

VLAKNA TEXTIL



Ročník 21.
December
2014

ISSN1335-0617

Indexed in:

Chemical
Abstracts,

World Textile
Abstracts

EMDASE

Elsevier
Biobase

Elsevier
GeoAbstracts

VÚTCH



CHEMITEX



Fibres and Textiles (4) 2014

Vlákna a textil (4) 2014

December 2014

Content	Obsah
TEXTILE TECHNOLOGIES	TEXTILNÉ TECHNOLOGIE
3 <i>L. Balogová, B. Babušiak and M. Gála</i> Possibilities of application of electroconductive fabrics to prepare smart clothing designed for ECG monitoring	3 <i>L. Balogová, B. Babušiak a M. Gála</i> Možnosti využitia elektricky vodivých textílií na prípravu inteligentných odevov určených na monitorovanie EKG
10 <i>P. Deanko and J. Šesták</i> Hydrophilic nanofinish of textile materials	10 <i>P. Deanko a J. Šesták</i> Hydrofilná nanoúprava textilných materiálov
18 <i>A. Džupaj, J. Šesták and L. Demčišáková</i> Antimicrobial nanosol and its application on textiles	18 <i>A. Džupaj, J. Šesták a L. Demčišáková</i> Antimikrobiálny nanosól a jeho aplikácia na textílie
30 <i>R. Hudec, M. Benco, S. Matuska, P. Kamencay and M. Zachariasova</i> Approach to electro-conductive parameters of blended Ag/PA textile yarns for intelligent textile structures	30 <i>R. Hudec, M. Benco, S. Matuska, P. Kamencay a M. Zachariasova</i> Výskum elektro-vodivých parametrov zmesných Ag/PA textilných priadzí pre inteligentné textílie
39 <i>R. Nemčoková and P. Komárková</i> Experimental measurement of liquid moisture transmission through textiles	39 <i>R. Nemčoková a P. Komárková</i> Experimentálné meranie transportu kapalnej vlhkosti textilným materiálom

MOŽNOSTI VYUŽITIA ELEKTRICKY VODIVÝCH TEXTÍLIÍ NA PRÍPRAVU INTELIGENTNÝCH ODEVOV URČENÝCH NA MONITOROVANIE EKG

Ľudmila Balogová¹, Branko Babušiak² a Michal Gála²

¹VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovenská republika

²Katedra teoretickej elektrotechniky a biomedicínskeho inžinierstva, Elektrotechnická fakulta, Žilinská univerzita, Žilina, Slovenská republika

balogova@vutch.sk, branko.babusiak@fel.uniza.sk, michal.gala@fel.uniza.sk

Abstrakt: Pokračujúci a neustále napredujúci multidisciplinárny výskum v oblasti textilných vlákien, špeciálnych priadzí, elektricky vodivých textílií, biomedicínskych textilných senzorov, bezdrôtovej a mobilnej komunikácie spojenej s telemedicínou, dnes smeruje najmä k vývoju progresívnych inteligentných biomedicínskych odevov. Mobilné monitorovanie fyziologických funkcií človeka pomocou inteligentných odevov umožňuje snímať, zaznamenávať, spracovávať a prenášať namerané biologické signály, ako sú napr. aktivita svalstva (dýchanie), aktivita srdca (EKG), aktivita nervového systému (EEG), telesná teplota a ďalšie impulzy.

Príspevok je zameraný na využitie elektricky vodivých textílií - pletenín, z ktorých boli pripravené textilné senzory a aktívne, kapacitne viazané elektródy určené na monitorovanie a snímanie fyziologických signálov človeka (EKG). Prezentované budú aj výsledky merania elektrokardiografického signálu človeka pomocou aktívnych, kapacitne viazaných elektród bez priameho kontaktu s pokožkou človeka.

Kľúčové slová: elektrovodivé vlákna, elektrovodivé zmesné priadze, textilné senzory, elektrický odpor, biopotenciály, elektrokardiografický signál

1 ÚVOD

Funkcionalizácia textílií sa v poslednom desaťročí dostala do popredia veľkého záujmu výskumných pracovníkov a viedla k rozvoju špeciálnych elektrovodivých textilných materiálov, najmä pre oblasť zdravotníckych aplikácií, ktoré sú predmetom riešenia mnohých výskumných projektov [1]. Problematika inteligentných textílií pre medicínu a zdravotnú starostlivosť patrí medzi jednu s najdynamickejšie sa rozvíjajúcich multidisciplinárnych oblastí. Pokrok dosiahnutý v oblasti polymérov, textilných materiálov, mikroelektroniky, biosenzorov a mobilnej komunikácie viedol ku zvýšenému záujmu o bezdrôtové monitorovanie biopotenciálov (biologických signálov) človeka, medzi ktoré patrí aj elektrokardiogram (EKG) [2]. Elektrokardiografia je dôležitou a najpoužívanejšou diagnostickou metódou na odhalenie srdcových ochorení. Tradičné

meranie EKG využíva kovové Ag-AgCl elektródy, ktoré sú v priamom kontakte s pokožkou. Na zníženie prechodového odporu na rozhraní elektróda - koža sa používa elektrovodivý gél. Pri dlhodobom monitorovaní EKG dochádza k vysychaniu gélu a tým aj k zmene prechodového odporu na rozhraní elektróda - koža, čo sa prejaví zmenou kvality snímaného signálu. Navyše môže pri takomto meraní dochádzať k alergickej reakcii kože na materiál elektródy. Uvedené nedostatky odstraňuje meranie EKG bez priameho kontaktu s kožou, ktoré využíva elektródy s kapacitnou väzbou. Tento typ merania je vhodný pre dlhodobé monitorovanie EKG najmä v domácom prostredí a preto môže zastávať dôležitú úlohu v Home-Care aplikáciách [3].

Progresívnym riešením tohto problému je integrácia elektricky vodivých textilných elektród, vyrobených z vodivých vlákien resp. zmesných elektricky vodivých priadzí, do odevu. Rôzne metódy výroby poskytujú viacero možností prípravy vhodných

elektrovodivých textilných štruktúr. Dôležité však je, aby sa zachovala zodpovedajúca vodivosť a štruktúra textílie [4]. Meranie biologických signálov prostredníctvom elektricky vodivých textílií vo forme textilných senzorov použitých v inteligentných odevoch má množstvo výhod, medzi ktoré patrí voľnosť pohybu monitorovaného subjektu, zvýšený komfort pri monitorovaní fyziologických funkcií, absencia drôtov, spájajúcich elektronické obvody senzorov so zdrojmi energie a pod. [5].

Tento príspevok sa zameriava na overenie funkčnosti elektricky vodivých textílií integrovaných do konštrukcie aktívnych, kapacitne viazaných EKG elektród z hľadiska snímania EKG biopotenciálu človeka v reálnom čase. Cieľom príspevku je prezentovať výsledky výskumu zameraného na možnosti monitorovania srdcovej frekvencie (EKG), založené na využití aktívnej, kapacitne viazanej elektródy, ktorej snímaciu časť tvorí elektricky vodivá textília. Funkčnosť modelových vzoriek vyvinutých aktívnych, kapacitne viazaných elektród bola overená kontrolným meraním na reálnom subjekte. Jedná sa o efektívne a moderné riešenie pre inteligentné odevy vo forme textilného rozhrania, umožňujúceho integráciu senzorov, napájacích a komunikačných prvkov, ako aj zberných dátových jednotiek za účelom vytvorenia komplexného systému monitorovania fyziologických funkcií človeka.

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti sú uvedené základné informácie o materiáloch použitých na prípravu elektricky vodivých textílií, príprave aktívnej, kapacitne viazanej textilnej elektródy a metodológii použitej pri vyhodnocovaní nameraného EKG signálu.

2.1 Materiály

Elektricky vodivé textílie

Funkčným prvkom elektricky vodivých textílií sú elektrovodivé vlákna, ktorých elektrická vodivosť sa líši v závislosti od ich materiálového zloženia. Na prípravu

elektrovodivých zmesných priadzí bol použitý vysokokvalitný multifilamentový elektricky vodivý polyamidový textilný hodváb povrstvený striebrom.

