of uneven coverage of fibers and particles, creating clumps of particles at high particle concentration**Figure 10** Combination of fiber and film cracking due to stress

4 CONCLUSIONS

TiO_2 layers are interesting holders of TiO_2 particles for the purpose of obtain high photocatalytic properties on textile structures. The optimal concentration of TiO_2 particles was in our case 5 g of Degussa P25 particles in one liter of sol. The optimal temperature of stabilization is 400°C – the prepared layers are mechanically stable and the layers are intensively photoactive.

Acknowledgment: This study was supported within the project no TA01010613.

5 REFERENCES

1. Plško A., Exnar P.: Využití metody sol-gel pro přípravu speciálních materiálů, zejména skel, Silikáty 33, 1989, 69
2. Mahltig B. et al.: Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings, J. Mater. Chem. 15, 2005, 4385-4398
3. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.: TiO_2 Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC, Tokyo, 1999
4. Kaneko M., Okural I.: Photocatalysis (Science and Technology), Kodasha Ltd.: Tokyo, 2002
5. Peralta-Hernandez J. et al.: In situ electrochemical and photoelectrochemical generation of the fenton reagent, a potentially important new water treatment, Water Res. 2006
6. Mozia S. et al.: Photocatalytic degradation of azo Acid Red 18, Elsevier 2005, 445-456
7. Lee M. et al.: Fabrications and Applications of Metal-oxide Nanotubes, JOM 4, 2010, 44-49
8. Technology, 2010, Photocatalysis, <http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>, (accessed March 10, 2010)
9. Karkmaz M. et al.: Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental 51, 2004, 183-190
10. Feng W. et al.: Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, Chemosphere 41, 2000, 1233-1238
11. Konstantinou I., Albanis T.: TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, Applied Catalysis B: Environmental 49, 2004, 1-14
12. Morawski A. et al.: Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental 36, 2002, 45-51

FOTOKATALYTICKÁ SKLENĚNÁ VLÁKNA PŘIPRAVENÁ METODOU SOL-GEL

Translation of the article
Photocatalytic glass fibers prepared by sol-gel method

Článek se zabývá využitím ukotvení TiO_2 částic pomocí sol-gel metody na skleněná vlákna a využitím fotokatalytického účinku těchto vláken. Cílem práce bylo optimalizovat teplotu fixace sol-gel vrstvy a najít správnou koncentraci TiO_2 pro fotokatalýzu. Ta byla testována na kyselině askorbové, která sloužila jako modelová látka při stanovení oxymetrickou metodou.

PRÍPRAVA A OVERENIE APLIKÁCIE ANORGANICKO-ORGANICKÝCH NANOSÓLOV PRE HYDROFÓBNU ÚPRAVU TEXTÍLIÍ

J. Šesták¹, P. Deanko¹, M. Knapec¹, I. Krupa² a M. Valentin²

¹Výskumný ústav textilnej chémie - CHEMITEK, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina

²Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

jozef.sestak@vutch.sk, upolkrup@savba.sk

Abstrakt: Aplikácia sól-gél techniky je jedným z procesov možnej účinnej hydrofóbnej úpravy textilných materiálov zo syntetických, prírodných a zmesných vláken. Popisujú sa postupy prípravy a aplikácie nanosólu na báze organosilánov s využitím podmienok fyzikálno-chemickej predúpravy textílie a finálnej úpravy s využitím UV žiarenia a nízkoteplotnej plazmy. V rámci experimentálnej časti sú uvedené výsledky dosiahnutej hydrofóbnej úpravy na 100 % bavlné (Ba), 100 % polyesterovej (PES) tkanine a zmesnej PES/Ba textílií. Uvedené sú výsledky a metódy z merania kontaktného statického uhla a uhla rolovania kvapky vody na povrchu po úprave a procese prania textílie. V závere sú posudzované rôzne vplyvy vláken, charakteru textílie a použitých podmienok pri aplikácii nanosólu na dosiahnutú úroveň hydrofóbnej úpravy.

1 ÚVOD

Hybridy pripravené na báze sól-gél technológií nachádzajú čoraz častejšie využitie v rôznych oblastiach materiálového výskumu a aj pri priemyselných uplatneniach.

Jedným z najinvenčnejších prístupov k príprave rôznych organicko-anorganických štruktúr je spôsob založený na sól-gél procesoch alkoxidov a vybraných prechodových kovov. Tieto procesy umožňujú pripraviť v podstate neobmedzené množstvo najrozmanitejších hybridných štruktúr a to aj pri laboratórnej teplote s použitím ekologicky prijateľných rozpúšťadiel ako sú voda resp. nízko molekulové alkoholy [1].

Chémia sól-gél procesov je založená na hydrolýze a polykondenzácii molekulových prekurzorov ako sú napr. rôzne alkoxidy (silány, zirkonáty a pod.) [2]. Tieto reakcie vedú k vytvoreniu anorganických resp. anorganicko-organických trojrozmerných sietí, ktoré môžu byť aplikované vo forme kompaktných blokov, náterov a tenkých filmov. Použitie neagresívnych rozpúšťadiel a nízkych teplôt taktiež umožňuje zavedenie organických molekúl. Rôzne anorganické

a organické komponenty môžu byť navzájom kombinované a štruktúrované na nanorozmerovej škále. Vzniknuté organicko-anorganické hybridy vykazujú široké spektrum najrozmanitejších fyzikálnych a úžitkových vlastností [3-10].

Všeobecné poznatky procesov prípravy sólov a gélov potvrdzujú súčasný priebeh hydrolýzy a kondenzácie prostredníctvom niekoľkých paralelných reakcií. Tieto zahŕňajú reakcie medzi:

- východiskovými látkami
- východiskovými látkami a produktmi
- vzájomná interakcia produktov
- interakcie všetkých zúčastnených zložiek s rozpúšťadlami

Z hľadiska možností analýzy tohto dej predstavuje ďalšiu komplikáciu skutočnosť, že väčšina dejov je z dôvodu prudkého nárastu viskozity reakčnej zmesi nerovnovážna. Deje v týchto systémoch spĺňajú všetky požiadavky na ich zaradenie do skupiny tzv. „chaotických dejov“. Predmetom výskumu bolo využitie existujúcich poznatkov týkajúcich sa priamej aplikácie sól-gél procesov vedúcich k ich využitiu za účelom zošľachťovania textílií a vláken s dôrazom na ich povrchovú modifikáciu vedúcu k dosiahnutiu vysokej

hydrofóbnosti textilných materiálov. Hydrofóbnosť je najčastejšie charakterizovaná uhlom zmáčania vodou. Pokiaľ je kontaktný uhol kvapky vody na sledovanom povrchu väčší ako $150\text{--}160^\circ$, vtedy hovoríme o tzv. superhydrofóbnych povrchoch [11]. V tomto prípade je možné očakávať aj dosiahnutie samočistiaceho efektu modifikovaných materiálov.

Výskumná časť práce bola orientovaná najmä na dosiahnutie kontrolovanej syntézy organofunkčných sôlov s cieľom, po riadenej aplikácii, vytvoriť na povrchu textílií, zo 100 % PES, 100 % Ba a zmesí Ba/PES vlákien, štruktúry zabezpečujúcej vysokú hydrofobicitu povrchu.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na základe poznatkov získaných z predchádzajúcich výskumných prác boli naše postupy orientované najmä na:

- optimalizáciu východiskovej zmesi organosilánu s podielom aktívnej látky
- stanovenie technologických podmienok fixácie a zrovnomernenia nánosu sól-gél vrstvy na textilnom povrchu
- posúdenie výberu rozpúšťadiel pre aplikácie sólu v priemyselných podmienkach.

Teoreticky, reakčný produkt so všeobecným vzorcom $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$, môže obsahovať okrem východiskovej látky ďalších štrnásť základných štruktúrnych jednotiek. Zastúpenie jednotlivých kondenzačných produktov je výrazne ovplyvňované množstvom použitej vody.

Látkový pomer alkoxysilánu a vody určuje potenciálny obsah dimérov a lineárnych oligomérov, vyšší obsah vody dokonca zvyšuje obsah cyklických tetra- a pentamérov, ktorých obsah v konečnej fáze tvorby gélu sa potvrdil aj metódou nízkouhlového rozptylu RTG žiarenia.

Z uvedených dôvodov sme sa v našich experimentálnych prácach pri príprave nanoproduktov pre hydrofóbnu úpravu snažili nepoužívať ako reakčné prostredie vodu. Najvhodnejšie je používať polárne organické rozpúšťadlá napr. alkoholy.

Z hľadiska dostupnosti je najvhodnejší izopropanol, ktorý má nižší obsah vody v kvapaline (1 %hm., napr. etanol $\geq 4\text{--}5\text{ %hm.}$). Časť začiatocných laboratórnych experimentov bola vykonaná s využitím etanolu ako základného rozpúšťadla. Z praktických dôvodov bol pre ďalší postup požívaný výlučne izopropanol.

2.1 Postup prípravy nanosólov

Predmetom našich výskumných prác bola príprava nanosólov na báze prekurzorov organosilánov a overenie podmienok ich aplikácie s cieľom dosiahnutia úrovne hydrofóbnej až superhydrofóbnej úpravy so samočistiacim efektom na povrchu vybraných typov textilných materiálov. Pri zmesovaní organosilánov bol preskúmaný optimálny podiel tetraetoxysilánov (TEOS) oproti prekurzorom s jednou nehydrolyzovateľnou skupinou a ich vplyv na zmenu hydrofóbnych vlastností textílií sledovaný prostredníctvom uhla rolovania (UR) kvapky vody na povrchu textílie a kontaktného statického uhla (KSU).



Obr. 1 Experimentálna linka na prípravu nanosólov

Nádoba č. 1 - zásobník rozpúšťadla (objem 10 l)

Nádoba č. 2 - zásobník katalyzátora (objem 2 l)

Nádoba č. 3 - reakčná nádoba na miešanie

katalyzátora roztoku (objem 10 l)

Nádoba č. 4 - reakčná nádoba na výrobu produktu (objem 25 l)

Tab. 1 Zloženie vybraných typov nanosólov pre hydrofóbnu úpravu textílií

Nanosól	Materiálové zloženie	Rozpúšťadlo	Katalyzátor
K 13	TEOS + MTMS + VTES + OCTEO	izopropanol	0,01N HCL
K 15	TEOS + MTMS + GLYEO + OCTEO	izopropanol	0,01N HCL
K 16	TEOS + MTMS + GLYEO + HDTMS	izopropanol	0,01N HCL
K 17	TEOS + MTMS + GLYEO + HDTMS	izopropanol	0,01N HCL

Poznámka: Kvalitatívny rozdiel medzi nanosólom typu K 16 a K 17 je v rozdielnych pomeroch jednotlivých zložiek.

TEOS – tetraetoxysilán; MTMS – methyltrimetoxysilán; VTES – vinyltriethoxysilán; OCTEO – octyltriethoxysilán; GLYEO – glycyldiethoxysilán; HDTMS – hexadecyltrimetoxysilán

Postupne bolo experimentálne pripravených a v laboratórnom rozsahu overených celkom 11 receptúr nanosolových zmesí (s využitím organosilánov), z ktorých postupne boli po ich optimalizácii vybrané pre ďalšie experimentálne práce 4 najvhodnejšie receptúry, ktoré sú uvedené v Tab. 1.

Postup prípravy jednotlivých typov nanosolov bol na základe laboratórnych skúšok a štvrtprevádzkového overenia spracovaný do návrhov technologických postupov, ktoré sú jedným z konkrétnych výstupov výskumného projektu.

Keďže receptúry prípravy vybraných typov nanosolov a aj podmienky ich aplikácie na textilné materiály sú predmetom prihlášky vynálezu neuvádzame ich v konkrétnej podobe.

2.2 Podmienky aplikácie nanosolov pre hydrofóbnu úpravu textílií

Výskumne pripravené nanosoly na báze organosilánov boli priebežne aplikované, za rôzne stanovených podmienok, na vybrané typy textílií (tkaniny) zo 100 % PES, zmesi 50/50 PES/Ba a 100 % Ba.

V laboratórnom rozsahu boli experimentálne overené podmienky aplikácie nanosolu obojstrannou impregnáciou (na foularde) so špecifickým sledovaním vplyvu:

- rozpúšťadla na riedenie pripraveného nanosolu pri základných koncentráciách 50 g.l^{-1} (označenie s *) a 200 g.l^{-1} (označenie bez *)
- predúpravy textílie nánosom vodnej disperzie nanočastíc SiO_2 s cieľom podpory vzniku polysiloxánových sietí pre lepšie ukotvenie funkčných skupín a nanosolu na povrchu vlákna,

- predúpravy textílie nízkoteplotnou plazmou (DSCBD výboj s výkonom 400 W) na prototypovom zariadení ZUP 400 s cieľom iniciovania vzniku voľných radikálov na povrchu vlákna a dosiahnutia zvýšenia tvorby fyzikálno-chemických väzieb medzi funkčnými skupinami nanosolu a vláknom pre zvýšenie permanentnej účinnosti hydrofóbnej úpravy,
- teplotno-časového režimu a jeho optimalizácie pri sušení a fixácii textílií, ktoré boli stanovené nasledovne: sušenie: $120\text{-}150^\circ\text{C}$, fixácia: 150°C (Ba) a $180\text{-}190^\circ\text{C}$ (100 % PES a PES/Ba),
- finálnej úpravy povrchu textílie s využitím UV žiariča ($t = 2,2 \text{ s}$) za účelom zvýšenia účinnosti priebehu polykondenzačných reakcií na povrchu textílie.

Vykonané laboratórne experimenty priniesli veľký rozsah rôznych variant, z ktorých pre porovnanie dosiahnutia úrovne hydrofóbnej úpravy uvádzame niektoré v Tab. 2.