Elektrovodivé priadze na báze zmesi elektricky vodivého vlákna a štandardných nevodivých vlákien boli pripravené technológiou zosúkovania na multifunkčnom zosúkovacom zariadení DirecTwist 2B. V rámci experimentálnych prác boli pripravené dvojzložkové elektricky vodivé zmesné priadze metódou jednoduchého a dvojitého ovíjania typu „Cabling“ a typu „Diamant“ s rôznym počtom vodivých vlákien vo svojej konštrukcii. Na priadzach boli vyhodnotené elektrovodivé vlastnosti s cieľom stanoviť ich optimálne funkčné parametre. Výsledky ukázali, že štruktúra zmesných priadzí významne ovplyvňuje ich elektrovodivé vlastnosti a so stúpajúcim počtom vodivých vlákien dochádza k poklesu elektrického odporu. Spomedzi testovaných priadzí najlepšie elektrovodivé vlastnosti vykazovala priadza typu Diamant, ktorej elektrický odpor bol na úrovni 129 Ohm/m priadze s počtom 10 vodivých vlákien v konštrukcii [6]. Na základe dosiahnutého elektrického odporu bola táto priadza vyšpecifikovaná pre ďalšie experimentálne práce. Takto pripravené dvojzložkové elektrovodivé priadze získavajú elektrické vlastnosti bez straty textilného charakteru a bez obmedzenia ich ďalšej spracovateľnosti klasickými technologickými postupmi, ako napr. pletením.

Elektrovodivá priadza bola úspešne spracovaná do konštrukcie hladkej jednolícnej záťažnej hadicovej pleteniny pripravenej na okrúhlom pletacom stroji. Výsledná elektricky vodivá pletenina mala homogénne vlastnosti, bez akýchkoľvek nerovnomerných miest alebo častí.

Elektricky vodivé textilné senzory

V rámci experimentálnych prác, za účelom prípravy textilných senzorov, boli z pripravenej pleteniny nastrihané štvorce s rozmermi 5x5 cm, ktoré boli obšité elektricky vodivou šijacou niťou. Funkčnosť vyvinutých senzorov bola overovaná meraním elektrického odporu v kludovom stave. Základným kritériom bolo dosiahnutie čo

najnižšieho dĺžkového elektrického odporu ($< 1 \Omega$) v každom smere na ploche 3×3 cm. Elektrický odpor pripravených textilných senzorov bol dosiahnutý na úrovni približne $0,57 \Omega$ a to v každom smere plochy 3×3 cm. Výsledky ukázali, že vyvinuté elektrovodivé priadze môžu účinne zlepšiť elektrovodivé vlastnosti pletenín a textilných senzorov bez negatívneho ovplyvnenia ich ďalšej spracovateľnosti. Takto pripravený textilný senzor bol použitý v konštrukcii aktívnych, kapacitne viazaných textilných EKG elektród.

2.2 Príprava aktívnej, kapacitne viazanej elektródy a jej aplikácia do odevu

Pri priebežnom monitorovaní zdravotného stavu človeka je nutné dlhodobé meranie fyziologických signálov. Preto textilné elektródy určené na monitorovanie zdravotného stavu boli navrhnuté tak, aby boli čo najmenšie a aby boli čo najmenej ovplyvňované rušivými vplyvmi, ku ktorým dochádza napr. v dôsledku pohybu. Návrh konštrukcie aktívnej, kapacitne viazanej elektródy bol navrhnutý a inšpirovaný [7] a pozostáva zo štyroch vrstiev. Prvú vrstvu tvorí elektricky vodivý textilný senzor, ktorý je citlivou časťou elektródy a zabezpečuje snímanie a vedenie signálu do zbernej jednotky. Druhú vrstvu tvorí nevodivá textília, ktoré funguje ako izolácia. V strede vrstvenej štruktúry sa nachádza mikroelektronika, ktorá tvorí tretiu vrstvu elektródy. Všetky elektronické prvky sú na pružnej doske, umožňujúcej jednoduché zakomponovanie mikroelektroniky do aktívnej elektródy. Aktívne elektródy sú tvorené nízkošumovým operačným zosilňovačom v zapojení napäťového sledovača. Úlohou takéhoto zapojenia je transformovať vysokú vstupnú impedanciu medzi povrchom elektródy a kožou na malú výstupnú impedanciu. Fyzicky je aktívna elektróda tvorená doskou plošných spojov (PCB) s operačným zosilňovačom a textilnou vrstvou. Pripojenie aktívnej snímacej plochy na vstup zosilňovača je realizované pomocou elektrovodivej priadze. Štvrtá vrstva je opäť nevodivá a funguje ako izolácia, ktorá ju chráni pred rušivými vplyvmi.

Elektróda, ktorá bola vyvinutá v rámci popisovaných výskumných prác, transformuje signály s vysokou vstupnou impedanciou na signály s nízkou impedanciou a bola určená na meranie EKG signálu bez elektrovodivého gélu alebo lepidiel, vyvolávajúcich podráždenie pokožky v mieste uloženia elektródy.

Na prípravu prvého prototypu tzv. „inteligentného odevu“ boli použité dve aktívne, kapacitne viazané EKG elektródy. Elektródy boli našité na rubnú stranu zadného dielu nevodivého elastického trička z bavlny, ktoré obopína hrudník monitorovaného človeka. Elektródy sú tak v priamom kontakte s pokožkou človeka bez obmedzenia komfortu nosenia odevu. Elektródy boli umiestnené zhruba 7 cm pod lopatkou monitorovanej osoby vo vzdialenosti cca 7 cm od seba (Obr. 1).



Obr. 1 Umiestnenie aktívnych textilných elektród na prvom prototypu inteligentného trička

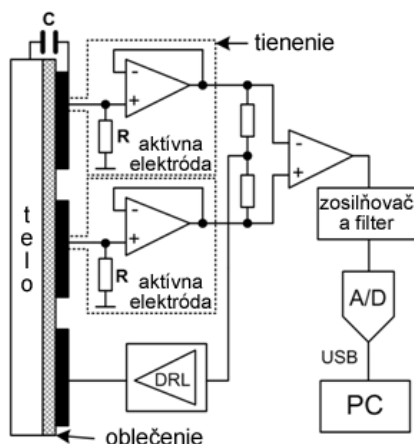
Pripojenie kapacitnej elektródy k jednotke zberu dát bol realizovaný pomocou medených drôtikov. Komunikáciu medzi monitorovacou osobou a monitorovacou stanicou zabezpečuje USB rozhranie, ktoré prenáša nasnímané dáta v reálnom čase do počítača.

2.3 Metodológia

Elektrické prejavy v organizme sú založené na elektrických vlastnostiach svalového a nervového tkaniva. Princípom elektrokardiografie (EKG) je snímanie elektrickej aktivity srdca v podobe elektrokardiogramu (záznam časovej zmeny elektrického potenciálu, spôsobeného

aktivitou srdca, vo forme EKG kriviek). Aktívne elektródy slúžia ako senzory detegujúce elektrické signály vytvárané tkanivom srdca [8].

Na Obr. 2 je bloková schéma elektrokardiografu bez priameho kontaktu s pokožkou človeka.



Obr. 2 Blokový diagram kapacitného merania EKG

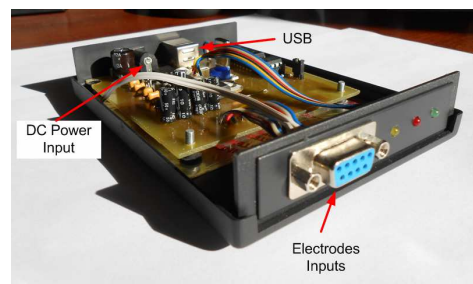
Aktívna plocha elektródy predstavuje jednu platňu doskového kondenzátora, druhá platňa je tvorená povrchom pokožky. Kapacita takto vytvoreného kondenzátora závisí od troch faktorov – plochy platní S , vzdialenosti platní d a druhu izolačného materiálu medzi platňami, ktorý je daný svojou permitivitou ε . Podľa publikovaných článkov [7, 9] bola zvolená plocha aktívnej elektródy o veľkosti 5x5 cm. Pre základný výpočet sa ako dielektrický materiál použilo bavlnené oblečenie s hrúbkou 0.5 mm. Podľa [10] bola stanovená relatívna permitivita bavlny $\varepsilon_r = 5.34$. Kapacitu kondenzátora vypočítame pomocou rovnice:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} = 151 \text{ pF} \quad (1)$$

Statický náboj na kondenzátore alebo na oblečení sa vybíja pomocou rezistora s vysokou hodnotou odporu [3]. Kombinácia kondenzátora s rezistorom vytvára hornopriepustný RC filter. Hodnota medznej frekvencie filtra sa odvíja od zvolenej hodnoty odporu R . Pre hodnotu odporu $R = 2 \text{ G}\Omega$ vypočítame medznú frekvenciu filtra:

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} = 0.53 \text{ Hz} \quad (2)$$

Uvedená medzná frekvencia filtra umožní potlačiť veľmi nízke frekvencie, ktoré zodpovedajú napr. pokojnému dýchaniu. Kvôli potlačeniu šumu z okolitého prostredia je elektronika aktívnej elektródy tienená kovovým krytom a signály sú k diferenčnému zosilňovaču vedené tienenými káblami. Napriek týmto opatreniam je signál naďalej silne zašumený vplyvom elektrickej rozvodnej siete (50 Hz). Diferenčný zosilňovač je veľmi efektívny pri potláčaní súhlasnej zložky napätia (šumu) na oboch svojich vstupoch. Kvôli výraznej asymetrii vstupných signálov nedochádza k očakávanému potlačeniu šumu pomocou diferenčného zosilňovača. Asymetria signálov je spôsobená rozdielnymi lokálnymi parametrami (napr. hrúbka oblečenia, prítlak elektródy, ...) v mieste umiestnenia aktívnych elektród. Obvod je preto doplnený aktívnym potlačením šumu elektrickej siete pomocou takzvaného Driven Right Leg (DRL) obvodu. Pri konvenčnom kontaktnom meraní EKG sa DRL elektróda umiestňuje na pravú nohu. Pri „bezkontaktnom“ meraní EKG je možné použiť kapacitnú obdobu DRL elektródy ako bolo opísané v [7]. Signál na výstupe diferenčného zosilňovača je ďalej zosilnený a filtrovaný. Takto upravený signál je privedený na vstup AD prevodníka s rozlíšením 12-bit. Digitalizovaný signál je prenášaný do PC cez USB rozhranie. Komunikačnú s PC riadi 8-bit mikrokontrolér AT89LP2052 od firmy Atmel. Prototyp pre „bezkontaktné“ snímanie EKG je zobrazený na Obr. 3.



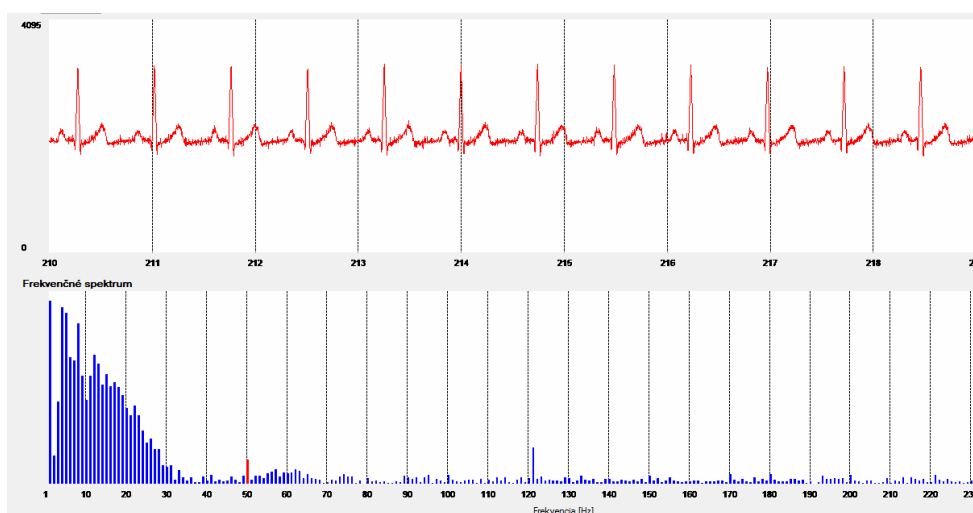
Obr. 3 Prototyp zariadenia pre meranie EKG bez priameho kontaktu s kožou

Elektrokardiogram bol nasnímaný prostredníctvom vodivých textilných elektród. Namierané údaje boli prenesené v reálnom čase do centrálnej jednotky, kde bola vykonaná ich analýza.

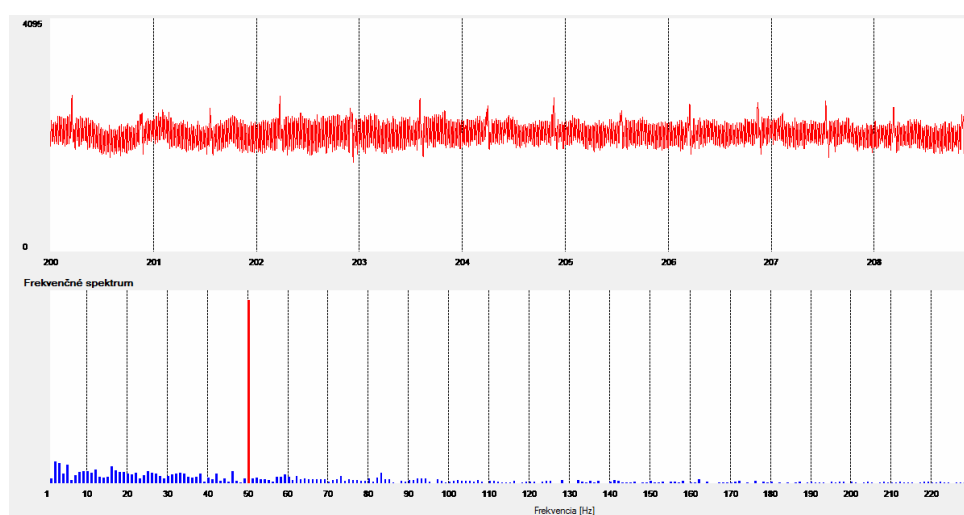
3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Funkčnosť aktívnych, kapacitne viazaných elektród bola overená niekoľkými skúšobnými

meraniami pomocou simulátora pacienta, ako aj meraním na reálnej osobe. Merania boli realizované v sediacej polohe monitorovanej osoby. EKG signál nasnímaný pripojením simulátora pacienta na aktívne textilné elektródy a signál nasnímaný z reálnej osoby pomocou aktívnych textilných elektród je uvedený na Obr. 4 a 5.



Obr. 4 Signál (horný graf, os X predstavuje čas v sekundách, os Y amplitúda v kvantizačných úrovniach) nasnímaný pripojením simulátora pacienta na aktívne textilné elektródy spolu s frekvenčným spektrom (dolný graf, os X predstavuje frekvenciu v hertzoch, os Y amplitúda bez rozmeru)



Obr. 5 Signál (horný graf, os X predstavuje čas v sekundách, os Y amplitúda v kvantizačných úrovniach) nasnímaný z reálnej osoby pomocou aktívnych textilných elektród spolu s frekvenčným spektrom (dolný graf, os X predstavuje frekvenciu v hertzoch, os Y amplitúda bez rozmeru), na ktorom je vidno výrazný sieťový šum (červená spektrálna čiara)

EKG signál nasnímaný z reálnej osoby bol značne znehodnotený sieťovým šumom ako je to viditeľné na Obr. 5. Pre odstránenie tohto nežiaduceho artefaktu bude nutné v budúcnosti použiť softvérový filter, t.j. pásmovú zádrž na frekvenciu 50 Hz. Na základe uvedených výsledkov je možné konštatovať, že vyvinutý textilný senzor a aktívna kapacitne viazaná elektróda je schopná detegovať EKG signál a navrhnutý odevný systém tak vytvára funkčný systém snímania EKG signálu človeka na suchom rozhraní bez nutnosti použitia gélu.

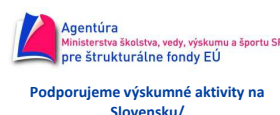
4 ZÁVER

Snímanie biopotenciálov pomocou aktívnych, kapacitne viazaných elektród pripravených z elektricky vodivých textílií je progresívnym riešením merania EKG signálu bez priameho kontaktu s pokožkou človeka. Metóda bezkontaktného merania EKG signálu človeka je alternatívou tradičných Ag/AgCl elektród, pripevňovaných na telo za mokra pomocou gélu.