Charakteristika parametrov KSU a UR je uvedená v časti 2.3

Pre porovnanie uvádzame hodnoty KSU a UR namerané na hydrofóbne upravených textíliach fy Schoeller (úprava NanoSphere), ktoré môžu slúžiť ako štandard pre porovnanie dosiahnutých výsledkov:

- textília zo 100 % PES vláken
KSU = $137,5^\circ$, UR = $11,7^\circ$
- textília zo zmesi PES/Ba vláken
KSU = $109,9^\circ$, UR = $17,2^\circ$

Uvedené hodnoty sú udávané ako priemer z 5 meraní vykonaných na tej istej vzorke.

Tab. 2 Úroveň hydrofóbnej úpravy textílií predupravených vodnou disperziou nanočastíc SiO₂ (bez plazmy a UV žiarenia)

Typ textílie	Typ nanosólu	Po úprave		Po 1. praní	
		KSU [°]	UR [°]	KSU [°]	UR [°]
100 % Ba	K 13	143,4	19,9	vzľína	x
100 % Ba	K 16	144,3	14,9	vzľína	x
PES/Ba	K 15	143,3	26,9	vzľína	x
PES/Ba	K 16	143,3	31,8	vzľína	x
PES/Ba	K 17	145,3	18,8	141,4	28,2
100 % PES	K 13	119	39,1	115,6	31,5

Poznámka: KSU – kontaktný statický uhol, UR – uhol rolovania, x – hodnoty KSU a UR neboli stanovené.

Pokiaľ po nanesení kvapky vody na povrch textílie kvapka okamžite vzhlína nie je možné hodnoty KSU a UR stanoviť

Tab. 3 Úroveň hydrofóbnej úpravy textílií po aplikácii UV žiarenia (bez predúpravy vodnou disperziou nanočastíc SiO₂ a plazmy)

Typ textílie	Typ nanosólu	Po úprave		Po 1. praní		KSU [°] Po UV žiareni
		KSU [°]	UR [°]	KSU [°]	UR [°]	
100 % Ba	K 13	141,2	30,4	vzľína	x	149
100 % Ba	K 16	144,5	27,1	vzľína	x	155
PES/Ba	K 15	141,0	27,1	vzľína	x	158
PES/Ba	K 16*	143,2	29,2	vzľína	x	146
PES/Ba	K 17*	144,0	26,2	139,2	23,3	157
100 % PES	K 13*	120	31,9	118	32,8	136

Výsledky KSU stanovené na textíliach zo 100 % Ba resp. zmesi PES/Ba po finálnej úprave UV žiareniom potvrdzujú podstatné zvýšenie účinnosti úpravy až nad hodnotu 150°. Predpokladom uvedeného výsledku je dokončenie polykondenzačných reakcií na povrchu vlákna, čo môže prispieť k zvýšenie účinnosti permanentnej hydrofóbnej úpravy. Na základe priebežných dosiahnutých výsledkov sme sa špeciálne zamerali na zvýšenie účinnosti hydrofóbnej úpravy na 100 % PES textílii. Bola zvolená kombinácia predúpravy textílie nízkoteplotnou plazmom (DSCBD výboj, výkon 400 W, čas 7 sekúnd) za účelom iniciovania vzniku aktívnych centier resp. voľných radikálov na povrchu textílie, ktoré by prispeli k vzniku polysiloxánovej štruktúry. Následne bola použitá predúprava textílie nánosom vodnej disperzie SiO₂ s veľkosťou častic 14 a 7 nm. Pre úpravu bol zvolený nanosol typ K 13, ktorý sa javil ako najuniverzálnejší. Výsledky sú uvedené v Tab. 4. Výsledky potvrdzujú, že použitým postupom

a kombináciou prostriedkov pre predúpravu a finálnu úpravu je možné dosiahnuť aj na 100 % PES textílii vysoký stupeň hydrofóbnej úpravy s prejavom jej samočistiacej schopnosti (UR<10°). Vzhľadom na určitú nehomogenitu textilného povrchu, podľa nášho názoru nie je celkom správne definovať parametre KSU a UR jednou hodnotou (napr. priemer 5 meraní uvedený v Tab. 4), ale je vhodnejšie uvádzať zistený rozsah nameraných hodnôt na danej textilnej vzorke t. j. pre KSU 140-144° resp. UR 6-11°. Experimentálne práce boli zavŕšené štvrtprevádzkovou skúškou na novovybudovanej experimentálnej linke na prípravu nanosolov (Obr. 1) a následným overením podmienok aplikácie nanosolu na laboratórnom kontinuálnom sušiacofixačnom zariadení fy Mathis (pracovná šírka 400 mm), ktoré bolo po rekonštrukcii doplnené prototypovým zariadením ZUP 400 pre nízkoteplotnú plazmu a tunelom s UV žiaricom pre finálnu úpravu. Štvrtprevádzková skúška bola vykonaná

s využitím nanosólu typu K 13, ktorý sa javí ako najuniverzálnejší pre širší sortiment textílií. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v Tab. 5.

Zistené hodnoty KSU a UR potvrdzujú že pri aplikácii nanosólu K 13, pri reprodukovateľných podmienkach (viď Obr. 2-7), nie je badateľný vplyv nízkoteplotnej plazmy na

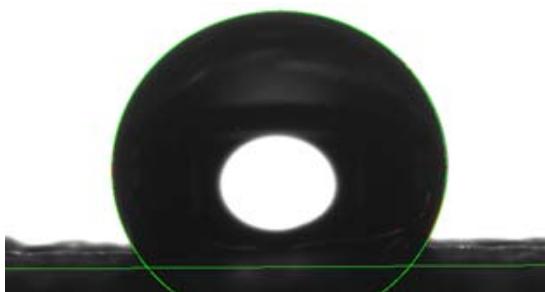
dosiahnutú úroveň hydrofóbnej úpravy. Potvrdila sa relatívna vysoká účinnosť nanosólu K 13 na textíliách zo 100 % Ba resp. zmesi PES/Ba blízka superhydrofóbnej úrovni ($KSU > 150^\circ$) bez samočistiaceho efektu ($UR < 10^\circ$) a dosiahnutia permanentnej účinnosti.

Tab. 4 Úroveň hydrofóbnej úpravy 100 % PES textílie s využitím predúpravy nízkoteplotnou plazmom a vodnou disperziou nanočastic SiO_2 a finálnej úpravy UV žiareniom

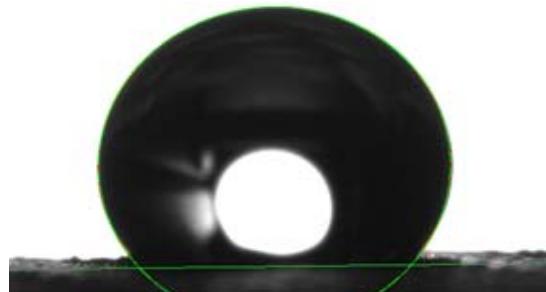
Typ textílie	Typ nanosólu	Po úprave		Po UV žiareni	
		KSU [°]	UR [°]	KSU [°]	UR [°]
100 % PES	K 13	140,8	8,1	144	8,5
100 % PES	K 13	142,7	5,7	142,5	10,7
100 % PES	K 13	143,6	11	141,5	10,5
100 % PES	K 13	143,7	9,1	142,0	9,8

Tab. 5 Úroveň hydrofóbnej úpravy vybraných textílií s použitím predúpravy vodnou disperziou nanočastic SiO_2 (100 g/l) a predúpravy nízkoteplotnou plazmom

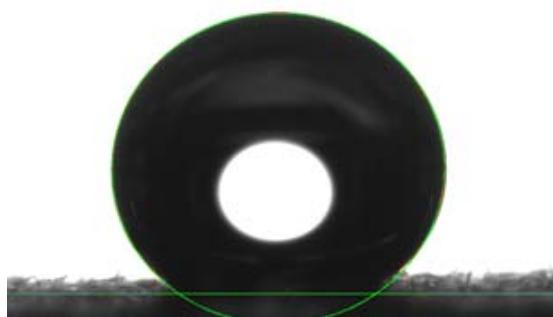
Typ textílie	Typ nanosólu	Predúprava textílie	Po úprave		Po 5. praniach	
			KSU [°]	UR [°]	KSU [°]	UR [°]
100 % Ba	K 13	bez plazmy	143,1	25,8	x	x
		plazma – 7 s	143,1	25,6	x	x
PES/Ba	K 13	bez plazmy	144,9	21,1	x	x
		plazma – 7 s	143,3	30,2	x	x
100 % PES	K 13	bez plazmy	130,3	32,3	120,4	33,5
		plazma – 7 s	129,1	33,0	x	x



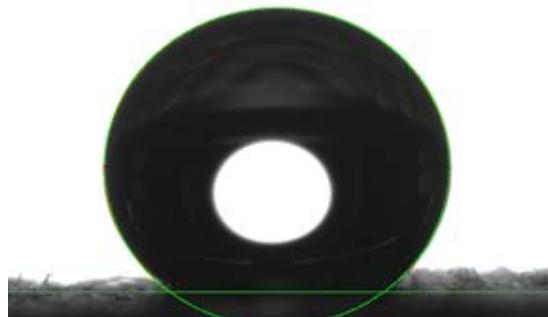
Obr. 2 Textília zo 100 % PES vlátkov, povrch PREDUPRAVENÝ nízkoteplotnou plazmom (7 s) a následne nanosóhom typ K 13 – nameraná hodnota $KSU = 130,3^\circ$



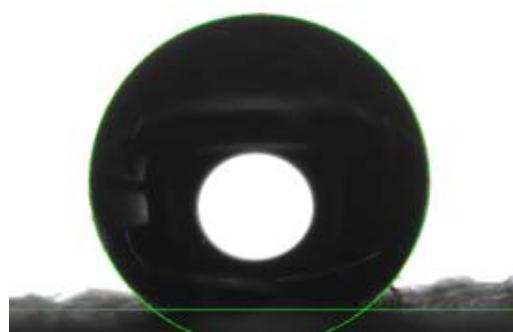
Obr. 3 Textília zo 100 % PES vlátkov, BEZ predupravy plazmom, upravené nanosóhom typ K 13 – nameraná hodnota $KSU = 129,1^\circ$



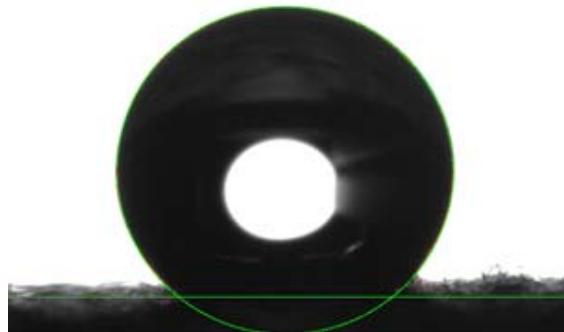
Obr. 4 Textília zo zmesi PES/Ba, povrch PREDUPRAVENÝ nízkoteplotnou plazmou (7 s) a následne nanosolom typ K 13 – nameraná hodnota KSÚ = 144,9°



Obr. 5 Textília zo zmesi PES/Ba, povrch BEZ predúpravy plazmou, upravená nanosolom typ K 13 – nameraná hodnota KSÚ = 143,3°



Obr. 6 Textília zo 100 % bavlny, povrch PREDUPRAVENÝ nízkoteplotnou plazmou (7 s) a následne nanosolom typ K 13 – nameraná hodnota KSÚ = 143,1°



Obr. 7 Textília zo 100 % bavlny, BEZ predúpravy plazmou, upravená nano-solom typ K 13 – nameraná hodnota KSÚ = 143,1°

2.3 Metódy hodnotenia hydrofóbnych vlastností textílií a ich účinnosti na vláknach.

Pre objektívne stanovenie parametrov aplikovanej hydrofóbnej úpravy sme vybrali metódu stanovenia kontaktného statického uhla KSU (uhol dotyku kvapky vody v mieste kontaktu s textíliou), na základe ktorého sa stanovuje aj voľná povrchová energia textilného povrchu. V rámci experimentálnych prác bola ich časť zameraná aj na prípravu optimalizácie skúšobných metód pre meranie fyzikálnych vlastností na povrchu textílií. Výsledná hodnota KSU je priemerom z 5 meraní tej istej vzorky.

Boli vypracované a pri meraniach využívané nasledovné interné skúšobné metódy:

1. IPS č.31583814/101/2000/2010 Stanovenie kontaktného statického uhla textílií, Stanovenie voľnej povrchovej energie textílií.

2. IPS č.31583814/103/2000/2010 stanovenie kontaktného dynamického uhla textílií.

Pre stanovenie KSU bol využitý prístroj Goniometer DSA 30 (viď Obr. 8). Značný rozsah meraní preukázal rozdielnosť povrchov aj reprodukovateľnosť výsledkov merania. Pre hydrofóbne upravené textílie zo 100 % Ba resp. zmesi PES/Ba boli pri 95 % intervale spoľahlivosti stanovené hodnoty s neistotou merania $\pm 5\text{--}6^\circ$. Pri textíliách zo 100 % PES resp. 100 % PA 6 je stanovenie KSU náročnejšie a menej presné, nakoľko pri 95 % intervale spoľahlivosti boli stanovené hodnoty s neistotou merania na úrovni $\pm 13\text{--}14^\circ$.

Pre doplnenie charakteristiky hydrofóbnej úpravy boli vykonané merania tzv. uhla rolovania (UR) vodnej kvapky na prístroji ROLTEST. Pre stanovenie UR bola využitá interná skúšobná metóda IPS č. 31583814/73/80/2008, Stanovenie uhla

rolovania na plošných textíliach. Výsledná hodnota UR je priemerom z 5 meraní na tej istej vzorke.