Dôkazom tohto tvrdenia sú výsledky uvedené v tomto príspevku, ktoré dokazujú, že vyvinuté aktívne, kapacitne viazané elektródy pripravené z elektricky vodivých textílií sú plne funkčné a dostatočne citlivé na to, aby boli schopné snímať EKG signál človeka. Nakoľko nasnímané signály sú znehodnotené sieťovým šumom, v ďalšom kroku bude potrebné odstrániť tento šum pomocou softvérového filtra pri samotnom spracovaní signálu. Odstránenie sieťového šumu je preto úloha, ktorá sa bude riešiť v nasledujúcom období, tak aby bolo možné zobrazovací softvér používať online. Výsledky meraní sú veľmi povzbudivé a stali sa východiskom pre ďalšie výskumné a experimentálne práce. Ďalšie práce budú preto zamerané na zdokonaľovanie jeho konštrukcie a parametrov aktívnych elektród, ako aj na optimalizáciu prenosu signálov. Po vyriešení problémov a šumov, vznikajúcich predovšetkým v dôsledku pohybu, vyvinuté textilné elektródy môžu byť použité v inteligentných odevoch určených na

krátkodobé aj dlhodobé monitorovanie EKG signálu človeka.

PodĎakovanie: Tento príspevok vznikol v rámci riešenia projektu „Výskum technológií a výrobkov pre Inteligentné a TECHnické TEXTílie (VY-INTECH-TEX)“, kód ITMS: 26220220134, za finančnej podpory Európskeho fondu regionálneho rozvoja (ERDF) a Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR na základe zmluvy č. 137/2010/2.2/OPVaV.



5 LITERATÚRA

1. Panhuis M., Wu J., Ashraf S.A., Wallace G.G.: Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes, *Synthetic Metals* 157, 2007, pp. 358-362
2. Alzaidi A.; Linfeng Zhang; Bajwa H.: Smart textiles based wireless ECG system. *Systems, Applications and Technology Conference (LISAT), 2012 IEEE Long Island, Farmingdale, 4-5 May 2012*, pp. 1-5
3. Tae-Ho Kang, Merritt C., Karaguzel B., Wilson J., Franzon P., Pourdeyhimi B.; Grant E., Nagle, T.: Sensors on Textile Substrates for Home-Based Healthcare Monitoring, *Distributed Diagnosis and Home Healthcare, 1st Transdisciplinary Conference on Distributed Diagnosis and Home Healthcare, 2006. D2H2. April 2-4, 2006*, pp.5,7,
4. Comert A., Honkala M., Puurtinen M., Perhonen M.: The Suitability of Silver Yarn Electrodes for Mobile EKG Monitoring, *14th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics, NBC 2008, 16-20 June 2008, Riga, Latvia, IFMBE Proceedings, Vol. 20, 2008, XX, p. 647*
5. Development of Textile Based Sensor for Measuring Bio-Signal, Tobruk Refinery, 18 May 2012: www.tobrukrefinery.org/development-of-textile-based
6. Balogová L., Šesták J., Remeková V., Džupaj A., Gála M., Babušiak B.: Štúdium vplyvu štruktúry špeciálnych typov zmesných priadzí na ich elektrovodivé vlastnosti, *Vlákná a textil* (4), ročník 19, 2012, pp. 27-34
7. Yong Gyu Lim; Gih Sung Chung; Kwang-Suk Park: Capacitive driven-right-leg grounding in Indirect-contact ECG measurement, *Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2010 Annual International Conference of the IEEE, Aug. 31 2010-Sept. 4 2010*, pp. 1250-1253
8. Baum O.V.; Voloshin V.I.; Popov L.A.: Biophysical models of the heart electrical activity, *Biofizika*, 2006, November - December, Vol. 51, No. 6, pp. 1069-1086

9. Yong Gyu Lim; Ko Keun Kim; Kwang-Suk Park: ECG Recording on a Bed During Sleep Without Direct Skin-Contact, IEEE Transactions on Biomedical Engineering, Vol.54, No.4, April 2007, pp.718-725
10. Koviljka A. Asanovic, Tatjana A. Mihajlidi, Svetlana V. Milosavljevic, Dragana D. Cerovic, Jablan R. Dojcilovic: Investigation of the electrical behavior of some textile materials, Journal of Electrostatics, Volume 65, Issue 3, March 2007, pp. 162-167, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elstat.2006.07.008>
11. Aleksandrowicz S. Leonhardt: Wireless and Non-contact ECG Measurement System – the “Aachen SmartChair, Acta Polytechnica, Vol. 47, No. 4, 2007, pp. 5-8

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF ELECTROCONDUCTIVE FABRICS TO PREPARE SMART CLOTHING DESIGNED FOR ECG MONITORING

Translation of the article

Možnosti využitia elektricky vodivých textílií na prípravu inteligentných odevov určených na monitorovanie EKG

On-going and continuously progressing multidisciplinary research in the field of textile fibres, special yarns, biomedical textile sensors, wireless and mobile communication, relating to telemedicine, is directed mainly to development of progressive smart biomedical clothing today. Mobile monitoring of human physiological functions using smart clothing enables to sense, record, process and transmit the measured biological signals such as muscle activity (breathing), heart activity (ECG), activity of neural system (EEG), body temperature and other impulses.

The paper focuses on application of special electroconductive textiles - knitted fabrics, from which textile sensors and active capacitive electrodes designed for monitoring and sensing of human physiological signals (ECG) were prepared. Results of measurement of human electrocardiosignal using active capacitive electrodes without direct contact with human skin will be presented as well.

HYDROFILNÁ NANOÚPRAVA TEXTILNÝCH MATERIÁLOV

Peter Deanko a Jozef Šesták

VÚTCH - CHEMITEX, spol. s r. o., Rybníky 954, 011 68 Žilina, Slovenská republika
vutch@vutch.sk, jozef.sestak@vutch.sk

Abstrakt: V článku je prezentovaná aplikácia sól – gél postupu pre hydrofilné nanoúpravy plošných textílií. Uvedený je postup prípravy nanosólového zošľachťovacieho roztoku, vrátane použitých prekursorov, podmienky jeho aplikácie a tvorby modifikovaného povrchu textílie pre hydrofilnú funkčnú úpravu. Pre vyhodnotenie dosiahnutých fyzikálno-mechanických vlastností hydrofilne upravených textílií sú použité štandardné i modifikované skúšobné metódy. Ďalej sú v článku uvedené výsledky hodnotenia zmeny hydrofilných vlastností na upravených PES, PAD a PP textíliách a vzájomné porovnanie účinnosti úpravy. Posúdený je vplyv predúpravy textílií nízkoteplotnou plazmou na dosiahnutú zmenu hydrofilných vlastností textílií. V závere sú diskutované pozitívne aj negatívne zmeny úžitkových a funkčných vlastností upravených textílií.

Kľúčové slová: sól – gél, hydrofilná úprava, textil, nízkoteplotná plazma.

1 ÚVOD

Sól - gél technika úpravy plošných textílií je založená na princípe premeny sólu SiO_2 (s nízkou koncentráciou) odparením rozpúšťadla (lieh, nopolárne rozpúšťadlá a pod) na gél, ktorý zabráni jeho migrácii na povrch. Následnou časťou zošľachťovacieho procesu je premena sólu na xerogél (vysušený gél) s požadovanými vlastnosťami, ktorý zlepšuje kvalitatívne parametre textílie. Lieh alebo iné používané organické rozpúšťadlá sú horľaviny a v textilnej praxi, za bežných prevádzkových podmienok, sú nepoužiteľné. Výskumné práce boli ďalej orientované na aditíváciu nanosólov s možnosťou riedenia pracovných roztokov vodou bez zmeny vlastností sólov. Určitou nevýhodou aplikácie sól – gél úprav je zmena ohmatu upravovanej textílie pôsobením anorganického xerogélu.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

Zlepšenie hydrofilných vlastností textílií je možné dosiahnuť štrukturalizovaním uzatvoreného povrchu syntetických vlákien prostredníctvom vrstvy častíc SiO_2 , ich následným vplyvom sa zväčší povrch vlákna, po ktorom sa transportuje voda. Nové technologické postupy úpravy vyžadujú ekologický prístup ku všetkým zložkám tvorby

nového úpravárenského prípravku. Pre prípravu prostriedku na hydrofilnú úpravu boli vybraté prekursory organosilánov, ktoré obsahujú dostatok funkčných skupín pre zvýšenie polaritu nánosov a súčasne vytvárajú štruktúrovaný povrch vlákna.

Počas vzniku sólov a gélov prebieha v rámci hydrolýzy a kondenzácie niekoľko paralelných reakcií:

- reakcie medzi východiskovými látkami,
- reakcie medzi východiskovými látkami a produktmi prvej hydrolýzy
- vzájomné interakcie produktov s dodatočnými úpravárenskými modifikátormi
- interakcie všetkých zúčastnených zložiek vrátane prostriedkov na ukončenie hydrolýzy.

Deje prebiehajúce v takýchto systémoch spĺňajú všetky požiadavky na ich zaradenie do skupiny chaotických dejov [1, 2]. Rýchlosť hydrolýzy pre jednotlivé prekursory je rôzna. Podľa úrovne pH prostredia rýchlosť hydrolýzy v kyslom prostredí stúpa s jej klesajúcou hodnotou. Hydrolýzu prekursorov v kyslom prostredí je doporučené riadiť prídavkom zriedenej kyseliny vo vodno-alkoholickom prostredí. Rýchlosť reakcie je potom nižšia a nevznikajú veľké častice [3].

Na základe uvedených poznatkov, v rámci našich experimentov, bolo zvolené mierne kyslé prostredie. Na riedenie prekursorov

v nevodnom prostredí sme použili izopropanol. Ďalej sme sa riadili odporúčaniami, podľa ktorých sa pri nesprávnej príprave kohydrolyzáty vytvárajú príliš veľké častice sólu. Pri následnej úprave textilného vlákna vytvoria na jeho povrchu ostrovčeky siloxánov, ktoré sú od seba významne vzdialené a súčasne sú vytvárané neupravené plochy na povrchu vlákna [4,5]. Ideálne rozmery pre plošné rozmiestnenie častíc sólu sú nasledovné:

- vzdialenosť 20 - 100 nm
- výška nad povrchom do 40 nm.

Pri takomto zoskupení dochádza k relatívne dobrému transportu polárnych kvapalín po povrchu.

2.1 Predúprava textilných materiálov

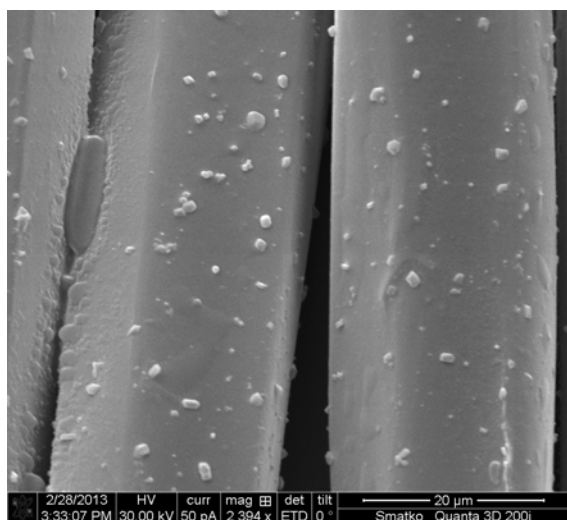
Pri aplikácii hydrofilných nanosólov na hydrofóbny povrch textilného vlákna dochádza v niektorých prípadoch k tvorbe tzv. ostrovčekov s vysokou koncentráciou sólu a súčasne vznikajú na povrchu vlákna miesta bez povrstvenia sólom. Takéto usporiadanie skresľuje dosiahnuté výsledky hydrofilnej účinnosti. Predúprava textilného

povrchu má zabezpečiť rovnomernú aplikáciu hydrofilného prostriedkov po celom povrchu. Jednou z vhodných metód je predúprava s aplikáciou nízкотеплотného plazmového výboja (DSCBD).

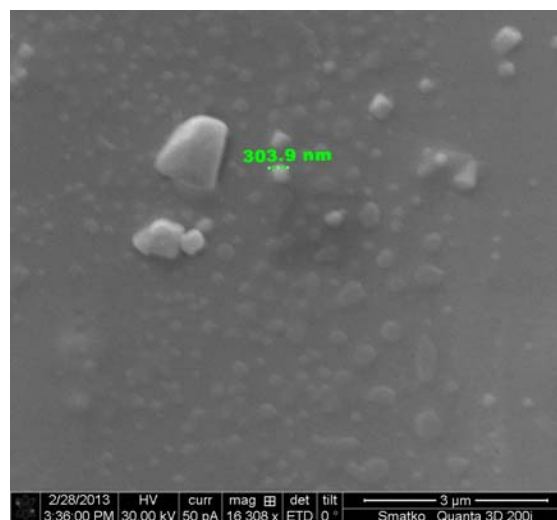
Plazma je vysoko reaktívne prostredie pozostávajúce z elektrónov, radikálov, kladne a záporne nabitých iónov, excitovaných atómov a molekúl a elektromagnetického žiarenia. Plazma sa môže využívať na aktiváciu povrchu, ktorá vedie k zabudovaniu dvoch typov reaktívnych miest a to radikálov a funkčných skupín, ktorých zloženie závisí od použitého plynu.

Pri funkcionalizácii povrchu zohráva dôležitú úlohu výber plynu, ktorý primárne determinuje, ktorý proces bude dominantný. Chemicky aktívna plazma vzniká pri použití plynov, napr. O₂, CO₂, vzduch, N₂ a iné. Prostredníctvom aktivácie textilného povrchu plazmou je možné ukotviť na polymérne povrchy vlákien funkčné skupiny podľa konkrétnych požiadaviek [5].

Predúpravu povrchu PES textílie pôsobením difúznej plazmy je možné vykonávať na zariadení znázornenom na Obr. 3 a 4.



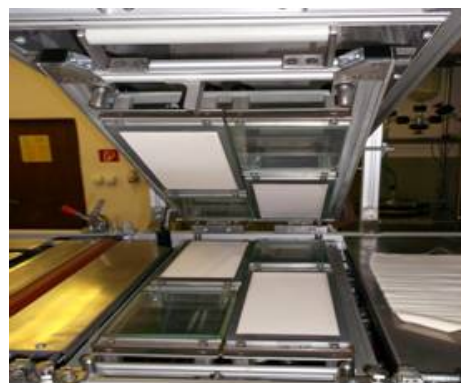
Obr.1 Povrch vlákien upravených sólom s nevhodne riadenou hydrolyzou



Obr. 2 Rovnomerne upravený povrch vlákien s použitím nanosólu



Obr. 3 Celkový pohľad na plazmovacie zariadenie



Obr. 4 Detailný pohľad na plazmovacie elektródy

2.2 Metódy hodnotenia hydrofilných vlastností

Pre hodnotenie hydrofilných (HFIL) vlastností textílií sme vybrali dve skúšobné metódy merania hydrofility:

a/ Meranie kontaktného statického uhla na prístroji Goniometer DSA 30 od fy Krüss

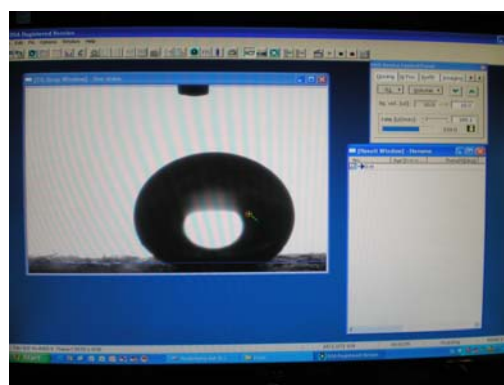
Skúšobná metóda je vhodná pre strednú a dobrú nasiakavosť textilného materiálu t.j. pre úpravy, ktoré kvapku vody nanosenú na upravenú vzorku textílie nerozptýlia po povrchu textílie do 2 s. Pre dokonale nasiakavo upravené textílie s vysokou rýchlosťou nasiakavosti je metóda nevhodná, nakoľko sa na povrchu vzorky textílie nevytvára merateľná kvapka.



Obr. 5 Goniometer DSA 30

b/ Meranie nasiakavosti vzliňaním podľa skúšobnej normy STN 800828 „Nasiakavosť textílií vo zvislom smere“.

Princíp skúšobnej metódy je založený na meraní výšky stĺpca kvapaliny nasiaknutej v textílií v závislosti na čase.