Obr. 8 Prístroj Goniometer DSA 30 na meranie fyzikálnych parametrov povrchu textílií

3 DISKUSIA

Dosiahnuté výsledky výskumu prípravy hydrofóbnych nanosólov na báze organosilánov s aplikáciou rôznych spôsobov predúpravy a finálnej úpravy textílie preukázali existenciu rôznych vplyvov na dosiahnutie rôznej úrovne hydrofóbnej úpravy a jej účinnosti.

Pri experimentálnych prácach sa potvrdilo, že významný vplyv na účinnosť hydrofóbnej úpravy s využitím nanosólov má charakter povrchu textílie (resp. jeho nehomogenita).

Najnižšia účinnosť sa preukázala pri textíliach zo 100 % PES vlákna, ale tu bol registrovaný podstatný rozdiel v závislosti od charakteru povrchu PES vlákna. Fyzikálne podmienky aplikácie nanosólu (rovnaký typ K 13) boli priateľnejšie na textílii s vyššou plošnou hmotnosťou a objemnejším typom PES vlákna, porovnanie je uvedené v Tab. 6.

Tab. 6 Vplyv homogenity textilného povrchu na účinnosť hydrofóbnej úpravy

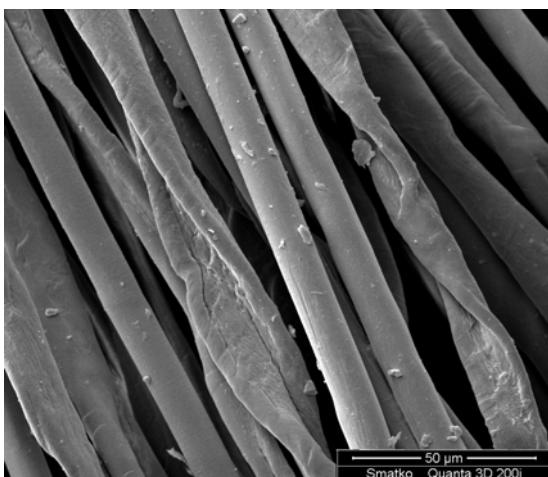
Textilný materiál	Použitá úprava	Pred praním		Po 5. praní	
		KSU [°]	UR [°]	KSU [°]	UR [°]
100 % PES (140 g/m ²)	K 13	131,7	32,6	127,9	35
100 % PES (50 g/m ²)	K 13	126,2	30,8	116,5	x

Uvedené hodnoty KSU a UR v Tab. 6 nesúvisia s hodnotami uvedenými v Tab. 4 kde boli pri predúprave 100 % PES textílie použité iné podmienky.

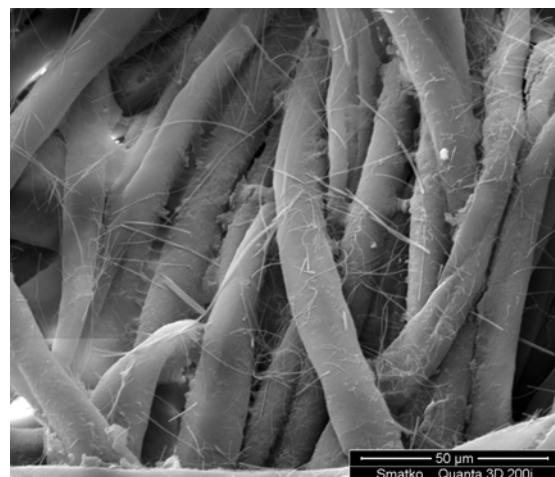
Predpoklady vzniku účinnejších aktívnych centier, pri aplikovanej hydrofóbnej úprave, sa potvrdili na textíliach s min. podielom 50 % hm. bavlnených vláken (viď Obr. 9) resp. na 100 % bavlnne. Nanosól typu K 13 s použitým prekurzorom TEOS+MTMS doplnený o vinyltrietoxysilán (VTES) a octyltrietoxysilán (OCTEO), preukázal lepšiu tvorbu polysiloxánovej štruktúry s jej permanentnou účinnosťou na prírodnom vlákne ako na 100 % syntetickom vlákne. Potvrdzuje to aj dosiahnutá úroveň KSU = 140-145° oproti hodnote KSU = 120-125° na 100 % PES.

Dosiahnuté hodnoty KSU, najmä na PES/ba textílií sa priblížili úrovni 150°, ale po 5 praniach sa výrazne znížil dosiahnutý efekt hydrofóbnej úpravy čo znamená, že zatiaľ nebola dosiahnutá úroveň „permanentnej superhydrofóbnej úpravy“ textílie.

Tento cieľ nenaplnili ani predpoklady iniciovania voľných radikálov (vytvorenie iniciačných centier) na povrchu textílie vplyvom aplikácie nízkoteplotnej plazmy (DSCBD výboj). Neboli zistené pozitívne výsledky priameho zvýšenia účinnosti hydrofóbnej účinnosti po opakovaných procesoch prania textílie. Zrejme bude potrebné detailnejšie preskúmať podmienky vplyvu času, intenzity výboja a ďalších faktorov na potenciálne pozitívny dopad s cieľom dosiahnutia permanentnej hydrofóbnej úpravy textílie.



a) povrch neupravenej textílie PES/Ba



b) povrch hydrofóbne, nanosólom, upravenej textílie PES/Ba

Obr. 9 Snímky SEM analýzy

4 ZÁVER

Overené sól-gél procesy s využitím prekurzorov na báze organosilánov potvrdili predpoklady tvorby nanosólov s hydrofóbnymi účinkami. Na základe laboratórnych experimentov sa cieľavedome podarilo optimalizovať zmes silánov v takých podieloch, ktoré pri stanovených podmienkach (teplota, čas a iné) vytvárajú polysiloxánovú štruktúru zvyšujúcu hydrofobicitu textílií zo zmesi bavlnených a syntetických vlákien resp. 100 % bavlnených vlákien.

Napriek tomu, že zatiaľ nebola dosiahnutá permanentná superhydrofóbna úprava so samočistiacim efektom, z hľadiska ekonomickeho, nanosóly pripravené na báze organosilánov sú priateľnejšou alternatívou ako silikónové emulzie, ktoré neúmerne zvyšujú aj cenu finálnej úpravy textilného výrobku.

Poděkovanie: Táto práca (výskumný projekt) bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja v Bratislavě na základe zmluvy č. VMSP-P-0023-09.

5 LITERATÚRA

1. Mark J.E.: Polym. Engn. Sci 36 (24), 1996, 2905
2. Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G.: The Chemistry of metal alkoxides, Kluver Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 2002
3. Brinker C.J., Scherer G.W.: Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. NY, 1990
4. Sanchez C., De G.J., Soler-Illia A.A., Ribot F., Gross D.: C.R. Chimie 6, 2003, 1131
5. Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.-P.: Advanced Materials, 15 (23), 2003, 1969
6. Ahmad Z., Mark J.E.: Mat Sci Engn C6, 1998, 183
7. Kim J., Lee S.S.: Polym Mat Sci Engn 87, 2002, 306
8. Zhou W., Dong J.H., Qiu K.Y.: J Appl Polym Sci 73, 1998, 419
9. Xiong M., You B., Zhou S.: Polymer 45, 2004, 2967
10. Matejka L., Dukh O., Kolarik J.: Polymer 41, 2000, 1449
11. Zhang J., Li J., Han Y.: Macromolecules rapid Communication, 25, 2008, 550-556

PROCESS OF PREPARATION AND APPLICATION OF INORGANIC-ORGANIC NANOSOL FOR HYDROPHOBIC FINISH OF TEXTILE MATERIALS

Translation of the article

Príprava a overenie aplikácie anorganicko-organických nanosólov pre hydrofóbnu úpravu textílií

Abstract: Application of sol-gel technology is a process of possible efficient hydrophobic finish of textile materials made of synthetic, natural and blended fibres. Processes of preparation and application of a nanosol, based on silanes, using conditions of physico-chemical pre-treatment of the textiles and finish using UV radiation and low-temperature plasma are described. Results of the obtained hydrophobic finish of 100 % cotton, 100 % PES woven fabric and blended PES/cotton fabric are given in the experimental part. Results and methods for measurement of contact static angle and rolling angle of a water drop on the surface after finish and process of washing the textile material are given in the paper. Various influences of fibres, character of the fabrics and conditions of nanosol application on the obtained level of hydrophobic finish are evaluated in the conclusion.

THE KINETICS OF ANTIBACTERIAL EFFECT TESTED ON MODIFIED TEXTILE SUBSTRATES

I. Šlamborová¹, J. Wiener² and L. Martinková³

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Humanities and Education, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic

²Faculty of Textile Engineering, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec, Czech Republic

³INOTEX spol. s.r.o., Dvůr Králové n. Labem
irena.slamborova@tul.cz; jakub.wiener@tul.cz

Abstract: The study of the kinetics of antibacterial effect was conducted on three antibacterial modified textile substrates. Two standard bacterial strains, *Staphylococcus aureus* (ATCC 1260) and *Escherichia coli* (ATCC 9637), were used for testing. The tests were performed according to internationally recognized norms AATCC Method 100 and AATCC Method 147. The results obtained are consistent with pilot experiments, which confirmed that the effects of antibacterial modifications of selected samples differ.

Key words: antibacterial, bacteriostatic, bactericidal, testing, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, kinetics.

1 INTRODUCTION

Compounds with antibiotic properties can be applied to modify the surface of textiles, which can be used as technical textiles in public health, clothing manufacturing (e. g. socks) and filtration systems.

When in contact with either pathogenic or non-pathogenic bacteria, antibacterial modified textiles may act bactericidally or bacteriostatically. *Bacteriostatic* finishes inhibit the growth of bacteria while *bactericidal* finishes kill them. The qualities of these finishes strongly depend on properties of antibacterial compounds used.

For bacteriostatic finishes, compounds gradually released into aqueous media are used. For example, cations of selected metals are able to penetrate into bacterial cells and bond to -SH groups of enzymes, which causes a decrease in activity and inhibition of growth of microorganisms. For these finishes, metals and metallic and phenolic compounds are commonly used [1]. For bactericidal finishes, compounds tightly fixed to fibres are used; for example, quaternary ammonium salts or chitosan [2]. When in contact with these compounds, bacterial metabolism is altered, which leads

to cell wall damage and destruction of the cell [3]. At present, antibiotics immobilisation on textile substrates with either bactericidal or bacteriostatic effect has been taken advantage of [4]. Excellent results were achieved by immobilisation of antibiotics (tetracycline, penicillin) on silica nanofibres and chitosan nanofibres. The antibacterial effect was tested on a wide range of pathogenic bacteria that cause serious problems in wound healing in dermatology (decubitus and venous ulcers etc.) [5].

There are many various methods to detect bactericidal and bacteriostatic effects; AATCC Method 100 (a quantitative method) [6], AATCC Method 147 (a qualitative method – the size of the zone of inhibition is evaluated) [7] and ICS 59.080.01 norm [8] (analogous to the aforementioned methods) are commonly used. In addition to these international norms, it is possible to use a wide range of national norms (e. g. ČSN EN ISO 20645 Squared textiles – determination of antibacterial activity – Test of diffusion through the agar plate). For scientific studies that require testing of antibacterial effect on textile substrates, particularly the first two methods are used [9].

The main aim of this study was the assessment of the kinetics of three different antibacterial modified fabrics the antibacterial effect of which varied. The antibacterial effect was studied on two bacterial strains, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The key question was when the first signs of bacterial inhibition appear, or eventually, how many bacterial colonies survive.

2 EXPERIMENT

2.1 Materials

The aim of this study was to assess the kinetics of two selected bacterial strains on three antibacterial modified samples. The antibacterial modified textile substrates were provided by Inotex s.r.o. Dvůr Králové n. Labem.

The material composition of the samples consists of 50% cotton and 50% polyester of areic mass of 150 g/m² after a preliminary treatment. The products of Inotex spol. s.r.o. were used for antibacterial modifications. The first product, ULTRA FRESH NMV 2, is based on organochlorides. The second product, TENSILVERCAP Aloe Vera, is bifunctional microcapsules with nanoparticles of silver embedded on the outer side (antimicrobial effect) and encapsulated natural product of Aloe Vera (moisturising and well-being effect). Both products were applied by means of an impregnation process in a laboratory foulard and consequently utilized in drying and fixing apparatus Werner Mathis. To estimate the permanence of the modifications in repeated maintenance cycles, samples no. 1 underwent 75 washing cycles at 60°C and chemothermal disinfection.

The textile substrates tested were chosen on the basis of pilot experiments, which were conducted according to ČSN EN ISO 20645 [10] (the size of inhibition zones was evaluated). The samples varied in antibacterial activity: Sample No. 1

possessed low antibacterial activity, sample No. 2 high antibacterial activity and sample No. 3 good antibacterial activity [Tables 1 and 2].

Sample No. 1 - a modified fabric after 75 washing cycles and chemothermal disinfection

Sample No. 2 - a fabric modified with TENSILVERCAP, not washed

Sample no. 3 - a fabric modified with Ultra Fresh NMV 2, not washed

Two bacterial strains were used for testing – Gram-negative, rod-shaped bacterium *Escherichia coli* – strain CCM 2024 (ATCC 9637) and Gram-positive, coccal bacterium *Staphylococcus aureus* – strain CCM 299 (ATCC 1260). Both bacterial strains are reference cultures (according to ALE-G18, ČSNI) bought from the Czech Collection of Microorganisms of Masaryk University in Brno.