Obr. 6 Detailný pohľad na kvapku kvapaliny umiestnenú na povrch textílie

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Použité materiály

Organosilánové prekurzory

Podľa technicky dostupných vstupných surovín bola pre výskum vybraná zmes prekurzorov, organosilánov, v ktorej sú na základnú kremičitú skupinu naviazané organické reťazce pre zvýšenie hydrofilnosti, rovnomernosti rozvrstvenia po povrchu a zároveň obsahuje reakčné skupiny pre väzbu siloxánového kohydrolyzátu na textilné vlákna.

Z dostupných organosilánov boli vybrané nasledovné:

- TEOS - tetraetoxysilán, CAS 78-10-4
- GLYMO - 3 glycypropyltrimetoxysilán, CAS 2530-83-8
- VTES - vinyltriethoxysilán, CAS 78-08-0

Pomocné chemické látky

Z pomocných látok pre tvorbu zmesi boli navrhnuté:

- modifikátory ohmatu (modifikovaný oxyetylát, modifikovaný polyuretán, polysiloxán, polyetylénglykol),
- regulátory reakcie (izopropanol, HCl)
- prostriedky na ukončenie hydrolyzy (trietylénglykol).

Textilné materiály

Pre overenie aplikácie účinnosti hydrofilného nanosólu boli použité nasledovné textilné materiály:

100% PES tkanina, plošná hmotnosť 130 g/m²

100% PP tkanina, plošná hmotnosť 120 g/m²

100% PAD tkanina, plošná hmotnosť 150 g/m²

3.2 Príprava nanosólových zošľachtovacích roztokov

Základným zámerom našich experimentálnych prác bolo dosiahnutie zmeny hydrofóbných PES vlákien na vlákna hydrofilné.

Pri príprave nanosólového roztoku sme postupovali nasledovne: príslušné množstvo prekursorov sme zmiešali s nosičom (izopropanol). Vodný roztok katalyzátora v izopropanole sme dávkovali po kvapkách za stáleho miešania, aby nevznikali miestne zhľuky reakčných zmesí. Pri pomalom miešaní sa vytvárajú zhľuky kalného gélu. Po skončení reakcie bol získaný kohydrolyzáť vo forme koncentráту, stabilný a pripravený na ďalšie použitie. Koncentrát kohydrolyzáťu v alkoholickom prostredí bolo potrebné podrobiť ukončovacej reakcii, aby pri následnom riedení vodou na pracovnú koncentráciu nedochádzalo k jeho gélovateniu. Pôvodne horľavý roztok nanosólu bol vo vodnom prostredí zmenený na nehorľavý produkt.

Počas následnej aplikácii nanosólu na textíliu sme registrovali nasledovné negatívne vplyvy pri príprave roztoku nanosólu:

- nedostatočná rýchlosť miešania pri dávkovaní roztoku katalyzátora hydrolyzy,
- vysoká koncentrácia zložiek pri hydrolyze,
- vysoká rýchlosť dávkovania roztoku katalyzátora hydrolyzy do zmesi prekursorov.

Z dôvodu nesprávne stanovených podmienok pri príprave kohydrolyzáťu sa v roztoku vytvorili nerovnomerné, veľké častice.

3.3 Hydrofilizácia textilných povrchov

Za účelom overenia zvýšenia hydrofilizácie textilných povrchov bolo výskumne overených niekoľko typov prekursorov, pripravených receptúr nanosólov a postupov pre ich aplikáciu. Cieľom overovania výberu bolo sledovanie chemických a štrukturálnych vlastností, ktoré v zmesi vytvárajú štruktúrovaný povrch textilných vlákien a majú vytvárať vodivú vrstvu pre polárne kvapaliny. Pre vytvorenie takéhoto povrchu je dôležité viesť chemickú hydrolyzu tak, aby polárne skupiny smerovali k povrchu vytvorenej vrstvy sólu a reakčné skupiny boli pripravené na väzbu s povrchom vlákna.

3.3.1 Hydrofilné nanosóly hydrolyzované v kyslom prostredí

Pre vhodnú prípravu hydrofilných (HFIL) nanosólov sme vytvorili podmienky hydrolyzy v kyslom prostredí. Výber základnej zmesi prekursorov organosólov spočíval najmä v zohľadnení obsahu a podielu organoskupín schopných reakcie na povrchu s textilnými vláknami. Z uvedených dôvodov boli ako najvhodnejšie prekursory vybrané nasledovné: VTES, TEOS, GLYMO. Pre vytvorenie vhodného prostredia pre hydrolyzu bol zvolený izopropanol a ako katalyzátor hydrolyzy bola použitá kyselina chlorovodíková.

Bolo pripravených viacero zmesí HFIL nanosólov (interne označených od typu 20A až po typ 20G). Súčasne boli využívané poznatky z predchádzajúcich príprav HFIL nanosólu z alkalického prostredia vo vzťahu k hydrofilným vlastnostiam, stabilite v riedení vodou a vplyve na povrchové ohmatové vlastnosti textílie. Po vykonaní rozsiahleho súboru aplikačných skúšok, najmä vo vzťahu k hydrofilnej účinnosti, bola ako najúčinnější vyhodnotená receptúra pre HFIL nanosól typ 20G-3. V uvedenej receptúre nanosólového roztoku bol stanovený pomer silánových jednotiek ku modifikovaným organosilánom na podiel 5:1.

Modifikátory povrchu vlákna boli aplikované za účelom zmäkčovania výsledného ohmatu

textílie tak, aby v pracovnej koncentrácii roztoku boli v rozmedzí 0,5 – 2 %hm.

Hydrofilizujúca zložka zmesi bola aplikovaná na zmáčanie povrchu vlákien. Ukončovacia zložka hydrolýzy je chemicky naviazaná na koncové SiOH skupiny s cieľom zastavenia ďalšej polymerizácie.

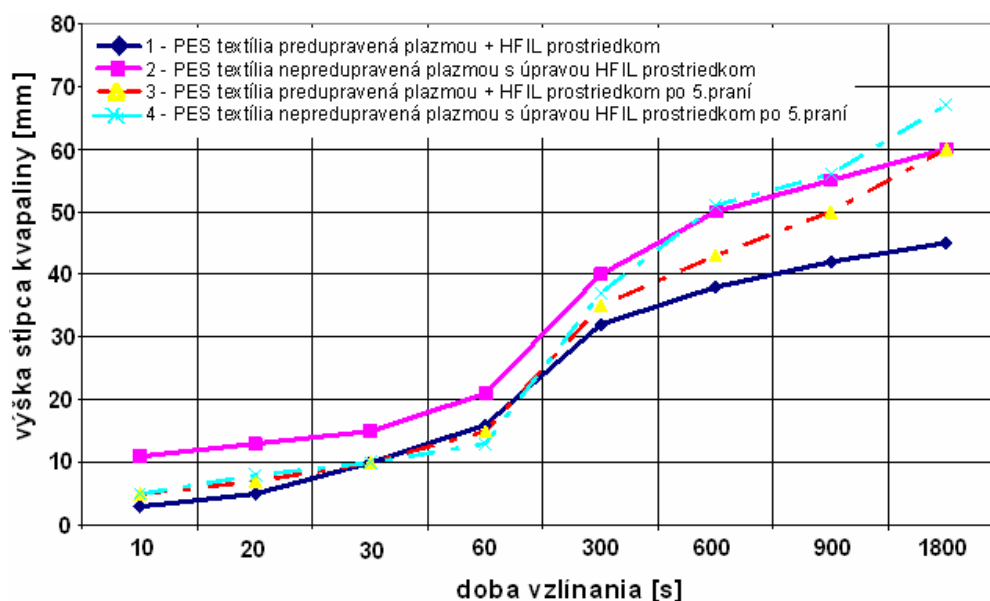
Na zlepšenie rovnomernosti vrstvy sólu, po aplikácii na povrch textílie, sme využili plazmovacie zariadenie s koplárnym studeným výbojom (DSCBD). Priebežne bolo overených niekoľko kombinácií podmienok z hľadiska výkonu plazmovacieho výboja a jeho časového pôsobenia. Za najvhodnejšie podmienky boli stanovené: výkon elektród 350 W a doba pôsobenia výboja 60 s.

3.4 Výsledky hodnotenia účinnosti HFIL nanosólov na povrchu textilného materiálu

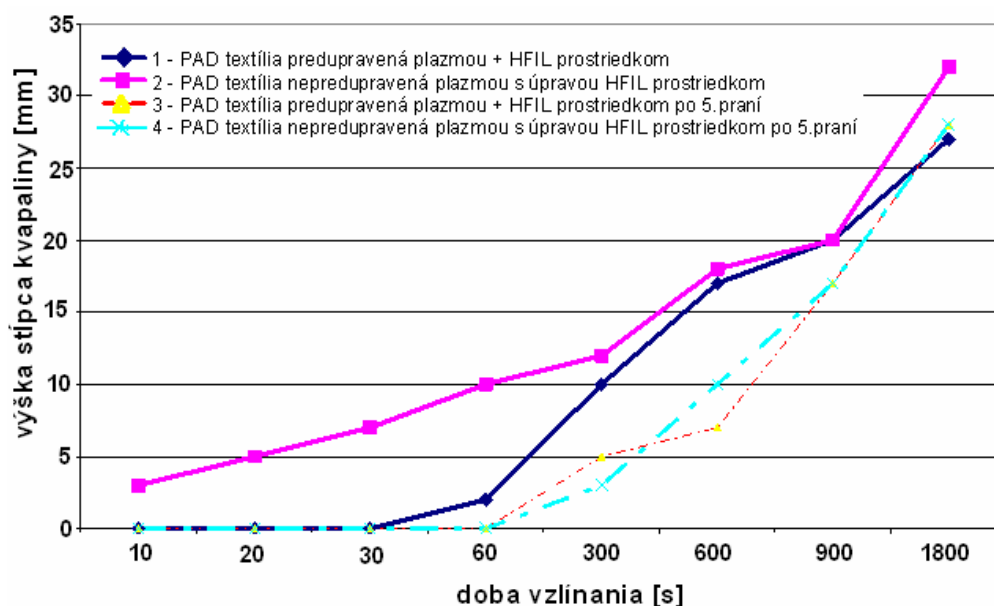
Experimentálne práce boli vykonané s použitím vybraného typu HFIL nanosólu typu 20G-3, ktorý bol zvolený na základe predchádzajúceho overenia väčšieho počtu variant receptúr na prípravu HFIL nanosólu. Jeho aplikácia, s cieľom následného hodnotenia hydrofilnej účinnosti, bola vykonaná na tkaninách pripravených zo 100% PES, PAD a PP vlákien. Výsledky sú uvedené v Grafoch 1 až 3.

Pre PES textílie je úprava hydrofilným nanosólom typu 20 G-3 vhodná z hľadiska rýchlosti vzliňania ako aj z pohľadu na údržbu textílií. Z Grafu 1 vyplýva, že predúprava plazmovým výbojom má malý význam z hľadiska odolnosti úpravy po praní. Predpokladáme, že plazmový výboj vytvára polárne skupiny na povrchu vlákna, ktoré sú vo vzťahu k polárnym skupinám HFIL prostriedku opačne orientované, a preto negujú účinok hydrofilizácie. Po praní sa úpravárenský prostriedok, aplikovaný na textílii predupravenej plazmou, vypiera rovnako rýchlo ako na textílii bez predúpravy plazmovým výbojom.

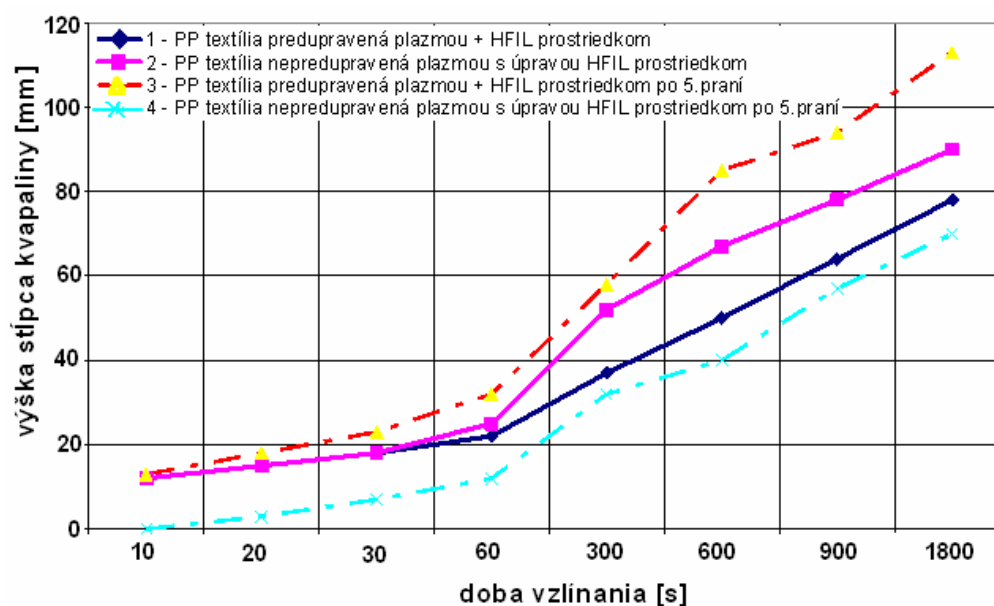
Polyamidové vlákno svojou chemickou štruktúrou patrí medzi čiastočne hydrofilné materiály, preto potrebujú iné zloženie hydrofilných sólov. Vzliňavosť PAD textílie, nepredupravenej plazmovým výbojom, ale upravenej HFIL nanosólom, je vyššia ako u PAD textílie predupravenej plazmovým výbojom. Plazmový výboj vytvára na povrchu PAD vlákna skupiny, ktoré sa viažu slabými silami na aplikovaný nanosól a blokujú hydrofilizujúce skupiny v úpravárenskej vrstve. Pôsobením vody a pracieho prostriedku sa tieto väzby porušia a celé povrstvenie sa odstráni. Vzliňavosť textílie po 5. praniach je na úrovni neupraveného PAD vlákna (Graf 2).



Graf 1 Porovnanie hydrofilne upravených PES textilných tkanín predupravených plazmovým výbojom a nanosólom typu 20G-3 s koncentráciou 15 g/l a po 5 násobnom praní pri 40°C



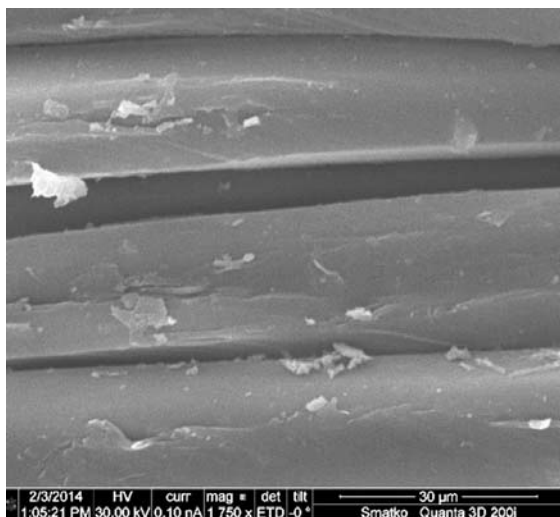
Graf 2 Porovnanie PAD textilných tkanín, predupravených plazmovým výbojom, následne hydrofilne upravených nanosólom typu 20G-3 s koncentráciou 15 g/l a po údržbe 5 násobným práním pri 40°C



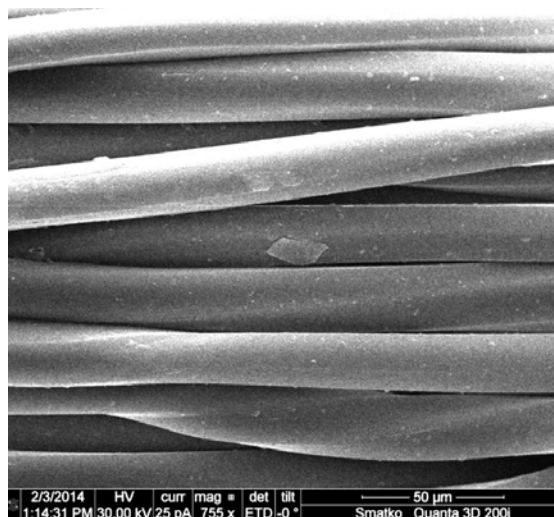
Graf 3 Porovnanie PP textilných tkanín predupravených plazmovým výbojom, následne hydrofilne upravených nanosólom typu 20G-3 s koncentráciou 15 g/l a po údržbe 5 násobným práním pri 40°C

Polypropylénové vlákno, z hľadiska chemickej štruktúry, nemá na povrchu žiadne polárne skupiny. Aplikovaná vrstva HFIL prostriedku je viazaná na povrch vlákna len slabými silami vytváranými polymérnymi prostriedkami úpravárenského prostriedku. Predúprava textílie plazmovým výbojom vytvorí na povrchu polárne skupiny, ktoré sa

viažu s hydrofilným prostriedkom. Zo závislostí uvedených v Grafe 3 vyplýva, že vytvorené väzby sú stabilné a pri údržbe textílie práním sa hydrofilita nemení. Porovnanie vplyvu hydrofilnej úpravy na povrchu PES vlákna predupraveného a nepredupraveného nízkoteplotnou plazmou je uvedené na Obr.7 a 8.