For the cultivation of bacteria, blood agar (Columbia agar) obtained from Bio-Rad spol. s.r.o. Praha was used.

2.2 Experimental methods

AATCC Method 100 was used for testing. Textile substrates (three samples of fabrics with different antibacterial finishes) of the size of 18 x 18 mm were placed into incubation containers. 0.1 ml of bacterial suspension (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) at a concentration of 105 CFU/ml was added to each sample. The containers were placed in the thermostat set to 37°C. They were withdrawn after set time intervals and 10 ml of physiological solution was added to each sample (i. e. the suspension was diluted to a concentration of 103 CFU/ml). The samples were vortexed for 10 minutes. After that, 1 ml of each sample was taken and inoculated on blood agar in a Petri dish. The results were assessed after twenty-four hours' incubation in the thermostat at 37°C.

Table 1 Tests on *Staphylococcus aureus* (ČSN EN ISO 20645)

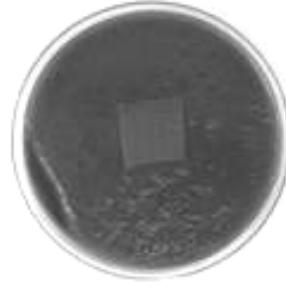
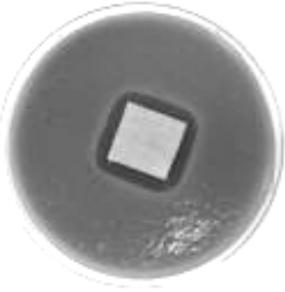
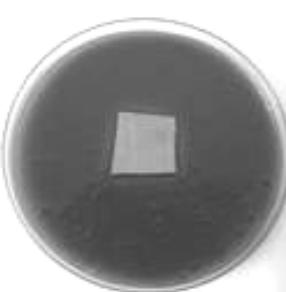
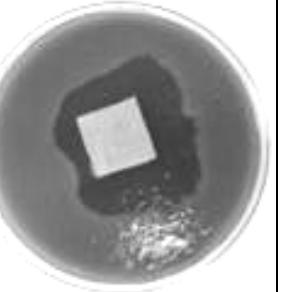
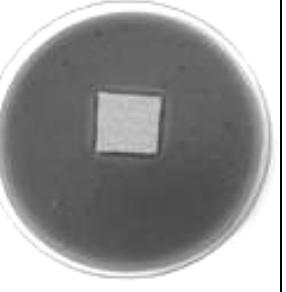
		
Sample No. 1 Inhibition zone 0 mm Insufficient antibacterial effect	Sample No. 2 Inhibition zone 8 mm High antibacterial effect	Sample No. 3 Inhibition zone 2 mm Good antibacterial effect

Table 2 Tests on *Escherichia coli* (ČSN EN ISO 20645)

		
Sample No. 1 Inhibition zone <1 mm Efficiency limit of the antibacterial effect	Sample No. 2 Inhibition zone 19 mm High antibacterial effect	Sample No. 3 Inhibition zone 3 mm Good antibacterial effect

Samples were withdrawn after the following time intervals:

1. Sample – withdrawn after 1 hour
2. Sample – withdrawn after 2 hours
3. Sample – withdrawn after 3 hours
4. Sample – withdrawn after 4 hours
5. Sample – withdrawn after 5 hours
6. Sample – withdrawn after 5,5 hours
7. Sample – withdrawn after 6 hours

Based on these intervals, the kinetics of both bacterial strains tested was estimated.

3 RESULTS AND DISCUSSION

The primary aim of this study was to estimate the decrease in bacterial colonies related to

time. Three textile samples with different antibacterial finishes were used for testing. Microbiological tests were performed on blood agar using two bacterial strains, *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. These bacterial strains are common microflora present in our surroundings. In case of skin damage, these pathogens are able to enter an organism through such a gate. If textiles (underwear, T-shirts, etc.) are finished with appropriate antibacterial agents, the finishes can vastly influence the number of bacteria, which are either inhibited (bacteriostatic effect) or killed (bactericidal effect) by the compounds immobilized on the surface of the textiles.

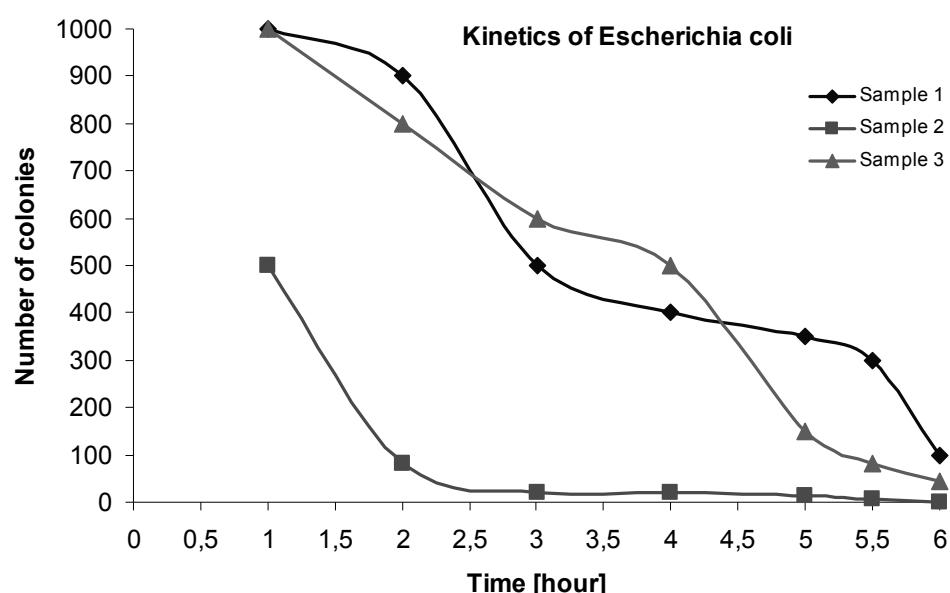
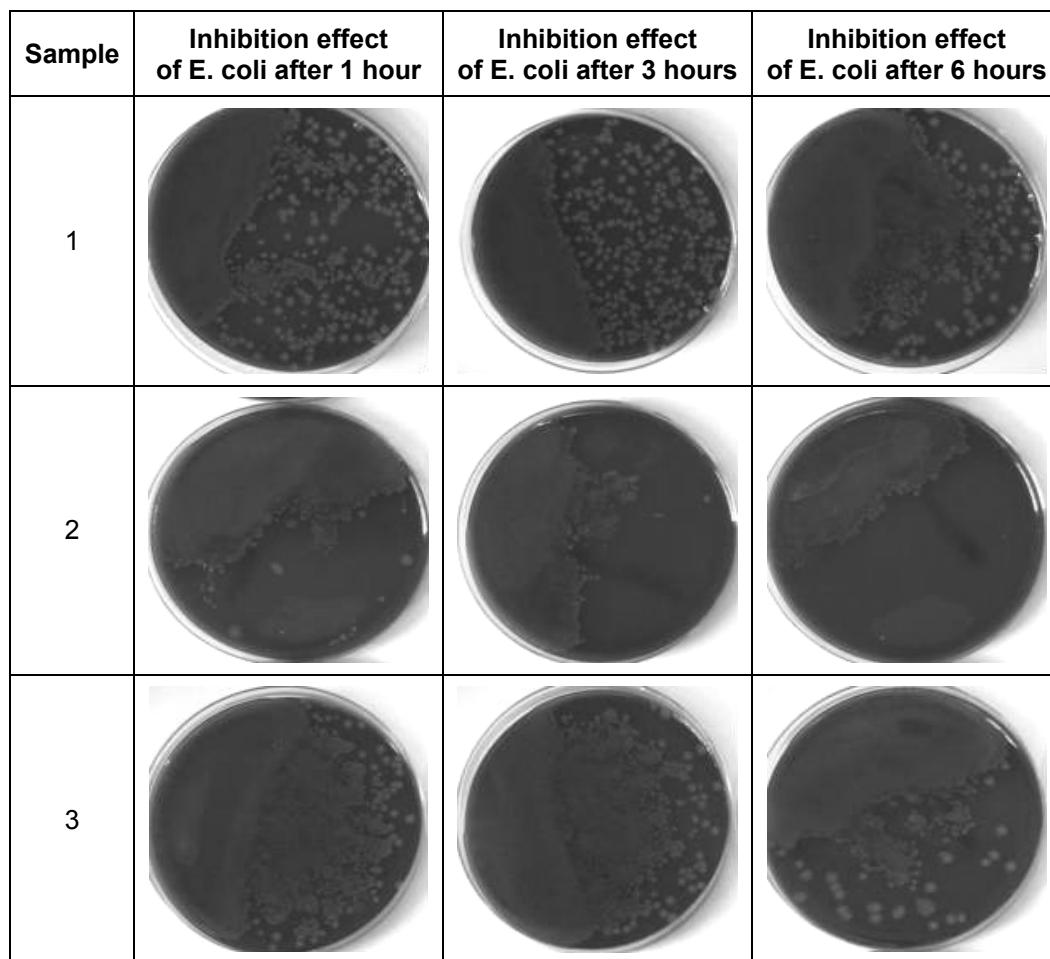
Table 3 Kinetic effect of *E. coli* (AATCC Method 100)**Figure 1** Decrease in colonies of *Escherichia coli* related to time when in contact with antibacterial modified textiles

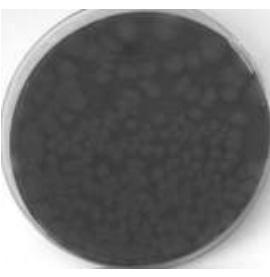
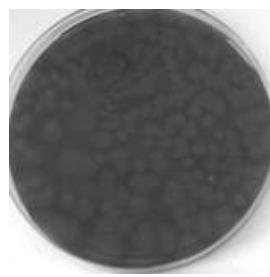
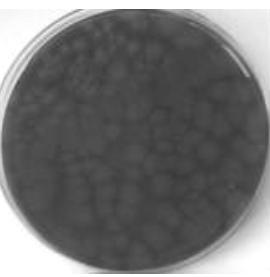
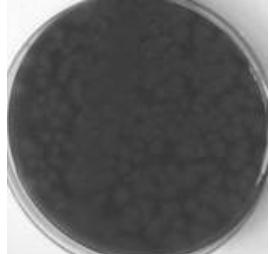
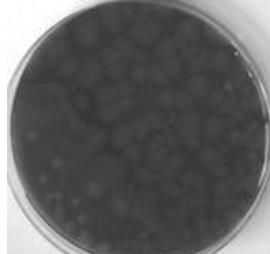
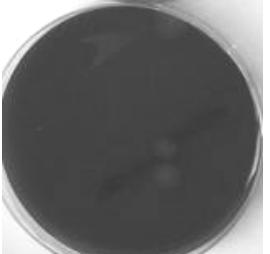
Table 4 Numbers of recovered bacterial colonies (selected time intervals) - Escherichia coli

Sample	1 hour	3 hours	6 hours
1	1000	500	100
2	500	20	1
3	1000	600	45

The best results were obtained for sample no. 2. A strong inhibition was achieved between the 1st and the 2nd hour of incubation. The number of recovered colonies after six hours' incubation equalled 1.

For sample No. 3, a significant inhibition was achieved later, i. e. between the 4th and the 5th hour of incubation. After the last withdrawal (after six hours' incubation), the number of colonies equalled 45. For sample No. 1, the inhibition appeared later in comparison to sample No. 3.

Table 5 Kinetic effect of St. aureus (AATCC Method 100)

Sample	Inhibition effect of St. aureus after 1 hour	Inhibition effect of St. aureus after 3 hours	Inhibition effect of St. aureus after 6 hours
1			
2			
3			

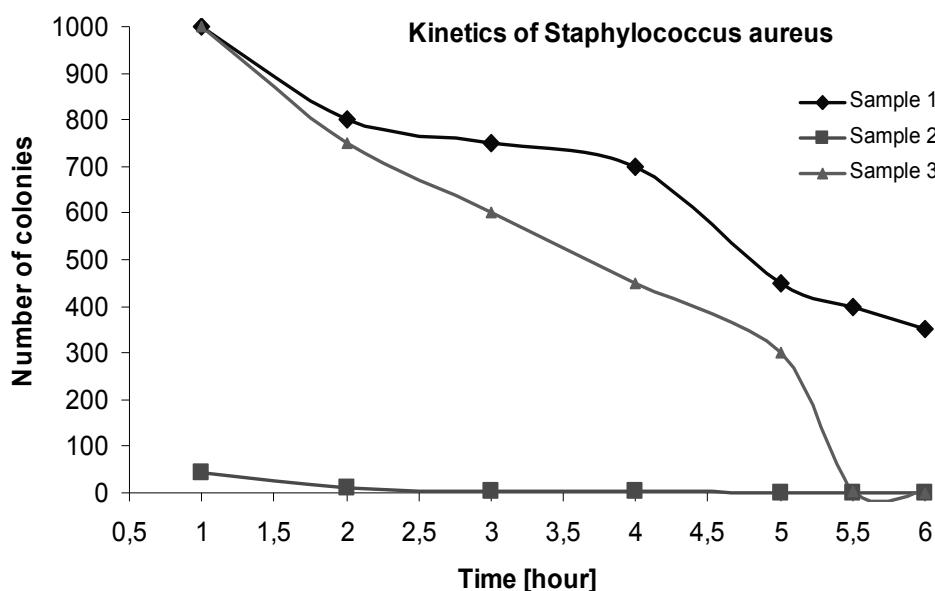


Figure 2 Decrease in colonies of *Staphylococcus aureus* related to time when in contact with antibacterial modified textiles

Table 6 Numbers of recovered bacterial colonies (selected time intervals) - *Staphylococcus aureus*

Sample	1 hour	3 hours	6 hours
1	1000	750	350
2	42	3	0
3	1000	600	0

The results of the kinetics of *Staphylococcus aureus* clearly showed that the highest inhibitory effect was achieved by sample No. 2. The inhibition started during the 1st hour of contact with the modified textile, the complete inhibition of bacterial growth being achieved after 5 hours.

For sample No. 3, the number of colonies plummeted between the 300th and the 330th minute. After the last withdrawal (after 360 minutes' incubation), the number of colonies equaled 0.

Although it is possible to detect some antibacterial effect for sample No. 1, it is insignificant in comparison to sample No. 2.

4 CONCLUSION

The results of the study unambiguously confirmed the differences among the antibacterial effect of the textiles tested (related to time the inoculum was in contact with the textiles). The inhibition of Gram-

positive bacterium *Staphylococcus aureus* started much sooner (during the first hour of incubation) than the inhibition of Gram-negative bacterium *Escherichia coli* (between the 1st and the 2nd hour of incubation).

The other two samples tested (i. e. sample No. 1 and sample No. 3) showed similar antibacterial effects. The Gram-positive, coccal bacterium *Staphylococcus aureus* was proved to be more susceptible to the antibacterial compound used for the surface modification.

Appropriate antibacterial modifications of textiles result in inhibition of bacterial multiplication (bacteria can be a source of an unpleasant odour, for example when decomposing sweat). According to various types of surface finishes, textiles may be resistant to yeasts or fungi, and longer durability, colour stability and higher quality of such materials can therefore be guaranteed.

For surface finishes, it is desirable to be abrasion resistant and permanent after repeated washing.

Acknowledgements: 1M0553 – Research centre TEXTIL II.

5 REFERENCES

1. Textilie v novém tisíciletí II; obrazová analýza v textile, sborník příspěvků – Vyd. Liberec : Technická univerzita v Liberci, 2004. Vysoce funkční vlákna, s. 8
2. Jayakumar J., Prabaharan M., Nair S.V., Tamura H.: Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications, Biotechnology Advances 28, 2010, 142-150
3. Alberts B., Bray D. et al.: Základy buněčné biologie – úvod do molekulární biologie buňky, Ústí n. Labem, Espero Publisching, 1998
4. Rong-Hua Yang, Ke-Min Wang, Dan Xiao, Xiao-Hai Yang, Li-De Zhang: A selective sensing membrane for the determination of tetracycline with heptakis (2,6-di-O-isobutyl) cyclodextrin as the substrate, Microchemical Journal 64, 2000, 213-220
5. Šlamborová I., Exnar P., Zajícová V.: Possibilities of immobilisation of selected bioactive compounds on nanofibres, Conference of Potential and Application of Nanotreatment of Medical Surfaces (PANMS), Hejnice - Liberec, Czech Republic, September 5-7, 2001, 42-44
6. AATCC Test method 100-1993 (2004), Antibacterial Finishes on Textile Materials, An American National Standars, AATCC Technical Manual/1995
7. AATCC Test Method 147-1993, Antibacterial Activity Assessment of textile Materials: Parallel Streak Method, An American National Standards, AATCC Technical Manual/1995
8. JISL 1902:1998 [E], Testing method for antibacterial of textiles, Japanese industrial standard, With ISO/ TC 38N182 (ICS 59.080.01)
9. Thuy Thi Thu Nguyen, Ok Hee Chung, Jun Seo Park: Carbohydrate Polymers 86, 2011, 1799-1806
10. ČSN EN ISO 20645 – (Plošné textilie – zjišťování antibakteriální aktivity – zkouška šíření agarovou destičkou)

KINETIKA ANTIBAKTERIÁLNÍHO ÚČINKU TESTOVANÁ NA UPRAVENÝCH TEXTILNÍCH SUBSTRÁTECH

Translation of the article

The kinetics of antibacterial effect tested on modified textile substrates

Studium kinetiky antibakteriálního účinku bylo uskutečněno na třech antibakteriálně upravených textilních substrátech. K pokusům byly použity dva standardní bakteriální kmeny *Staphylococcus aureus* (ATCC 1260) a *Escherichia coli* (ATCC 9637). Testování probíhalo podle mezinárodních testovacích norem AATCC Method 100 a AATCC Method 147. Výsledky studované kinetiky jsou v souladu s pilotními pokusy, které potvrdily různou účinnost antibakteriálních úprav vybraných vzorků.

NANOKOMPOZITY NA BÁZE VRSTEVNATÝCH SILIKÁTOV

J. Ryba, M. Krištofič a A. Ujhelyiová

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

1 ÚVOD

Konvenčné polymérne kompozity, ktoré sú založené na vystužovaní polymérnej matrice mikroskopickými časticami, si trvalo udržujú priemyselný význam. V súčasnosti však rastie záujem o využitie polymérnych materiálov vystužených časticami s nanorozmermi, ktoré dosahujú zlepšenie mechanických, termických, optických, fyzikálno-chemických vlastností a tiež zlepšenie vyfarbiteľnosti v porovnaní s čistým polymérom resp. jeho konvenčnými kompozitmi. Zlepšenie môže viesť napr. k nárastu hodnôt modulu pružnosti, pevnosti, tepelnej odolnosti, ale aj k zníženiu prieplustnosti plynov a pára a k zníženej horľavosti.

Zo všetkých potenciálnych nanokompozitných prekurzorov sú íly – vrstevnaté silikáty všeobecne najviac preskúmané, pretože východiskové materiály z ílu sú ľahko dostupné a ich chémia je všeobecne známejšia dlhší čas [1, 2].

Hlavnou prednosťou nanokompozitov je, že na dosiahnutie rovnakých vlastností stačí niekoľkonásobne menší hmotnostný prípadok nanoplniva v porovnaní s mikroplnívom. Mikroplnívá v tvare guličiek (elipsoidov) s veľkosťou častic 1–10 µm sa pridávajú v množstve až 70 %hm., zatiaľ čo nanoplnivá v tvare doštičiek alebo tyčinek v rozmedzí 0,001–0,1 µm sa pridávajú maximálne do 6 %hm. Zlepšenie vlastností nanokompozitov spôsobuje väčšia adhézia medzi matricou a vrstevnatým silikátom v porovnaní s konvenčným systémom obsahujúcim plnivo [3].

2 VRSTEVNATÉ SILIKÁTY

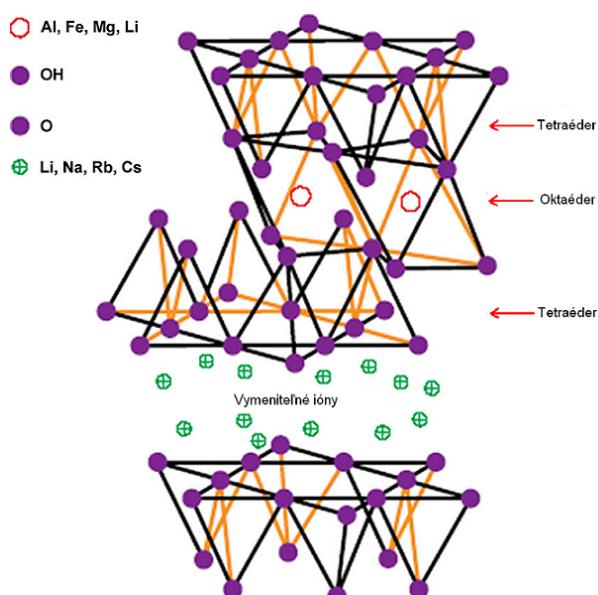
2.1 Štruktúra a charakteristika vrstevnatých silikátov

Vrstevnaté silikáty používané na prípravu nanokompozitov sú prírodné, alebo syntetické minerály pozostávajúce z veľmi tenkých vrstiev, ktoré sú zvyčajne vzájomne viazané proti-iónmi. Ich základnými stavebnými jednotkami sú tetraédre, v ktorých je atóm kremíka obklopený štyrmi atómami kyslíka a oktaédre, v ktorých je kov napr. hliník obklopený ôsmymi atómami kyslíka. Z tohto dôvodu sú v 1:1 vrstevnatých štruktúrach napr. kaolinit vrstvy tetraédrov spojené s vrstvami oktaédrov prostredníctvom zdieľania atómov kyslíka [4]. Na druhej strane kryštaličká mriežka 2:1 vrstevnatých silikátov (fylosilikátov) pozostáva z dvojrozmerných vrstiev, kde je centrálna vrstva tvorená oktaédrami s centrálnym atómom hliníka vrcholmi spojená s dvomi tetraédrami s centrálnymi atómami kremíka. Čiže kyslíkové ióny z oktaédrickej vrstvy patria taktiež do vrstvy tetraédrickej (Obr. 1).

Hrubka vrstvy je na úrovni 1 nm a dĺžka vrstvy sa môže pohybovať na úrovni od 300 Å po niekoľko µm v závislosti od častic silikátu, náleziska a metódy prípravy (spôsob mletia 0,1 -10 µm). Z tohto dôvodu sa hodnota pomeru dĺžky vrstiev ku ich hrúbke (aspect ratio) pohybuje rádovo na úrovni ~103 [5-8].

Základná 2:1 štruktúra s centrálnymi atómami kremíka (tetraéder) a hliníka (oktaéder) bez akejkoľvek substitúcie atómov sa nazýva pyrofylit. Nenapučiava vo vode a má len vonkajší povrch [9]. Keď je v štruktúre pyrofylitu v oktaédrickej vrstve kation Al^{3+} čiastočne nahradený katiónom

Mg^{2+} vzniká štruktúra montmorilonitu (MMT). V tomto prípade je nadmerný záporný náboj vyvážený Na^+ a Ca^{2+} iónmi, ktoré sú hydratované v medzivrstvovej rovine [10]. Vrstvy sú preto priťahované relatívne slabými silami a voda a iné polárne molekuly môžu vstupovať medzi ne, čo spôsobí nárast medzivrstvovej vzdialenosťi [11, 12].



Obr. 1 Štruktúra 2:1 fylosilikátov

Montmorillonit, hectorit a saponit sú najbežnejšie používané vrstevnaté silikáty. Chemické zloženie najvýznamnejších vrstevnatých fylosilikátov [50]:

Montmorillonit $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$

Hectorit $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$

Saponit $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

M – monovalentný kátion

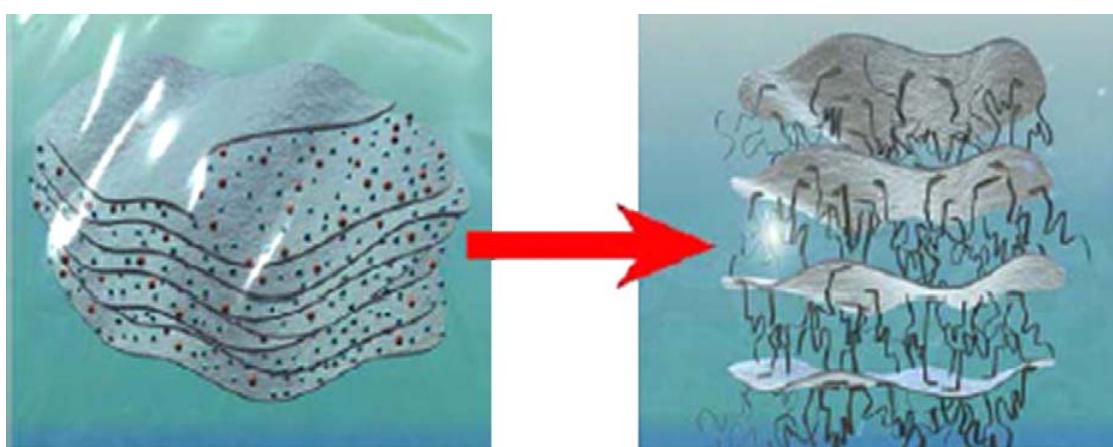
x – stupeň izomorfnej substitúcie (0,5 - 1,3)

2.2 Organická modifikácia vrstevnatých silikátov

Nemodifikované vrstevnaté silikáty sú miešateľné iba s hydrofilnými polymérmi, akými sú napr. polyetylénoxid a polyvinylalkohol. V snahe dosiahnuť ich miešateľnosť s inými polymérmi musíme dosiahnuť výmenu katiónov alkalických kovov s katiónmi organických povrchovo aktívnych látok (Obr. 2).

Toto sa dá dosiahnuť prostredníctvom iónovo-výmennej reakcie [14].

Najčastejšie používané sú alkylamóniové ióny, ale taktiež sa používajú aj alkylfosfóniové a alkylsulfóniové ióny [5, 10, 15]. Katióny alkalických kovov, ktoré nie sú súčasťou štruktúry jednotlivých vrstiev môžu byť jednoducho nahradené inými kladne nabitémi atómami, alebo molekulami a preto sa nazývajú vymeniteľnými katiónmi [16].



Obr. 2 Schematické znázornenie iónovo výmennej reakcie. Anorganické sodíkové katióny sú nahradené objemnejšími organickými katiónmi. Iónovo-výmenná reakcia má dva dôsledky: a) medzivrstvová vzdialenosť medzi jednotlivými vrstvami sa zväčší, čo umožní vniknutie polymérneho reťazca do tohto priestoru. b) dochádza k zmene povrchových vlastností jednotlivých vrstiev z hydrofilných na hydrofóbne [13]

Organické kationy znižujú povrchovú energiu silikátu a zlepšujú interakciu s polymérnom matricou [14, 17]. Dlhé organické reťazce týchto povrchovo aktívnych látok s kladným nábojom sú naviazané k povrchu záporne nabitych vrstiev silikátu, čoho dôsledkom je nárast vzdialenosť medzi galériami [18]. Nárast medzivrstvovej vzdialenosť potom umožní difundovať polymérom medzi jednotlivé vrstvy a prípadne ich od seba oddeliť [14, 19].

Povrchová modifikácia zvyšuje teda hodnotu základnej medzivrstvovej vzdialenosť a slúži ako kompatibilizátor medzi hydrofilným silikátom a hydrofóbnym polymérom [20].

Prebytok záporného náboja vrstevnatého silikátu a jeho iónovo-výmennej schopnosti je kvantifikovaný špecifickou vlastnosťou, ktorá sa nazýva *kationová výmenná kapacita* (CEC) udávaná v meq/g.

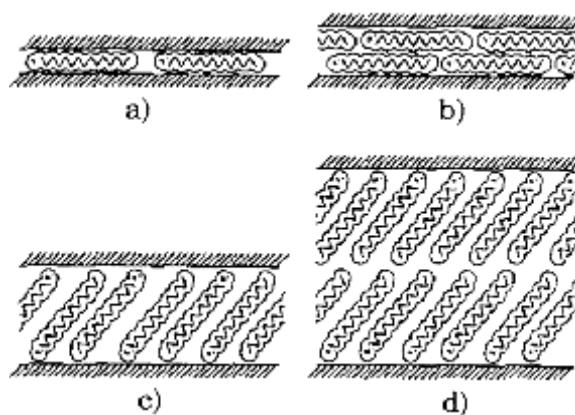
Táto vlastnosť je veľmi závislá na type izomorfnej substitúcie vo vrstvách tetraédrov a oktaédrov a z tohto dôvodu na nálezisku, kde íl vznikol. Tým je vysvetlené, prečo montmorilonity z rôznych nálezísk vykazujú rozdielne hodnoty CEC v rozsahu 0,9-1,2 meq/g [10, 14]. Na základe premenlivej hodnoty CEC sa pohybuje tiež hodnota obsahu povrchovo aktívnych látok v rozsahu 35-45 %hm. [21].

Vo všeobecnosti možno tvrdiť, že dlhší reťazec povrchovo aktívnej látky a vyššia hustota náboja ílu nútia k ďalšiemu nárastu medzivrstvovej vzdialenosť [22]. Wang a kol. pripravil organicky modifikované vrstevnaté silikáty (OMVS), kde ako modifikátory použil alkylamóniové reťazce rôznej dĺžky. Záverom prišiel k poznatku, že s nárastom dĺžky alkylamóniového reťazca dochádza k nárastu hodnoty medzivrstvovej vzdialenosť [23].

Medzivrstvová vzdialenosť závisí taktiež na spôsobe, akým sú alkyllové ióny organizované. V snahe opísť štruktúru medzivrstvového priestoru je nutné poznať mechanizmus, ako záporný náboj pochádzajúci zo silikátovej vrstvy viaže kladne nabité "hlavu" alkyllovej molekuly ku

svojmu povrchu a ponecháva zvyšok reťazca neviazaný [5, 15].

Podľa difrakcie γ -lúčov (XRD), organické reťazce môžu ležať buď paralelne k silikátovej vrstve, čím vytvárajú mono- alebo bi-vrstvy, alebo môžu byť usporiadane smerom od povrchu a potom vytvárajú mono- alebo bi-molekulovo naklonené „alkánové“ usporiadanie [24], (Obr. 3). Usporiadanie reťazcov závisí od hustoty stesnania reťazcov a ich dĺžky.

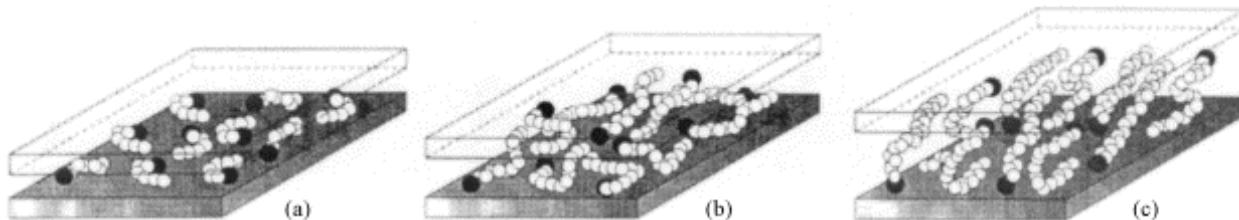


Obr. 3 Usporiadanie alkyllových reťazcov vo vrstevnatých silikátoch:

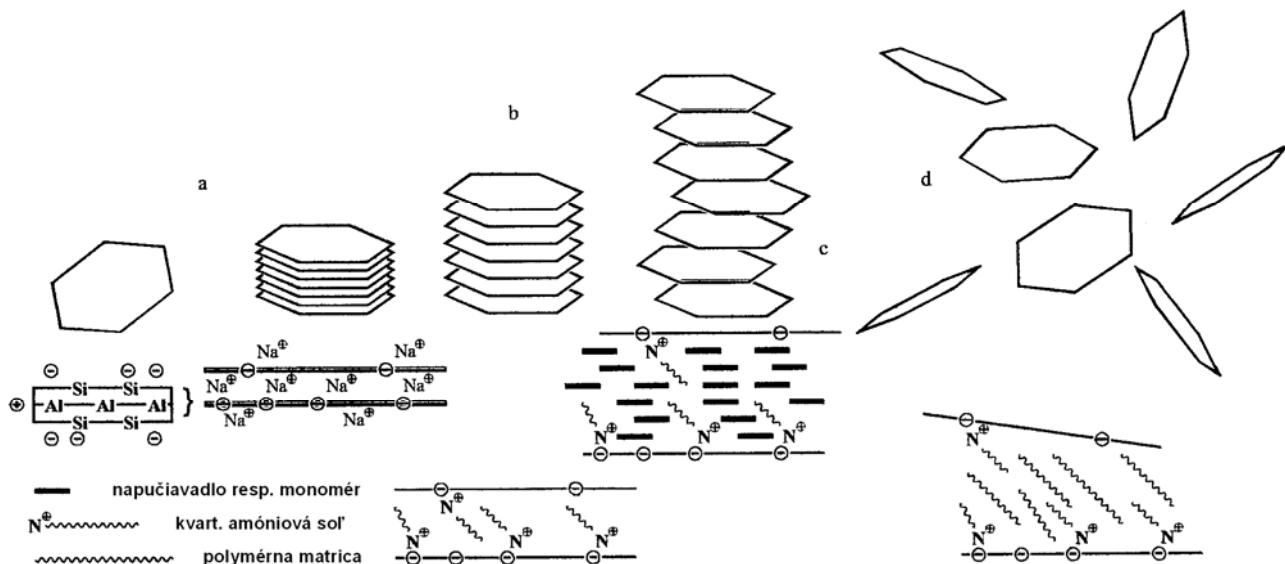
- a) horizontálna mono-vrstva
- b) horizontálna bi-vrstva
- c) alkánový typ mono-vrstvy
- d) alkánový typ bi-vrstvy

Realistickejší opis, ktorý je založený na FTIR experimentoch navrhli Vaia a kol. [25]. Zistili, že so znížením medzivrstvovej hustoty stesnania reťazcov, alebo ich dĺžky sa interkalované reťazce stávajú viac neusporiadanými. Neusporiadanosť reťazcov sa môže zvýšiť aj s rastom teploty. Keď sa voľný povrch molekuly nachádza v tomto stave, reťazce si uchovávajú orientačný poriadok podobný poriadku kvapalno-kryštalického stavu (Obr. 4).

Táto interpretácia sa potvrdila aj molekulovo dynamickými simuláciami, kde sa zistilo neusporiadane chovanie sa reťazcov vo vrstvách so štruktúrou podobnou kvapalnej štruktúre, ktorá so zvyšujúcou sa dĺžkou reťazcov môže viesť k viac usporiadanej štruktúre [26].

**Obr. 4** Modely usporiadania alkylových reťazcov:

- krátke alkylové reťazce: izolované molekuly, horizontálna mono-vrstva
- stredne dlhé reťazce: vnúroplošná neusporiadanosť a vzájomné prelnanie sa do podoby akoby bi-vrstiev
- dlhé reťazce: zvyšovanie medzivrstvového usporiadania, kvapalnokryštalický typ prostredia

**Obr. 5** Príprava exfoliovaného organomontmorillonitu z Na⁺ montmorillonitu

Chemickou modifikáciou MMT sa zaoberal Wolf. Jeho postup umožňuje prípravu exfoliovaného nanokompozitu v tavenine s vysokým stupňom dispergácie plniva aj v prípade použitia nepolárnej polymérnej matrice (napr. polypropylénu PP) a Na-MMT. V počiatočnom štádiu modifikácie (Obr. 5a, 5b) dochádza vplyvom pridania iónových modifikátorov k výmene Na⁺ iónov za ióny kvartérnych amóniových solí, čím sa dosiahne zväčšenie medzirovinnej vzdialenosťi približne na 20 Å. V ďalšom kroku sa proces interkalácie zintenzívni pridaním napučiavacieho činidla (Obr. 5c), čím dochádza k zníženiu vplyvu kohéznych síl medzi štruktúrnymi jednotkami

organomontmorillonitu. V poslednom štádiu (Obr. 5d) dochádza k úplnej eliminácii kohéznych síl a jednotlivé lamely sú rovnomerne rozdispergovane v celom objeme nepolárnej polymérnej matrice [27].

3 NANOKOMPOZITY A NANOPLNIVÁ

Nanokompozity sú triedou kompozitných materiálov, pri ktorých je aspoň jeden rozmer dispergovaných častíc polymérnej matice na úrovni nanometrov. Nanoplnevá teda možno rozdeliť na:

- a) vrstevnaté silikáty (íly) – jeden priestorový rozmer na úrovni nanometrov t.j. plnivo vo forme dostičiek s hrúbkou od jedného

- do niekoľkých nanometrov a dĺžkou od sto do tisíc nanometrov.
- nanorúrky alebo whiskery – dva priestorové rozmery sú na úrovni nanometrov a tretí je väčší, vytvára sa predĺžená štruktúra.
 - izodimenzionálne nanočasticie – všetky tri priestorové rozmery sú na úrovni nanometrov napr. guľovité kremičitanové časticie [5, 17].

Zo všetkých potenciálnych nanokompozitných plnív sú vrstevnaté silikáty všeobecne najviac preskúmanou skupinou, pretože východiskové materiály z ľalu sú ľahšie dostupné a ich interkalátová chémia je študovaná dlhší čas [28-30].

Vo všeobecnosti ľlovité materiály predstavujú hydratované amorfné, alebo rôzne kryštalické fylossilikáty a fyoaluminosilikáty s veľmi jemnozrnnými časticami (iba výnimočne $> 0,02$ mm). Práve tieto nepatrne rozmery jednotlivých kryštálov spolu s ich vrstevnatou štruktúrou dávajú ľlovitým materiálom rad unikátnych vlastností, ku ktorým patrí najmä schopnosť [5]:

- sorpcie a iónovej výmeny
- reakcie s organickými látkami
- viazanie vody.

3.1 Štruktúra nanokompozitov

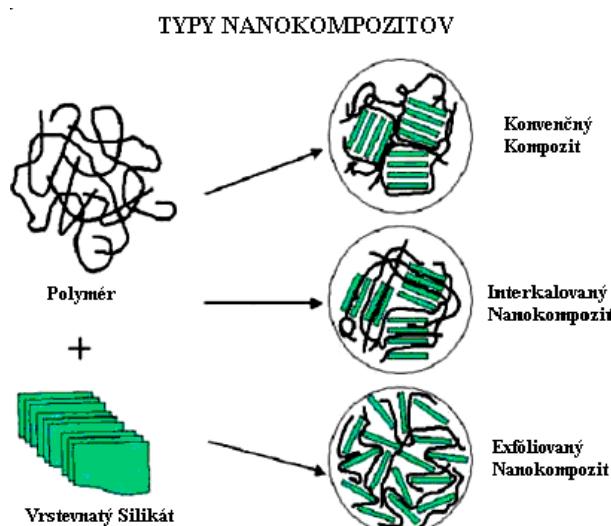
Štruktúra nanokompozitov závisí od povahy použitých komponentov (vrstevnatých kremičitanov, organických modifikátorov a polymérnej matice) a od postupov prípravy.

Vo všeobecnosti nanokompozity rozdeľujeme na (Obr. 6):

- flokulované
- interkalované
- exfoliované

Interkalované nanokompozity vznikajú, keď sa polymérne reťazce včleňujú do štruktúry plníva, výsledkom čoho je zväčšenie medzivrstvovej vzdialenosťi nanoaditív. Vloženie polymérnych reťazcov medzi vrstvy silikátu predstavuje vznik pravidelne kryštalicky usporiadaných oblastí v nanorozmeroch bez ohľadu na pomer polymér : vrstevnatý silikát [31].

Exfoliované nanokompozity vznikajú individuálnym rozdispergovaním nanoplniva v polymérnej matici, v ktorej priemerná vzdialenosť medzi oddelenými vrstvami závisí od množstva plníva. K exfoliacii dochádza len nad kritickou vzdialenosťou galérií. Exfoliácia silikátov je daná hlavne organofilnosťou a štruktúrou galérií nanoplniva. Napriek tomu sú vlastnosti kompozitov určené najmä medzifázovými interakciami medzi zložkami systému [32]. V závislosti od rozdielnych podmienok prípravy nanokompozitných polymérnych materiálov môže vzniknúť aj tretí typ nanokompozitov, tzv. *flokulované – vločkované nanokompozity*. Tie sú charakteristické flokuláciou – vločkovaním (zrážanie sa do vločiek) interkalovaných a poskladaných vrstiev do určitých rozmerov vplyvom interakcií hydroxylových skupín silikátových vrstiev [31].



Obr. 6 Typy polymérnych nanokompozitov

Ked' polymér nie je schopný penetrovať medzi vrstvy silikátu, získa sa kompozit, ktorého vlastnosti zodpovedajú konvenčným mikrokompozitom. V polymérnej matici sú rozptýlené celé tuhé časticie a hovoríme o použití vrstevnatého silikátu, ako bežného plníva (mikrokompozit) [12].

3.2 Príprava nanokompozitov

V súčasnosti sú známe štyri základné metódy prípravy nanokompozitov na báze polymér-vrstevnatý silikát [5, 6, 18, 33-35].

3.2.1 *Templátová syntéza (sól-gel technika)*

Pri tomto spôsobe je vrstevnatý silikát pripravený v polymérnej matrici za použitia vodného roztoku (gélu) obsahujúceho polymér a silikátové stavebné jednotky. Ako prekurzory silikátového sólu sa používajú hydroxid horečnatý a fluorid lítny. V priebehu procesu polymér napomáha procesu nukleácie a rastu anorganických kryštálov a stáva sa "uväzneným" vo vnútri vznikajúcich vrstiev. Aj keď má táto metóda potenciál v smere vzniku silikátových vrstiev jednostupňovým procesom bez prítomnosti alkylových iónov má aj vážne nedostatky. Prvým je, že syntéza vrstevnatých minerálov vyžaduje vysoké teploty, ktoré však rozkladajú polyméry. Výnimkou je syntéza minerálov na báze hektoritov, ktorá vyžaduje relatívne mierne podmienky. Ďalším problémom je tendencia agregácie vznikajúcich vrstiev. Vrstevnaté silikátové nanokompozity získané templátovou syntézou nemôžu konkurovať prírodným vrstevnatým silikátom z hľadiska ich tvorby. Priemerná dĺžka častíc synteticky pripravených silikátov je limitovaná a dosahuje približne jednu tretinu z dĺžky častíc prírodných vrstevnatých silikátov. Preto sa táto metóda prípravy využíva najmä pri syntéze dvojvrstvových nanokompozitov na báze hydroxidov [5, 15, 36].

3.2.2 *Interkalácia polyméru alebo predpolyméru z roztoku*

Vrstevnatý silikát je exfoliovaný (rozvrstvený) do jednoduchých vrstiev za použitia rozpúšťadla, v ktorom sa polymér alebo predpolymér rozpúšťa. Takto môžu byť ľahko rozdispergované vrstevnaté silikáty so slabými medzivrstvovými silami v požadovanom rozpúšťadle. Polymér sa potom adsorbuje do rozvrstvených rovín a po odparení rozpúšťadla (alebo jeho vyzrážaní) dôjde k opäťovnému zloženiu vrstiev

sendvičového polyméru a v najlepšom prípade k usporiadaniu viacvrstvovej štruktúry (Obr. 7). K takému typu patria tiež nanokompozity získané priamo emulznou polymerizáciou, pri príprave ktorých sú vrstevnaté silikáty dispergované vo vodnej fáze.

Proces exfoliácie sa môže rozdeliť podľa mechanizmu oddelovania vrstiev do troch podskupín, a to:

- exfoliácia – adsorpcia polymérov v roztoku: tento postup sa používa na prípravu interkalovaných nanokompozitov najmä s vodorozpustnými polymérami ako polyvinylalkohol (PVA), polyetylénoxid (PEO),
- exfoliácia – adsorpcia predpolymérov z roztoku: používa sa v prípade, ak sú polyméry netaviteľné a nerozpustné v organických rozpúšťadlach, napr. polyimidy,
- exfoliácia – adsorpcia pri emulznej polymerizácii: pre tento účel je vhodný Na-MMT, ktorý vo vode ľahko nelaminuje. Takto bol pripravený nanokompozit na báze polymetylmetakrylátu (PMMA) [41].

Hlavnou výhodou tejto metódy je možnosť pripraviť nanokompozit aj z polymérov s veľmi malou polaritou. Nevýhodou pre priemyselné využitie a ekológiu je však práve potreba veľkého množstva rozpúšťadla v priebehu prípravy nanokompozitu [5, 6].

3.2.3 *"In situ" interkaláčna polymerizácia*

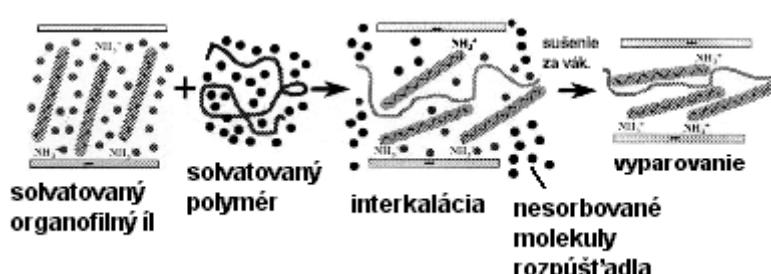
Táto metóda bola prvý krát použitá pri príprave nanokompozitu na báze kaprolaktám (KL). Modifikovaný vrstevnatý silikát je napučiavaný kvapalným monomérom. Monomér migruje do galérií vrstevnatého silikátu a môže sa uskutočniť polymerizácia medzi interkalovanými vrstvami (Obr. 8). Reakcia môže byť iniciovaná teplom, radiáciou, vhodným iniciátorom, alebo katalyzátorom fixovaným prostredníctvom iónovo-výmennej reakcie v medzivrstvovom priestore pred samotným napučaním v monomére. Polymerizácia viedie k tvorbe polymérov s dlhým retiazcom vo vnútri silikátových galérií. V závislosti na

vyváženosť podmienok polymerizácie sú vrstvy delaminované a materiál má neorganizovanú štruktúru [5, 6, 8].

3.2.4 Interkalácia tavením

Pri interkalácii tavením sa vrstevnatý silikát zmieša s polymérnomou matricou v tavenine. Za týchto podmienok, keď povrchy vrstiev sú dostatočne kompatibilné s vybratým polymérom, polymér môže migrovať do medzivrstvových medzier a tvoriť interkalovaný alebo exfoliovaný nanokompozit. Interkalácia taveniny medzi

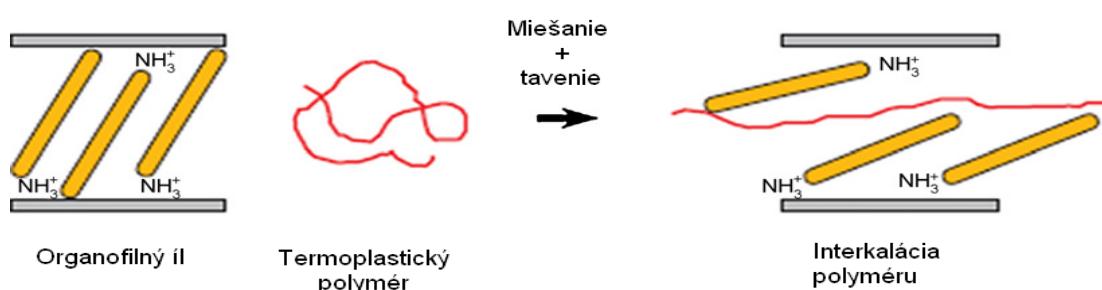
vrstvy modifikovaného silikátu je výsledkom termodynamických interakcií zložiek [42]. Je determinovaná súhrou entropických a entalpickej faktorov. Malé zvýšenie vzdialenosť medzi vrstvami silikátu neovplyvňuje významne zmenu celkovej entrópie a interkalácia je do veľkej miery výsledkom zmeny celkovej entalpie. Interkaláciou taveniny boli pripravené nanokompozity najmä na báze polyamidu (PA 6/MMT). Táto technika si nevyžaduje rozpúšťadlo (Obr. 9), [5, 6, 8].



Obr. 7 Interkalácia polyméru za prítomnosti rozpúšťadla



Obr. 8 In situ interkalačná polymerizácia. Molekuly polárnych monomérov difundujú medzi vrstvy



Obr. 9 Proces interkalácie tavením

3.3 Vlastnosti nanokompozitov

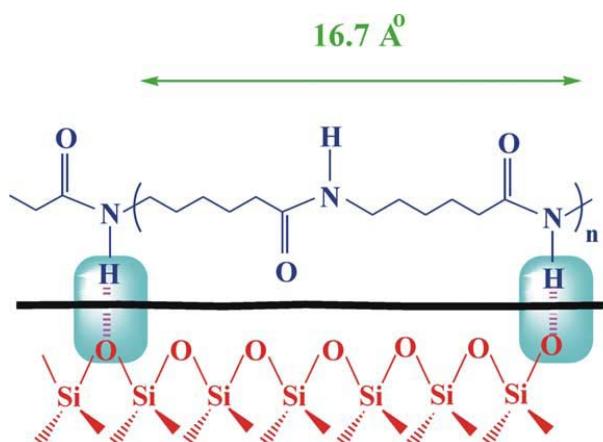
Nanokompozity pripravené z polymérov a vrstevnatých silikátov (prírodných, alebo modifikovaných) vykazujú zlepšenie niektorých materiálových vlastností v porovnaní s čistými polymérmi už pri obsahu 0,5 %hm. plniva. Zlepšenie zahŕňa vyššie moduly, zvýšenú pevnosť, tepelnú odolnosť, taktiež dochádza k zlepšeniu bariérových vlastností t.j. zníženiu prieplustnosti plynov a UV žiarenia. Miera zlepšenia mechanických vlastností polymérnych nanokompozitov závisí od typu polymérnej matice a plniva, koncentrácie plniva, chemickej modifikácie a technológie prípravy. Hlavným dôvodom zlepšenia vlastností nanokompozitov je lepšia medzifázová interakcia medzi matricou a vrstevnatým silikátom v porovnaní so systémami plnenými konvenčnými plnívmi (mikrokompozity) [17]. Obsah, pri ktorom dochádza k podstatnej zmene mechanických vlastností je pre každý druh vrstevnatého silikátu rôzny. Nad touto hranicou dochádza k výraznému poklesu mechanických vlastností.

3.3.1 Mechanické vlastnosti

Nárast hodnôt Youngovho modulu sa zaznamenal pri nanokompozitoch tvorených vrstevnatými silikátm už pri nízkom obsahu plniva. PA 6 nanokompozity pripravené metódou *in situ* interkalačnej polymerizácie spojenej s otvorením kruhu KL, vedú k vzniku exfoliovaných nanokompozitov. Hlavným dôvodom zvýšenia hodnôt Youngovho modulu bola silná interakcia medzi matricou a vrstevnatým silikátom prostredníctvom vzniknutých vodíkových mostíkov (Obr. 10) a taktiež priamo závisí od priemernej dĺžky dispergovaných častic [19, 37, 38].

Príďavok modifikovaných vrstevnatých silikátov do polymérnej matice zvyčajne taktiež zvyšuje pevnosť pri pretrhnutí v porovnaní s čistým polymérnym materiálom [39]. Je však nutné zdôrazniť, že vplyv tvorby nanokompozitu na pevnosť pri pretrhnutí nie je taký zrejmý, ako je to v prípade

Youngovho modulu, pretože bol pozorovaný aj pokles pevnosti vzniknutého nanokompozitu v porovnaní s čistým polymérom [40].



Obr. 10 Schematické znázornenie vzniku vodíkových mostíkov v PA 6/MMT nanokompozite

3.3.2 Termická stabilita

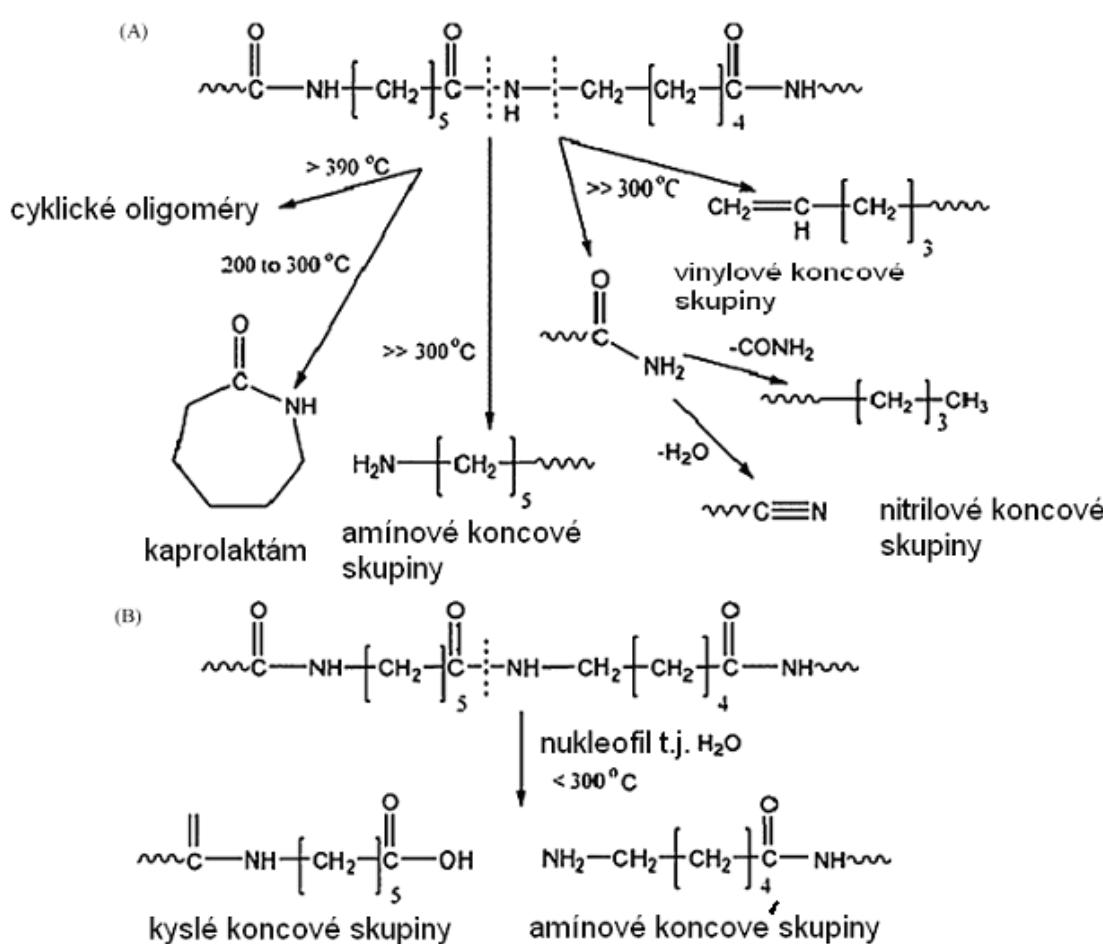
Je známe, že anorganické materiály sa vyznačujú dobrou tepelnou stabilitou, preto sa predpokladá, že zamiešaním anorganických zložiek do organických materiálov sa môže zvýšiť ich celková termická stabilita. Nárast termickej stability nanokompozitov sa prisudzuje vyšej termickej stabilite vrstevnatých silikátov a interakciám medzi časticami silikátov a polymérnom matricou [43].

Jednou z metód sledovania termickej stability polymérnych materiálov je termogravimetrická analýza (TGA). Pri TGA je pokles hmotnosti z dôvodu tvorby prchavých produktov pri degradácii za vysokej teploty sledovaný ako funkcia teploty (a/alebo času). Pri ohrevе v prítomnosti inertného plynu nastáva termická degradácia, ale kyslík alebo vzduch umožňujú termo-oxidačnu degradáciu [37, 44]. Vo všeobecnosti včlenenie silikátov do polymérnej matice zlepšuje izolačné vlastnosti a vytvára transportnú bariéru pre unikajúce produkty vznikajúce počas rozkladu [37, 44-46].

Pre nanokompozity na báze PA 6/OMVS bolo zistené, že začiatok teploty degradácie

sa zvýšil o 12°C pri 2,5 %hm. obsahu plniva v porovnaní s čistým PA 6, avšak s ďalším nárastom obsahu plniva v matrici sa už ďalej nezvyšoval. Taktiež Dabrowski a kol. [47] opísali vytvorenie "ochranej bariéry" počas termickej degradácie nanokompozitu PA 6/OMVS, ktorá spomaľuje difúziu vzniknutých prchavých produktov a tak spomaľuje rýchlosť degradácie. Avšak TGA experimenty iných autorov nepotvrdili významné zmeny v začiatku teplotty degradácie. Teploty degradácie pri 50 % úbytku hmotnosti sa pohybovali v rozsahu $471\text{-}476^{\circ}\text{C}$ čo je v rámci experimentálnej chyby zariadenia na TGA analýzu [48]. Davis a kol. [49] sledovali termickú stabilitu vstrekovaného PA 6 a nanokompozitov PA 6/OMVS pri 300°C . Zistili, že PA 6 nedegraduje pri spracovateľskej teplote i keď dochádza k značnému poklesu mólowej

hmotnosti v nanokompozite pri tých istých podmienkach. Degradácia je závislá od obsahu vody v nanokompozite, ktorá môže spôsobovať hydrolytické štiepenie polymérneho reťazca. Mechanizmus termickej degradácie PA 6 navrhli Levchik a kol. a je uvedený na Obr. 11 [50]. Ďalší autori zistili nižšiu termickú stabilitu nanokompozitov PA 6/OMVS v porovnaní s čistým PA 6. Tieto zistenia pripísali degradačnému účinku modifikácie vrstevnatého silikátu alkylovými reťazcami [51]. Na vysvetlenie uvedených javov sa dajú použiť rôzne mechanizmy. Dá sa tvrdiť, že v prvých fázach termického rozkladu uložené silikátové vrstvy kumulujú teplo a správajú sa ako zdroj tepla a zrýchľujú proces rozkladu v spolupráci s teplom z vonkajšieho zdroja [37].



Obr. 11 Hlavné produkty degradácie PA 6: A) bez nukleofílného činidla B) s nukleofílnym činidlom

Taktiež možno tvrdiť, že alkyllové reťazce vplyvom tepla podliehajú rozkladu Hoffmanovými eliminačnými reakciami a produkty tohto rozkladu katalyzujú degradáciu polymérnej matice.

Z týchto poznatkov sa dá konštatovať, že OMVS majú v termickej stabilité nanokompozitov dve protichodné funkcie [52]:

1) vytvorenie bariérového efektu – zlepšuje termickú stabilitu

katalytický vplyv na degradáciu polymérnej matice – zhoršuje termickú stabilitu.

4 ZÁVER

Aj keď sú nanokompozitné materiály na báze polymér-vrstevnatých silikátov známe už relatívne dlhú dobu, zviditeľnila ich najmä správa výskumnej skupiny spoločnosti Toyota (zlepšené vlastnosti nanokompozitov na báze PA6) a taktiež pozorovania Gianelliho a kol. (jednoduchá príprava miešaním taveniny polyméru s vrstevnatým silikátom). Iné spôsoby prípravy zahrňujú interkaláciu polyméru, alebo predpolyméru z roztoku, in situ interkalačnú polymerizáciu a templátovú syntézu. Vo väčšine prípadov však musia byť vrstevnaté silikáty najskôr modifikované organickými povrchovo aktívnymi látkami (tieto musia byť schopné iónovej výmeny) aby boli miešateľné s rôznymi polymérnymi matricami. To, či nanokompozit vznikne alebo nie, resp. či príde ku interkalácii alebo exfoliacii závisí od rôznych faktorov. Týmito sú: typ polyméru, typ vrstevnatého silikátu, typ použitej organickej povrchovo aktívnej látky a v neposlednom rade spôsob a podmienky prípravy nanokompozitného materiálu. Nanokompozitné materiály, hlavne s exfoliovanými časticami vykazujú značné zlepšenie pevnostných charakteristík, na druhej strane však dochádza ku zhoršeniu napr. predĺženia a húževnatosti. Avšak napriek niektorým protichodným výsledkom v pozorovaných vlastnostiach možno konštatovať, že nanokompozitné materiály sú novou triedou materiálov ktorá si zaslúži našu pozornosť aj v budúcnosti.

Podakovanie: Táto práca vznikla s podporou agentúry VEGA, grant 1/0444/09 a APVV, grant VMSP-P-0007-09

5 LITERATÚRA

1. Theng B. K. G.: *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*, Wiley, New York, 1974
2. Ogawa M.; Kuroda K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70, 1997, 2593
3. Suprakas S.; Okansto M.: *Progress in Polymer Science* 28, 2003, 1539-1641
4. Miranda-Trevino J.C., Coles C.A.: Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH, *Appl Clay Sci* 23, 2003, 133–1399
5. Alexandre M., Dubois P.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, *Mater Sci Eng R* 28, 2000, 1–63
6. Beyer G.: *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers*, *Plast Addit Compound* 4(10), 2002, 22–7
7. McNally T., Murphy W.R., Lew C.Y., Turner R.J., Brennan G.P.: *Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt compounding*, *Polymer* 44, 2003, 2761–72
8. Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanaroj A., Varadan P.: *Rheology of polypropylene/clayhybridmaterials*, *Macromolecules* 34, 2001, 1864–72
9. Dixon J.B.: *Roles of clays in soils*, *Appl Clay Sci* 5, 1991, 489–503
10. Manias E., Touny A., Wu L., Strawhecker K., Lu B., Chung T.C.: *Polypropylene/ montmorillonite nanocomposites. Review of the synthetic routes and materials properties*, *Chem Mater* 13, 2001, 3516–3523
11. Chin I-J., Thurn-Albrecht T., Kim H-C., Russell T.P., Wang J.: *On exfoliation of montmorillonite in epoxy*, *Polymer* 42, 2001, 5947–52
12. Oriakhi C.O., Farr I.V., Lerner M.M.: *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45, 194
13. Fischer H.: *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*, *Mater Sci Eng C* 23, 2003, 763–772
14. Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A.: *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure*, *Polymer* 42, 2001, 1303–1310
15. Zanetti M., Lomakin S., Camino G.: *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Macromol Mater Eng* 279, 2000, 1–9
16. Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W-P., Vaia R., Hunter D., et al.: *Thermal characterization of organically modified montmorillonite*, *Thermochimica Acta* 367/368, 2001, 339–1350
17. Giannelis E.P.: *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Adv Mater* 8, 1996, 29–35
18. Kim C-M., Lee D-H., Hoffmann B., Kressler J., Stoppelmann G.: *Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites*, *Polymer* 42, 2001, 1095–1100

19. Zerda A.S., Lesser A.J.: Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior, *J Polym Sci Polym Phys* 39, 2001, 1137–1146
20. Liu T.X., Liu Z.H., Ma K.X., Shen L., Zeng K.Y., He C.B.: Composites Science and Technology 63, 2003, 331–337
21. Yu Z.Z., Yang M., Zhang Q., Zhao C., Mai Y.W.: Dispersion and distribution of organically modified montmorillonite in nylon-66 matrix, *J Polym Sci Polym Phys* 41, 2003, 1234–1243
22. LeBaron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J.: Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl Clay Sci* 15, 1999, 11–29
23. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi C.M., Chung I.J.: Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer* 42, 2001, 9819–9826
24. Limin Liu, Zongneng Qi, Xiaoguang Zhu: Studies of nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 1999, 1133
25. Vaia R.A., Teukolsky R.K., Giannelis E.P.: *Chem. Mater.* 6, 1994, 1017
26. Hackett E., Manias E., Giannelis E.P.: *J. Chem. Phys.* 108, 1998, 7410–7415
27. Wolf D., Fuchs A., Wagenknecht V., Kretzschmar B., Jehnichen D., Häussler L.: Nanocomposite of polyolefin clay hybrids, in: Proceedings of the Eurofiller 1999, Lyon-Villeurbanne, 6–9 Sept. 1999
28. Theng B.K.G.: The Chemistry of Clay-Organic Reactions, Wiley, New York., 1974
29. Ogawa M., Kuroda K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70, 1997, 2593
30. Gorrasi G., Tortora M., Vittoria V., Galli G., Chiellini E.: Transport and mechanical properties of blends of poly(ϵ -caprolactone) and a modified montmorillonite poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite, *J Polym Sci Polym Phys* 40, 2002, 1118–1124
31. Sinhu R.S.; Okamoto M.: Progress in Polymer Science 28 (11), 2003, 1539–1641
32. Zhang S.; Hoocks R.: Progress in Polymer Science 28, 2003, 1517
33. Fornes T.D., Yoon P.J., Keskkula H., Paul D.R.: Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer* 42, 2001, 9929–9940
34. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., et al.: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer* 42, 2001, 9513–9522
35. Kim S.W., Jo W.H., Lee M.S., Ko M.B., Jho J.Y.: Preparation of clay-dispersed poly(styrene-co-acrylonitrile) nanocomposites using poly(ϵ -caprolactone) as a compatibilizer, *Polymer* 42, 2001, 9837–9842
36. Lagaly G.: Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral polymer nanocomposites, *Appl Clay Sci* 15, 1999, 1–9
37. Ray S.S., Okamoto M.: Polymer-layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing, *Prog Polym Sci* 28, 2003, 1539–1641
38. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O.: One-pot synthesis of nylon 6–clay hybrid, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 31, 1993, 1755–1758
39. Shelley J.S., Mather P.T., DeVries K.L.: Reinforcement and environmental degradation of nylon 6/clay nanocomposites, *Polymer* 42, 2002, 5849–5858
40. Pavlidou S., Papaspyrides C.D.: A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog Polym Sci* 33, 2008, 1119–1198
41. Krištofič M., Ujhelyiová A.: Vláknotvorné polyamidy, kopolyamidy a ich zmesi, *Zborník príspevov*, 51. zjazd chemických spoločností, Nitra, 1999
42. Krištofič M., Marcinčin A., Prchal V., Ujhelyiová A., Legéň J., Pašková E.: Modification of PA 6 by copolyamides, *Vlákná a textil* 4(1), 1994, 201–205
43. Petrovic X.S., Javni L., Waddong A., Banhegyi G.J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 2000, 133
44. Ray S.S., Bousima M.: Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world, *Prog Mater Sci* 50, 2005, 962–1079
45. Becker O., Varley R.J., Simon G.P.: Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites, *Eur Polym J* 40, 2004, 187–195
46. Zhu J., Uhl F.M., Morgan A.B., Wilkie C.A.: Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability, *Chem Mater* 13, 2001, 4649–4654
47. Dabrowski F., Bourbigot S., Delobel R., LeBras M.: Kinetic modeling of the thermal degradation of polyamide 6 nanocomposite, *Eur Polym J* 36, 2000, 273–284
48. Jang B.N., Wilkie C.A.: The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer* 46, 2005, 3264–3274
49. Davis R.D., Gilman J.W., VanderHart D.L.: Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier, *Polym Degrad Stabil* 79, 2003, 111–121
50. Pandey J.K., Reddy K.R., Kumar A.P., Singh R.P.: An overview of the degradability of polymer nanocomposites, *Polym Degrad Stabil* 88, 2005, 234–250
51. Cho J.W., Paul D.R.: Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer* 42, 2001, 1083–1094
52. Zhao C., Qin H., Gong F., Feng M., Zhang S., Yang M.: Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites, *Polym Degrad Stabil* 87, 2005, 183–189