Obr. 7 Povrch neoplazmovaných PES vlákien nerovnomerne upravený nanosólom



Obr. 8 Povrch PES vlákien upravených plazmou a hydrofilným nanosólom

4 ZÁVER

Na základe uvedených výsledkov je možné konštatovať, že vyvinutý hydrofilný nanosól HFIL typu 20G-3 je vhodný pre textilné materiály zo 100% PES. Aj po 5 násobnom praní PES textílie sa dosiahla veľmi dobrá hydrofilná účinnosť, po aplikácii HFIL nanosólu, aj bez predchádzajúcej predúpravy PES textílie plazmou.

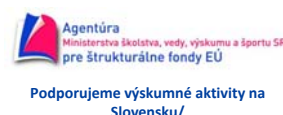
Vplyv difúznej plazmy pri atmosférickom tlaku, s príkonom 350 W na plazmovacích elektródach, sa pozitívne prejavil pri predúprave textílie zo 100% PP vlákien. Na povrchu PP vlákna nie sú voľné polárne skupiny vhodné pre ukotvenie akejkoľvek úpravy na chemickej báze, ktorá bola použitá pri príprave HFIL nanosólov. Plazmový výboj na uzavretom povrchu PP vlákien vytvára reakčné centrá na ktorých je možnosť chemicky ukotviť úpravárenský prostriedok. Potvrdilo sa, že doba pôsobenia plazmy 60 s je dostatočná pre vytvorenie väzieb na povrchu PP textílie, čo dokazuje zvýšenie stability HFIL úpravy po 5 násobnom praní. Tento úpravárenský efekt sa pozitívne prejavil na úprave polypropylénovej textílie, pri zlepšení nasiakavosti hydrofilne upravenej PP textílie po údržbe praním.

Pri vyhodnotení účinnosti hydrofilnej úpravy na PAD textílii je možné konštatovať, že plazmový výboj sa prejavil opačným efektom.

Na textílii predupravenej plazmou, po úprave hydrofilným nanosólom typu 20G-3 sa dosiahla nižšia vzliňavosť. Predpokladáme, že na povrchu PAD vlákna sa vytvárajú polárne skupiny reagujúce prednostne s aktívnymi hydrofilnými skupinami úpravárenského prostriedku čo znižuje účinnosť hydrofilizácie. Z uvedeného vyplýva, že hydrofilná úprava typu 20G-3 nie je vhodná na úpravu PAD textílií.

Výsledky experimentov potvrdili možnosť dosiahnutia efektívnej hydrofilnej nanoúpravy na textíliách z vybraných typov syntetických vlákien s použitím nanosólov pripravených zo zmesi vhodne zvolených prekursorov z organosilánov. Súčasne sa potvrdilo, že vzhľadom na zmes organosilánov je potrebné, aj po predúprave textílií plazmovým výbojom, špecificky zohľadňovať chemický charakter vlákna a nanosólu pre dosiahnutie účinnej hydrofilnej úpravy.

Pod'akovanie: Tento príspevok vznikol v rámci riešenia projektu „Výskum technológií a výrobkov pre Inteligentné a TECHnické TEXTílie (VY-INTECH-TEX)“, kód ITMS: 26220220134, za finančnej podpory Európskeho fondu regionálneho rozvoja (ERDF) a Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR na základe zmluvy č. 137/2010/2.2/OPVaV.



5 LITERATÚRA

1. Patent DE 19756906 A1: Composition containing film forming alkoxysilane sol, aluminium or zirconium halide and a crosslinkable compound, Horst Boettcher, Karl-Heinz Kallies, Torsten Textor, Eckhard Schollmeyer, Thomas Bahners
2. Patent WO 2006/085892 A1: Textile treatment and resulting textile, Fang,Xinggao [CN/US]; 388Woodsberry Shoals Drive, Duncan, South Carolina 29334 (US).Atkinson, Zeb, W. [US/US]; 206 Windbrook Lane, Boiling Springs, SC 29316 (US).LEE, Edwin, R. [US/US];149 Mabry Lane, Gaffney, SC 29341 (US)
3. Jesenák K.: Sól-gélové metódy, Prírodovedecká fakulta UK Bratislava, Vysokoškolské skriptá, 1996
4. Patent US 2008/0210664 A1: Method of surface treatment and surface – treated article, Masamoto Uenishi, Iwakunishi (JP); Sinfuku Nomura, Ehimeken (JP); Hiromichi Toyota, Ehimeken (JP)
5. Gorjanc M., Vasiljević J., Vesel Al., Mozetič M., Simončič M.: Plasma and Sol-Gel Technology for Creating Nanostructured Surfaces of Fibrous Polymers, Proceedings of the International Conference: Nanomaterials Applications and Properties, Vol. 1 No 04PITSE03 (4pp) (2012) 2304-1862/2012/1(4)04PITSE03(4) 04PITSE03-12012, Sumy State University

HYDROPHILIC NANOFINISH OF TEXTILE MATERIALS

Translation of the article

Hydrofilná nanoúprava textilných materiálov

Application of sol-gel method for hydrophilic nanofinishes of textile fabrics is presented in the article. Preparation process of nanosol finishing solution including used precursors, conditions of its application and creation of modified textile surface for hydrophilic functional finish are described. Standard and modified test methods are used for evaluation of the achieved physico-mechanical properties of the hydrophilically finished fabrics. Besides, results from evaluation of change of hydrophilic properties of the finished PES, PAD and PP fabrics are given in the article and efficiency of the finish is compared. Influence of pretreatment of the fabrics using low-temperature plasma on achieved change of hydrophilic properties of the fabrics is evaluated. Positive as well as negative changes of functional properties and performance characteristics of the finished fabrics are discussed in the conclusion of the article.

ANTIMIKROBIÁLNY NANOSÓL A JEHO APLIKÁCIA NA TEXTÍLIE

Armin Džupaj, Jozef Šesták a Lenka Demčišáková

VÚTCH- CHEMITEX, spol. s r.o., Rybníky 954, Žilina, Slovenská republika

Abstrakt: Príspevok popisuje podmienky prípravy antimikrobiálnych (AMB) nanosólov prostredníctvom tzv. koagulačného a dispergačného procesu. Charakterizované sú chemické procesy tvorby citranu strieborného a následne kovokomplexu citranu strieborného vhodného ako katalyzátor pre priebeh sól-gélovej reakcie prípravy nanosólu. Ďalej sú uvádzané metódy identifikácie aktívnych nanočastíc v roztoku AMB nanosólu, prostredníctvom využitia laseru, UV-VIS metódy a SEM mikroskopie, po aplikácii vrstvy nanosólu na textilné vlákno. Následne sú uvádzané metódy hodnotenia antimikrobiálnej aktivity (AMA) na bavlnených a polyesterových textíliách po úprave AMB nanosólom aj po údržbe textílií práním. Z hľadiska reprodukovateľnosti výsledkov AMA bola ako najvhodnejšia potvrdená metóda AATCC 100-2012. V závere sú uvedené konštatovania týkajúce sa vhodnosti použitia kyseliny citrónovej vo forme katalyzátora sól-gélových reakcií, antibakteriálneho účinku citranu strieborného a boli stanovené hraničné hodnoty obsahu Ag v antimikrobiálnom nanosóle z hľadiska účinnosti aj bezpečnosti jeho používania.

Kľúčové slová: antimikrobiálny nanosól, antimikrobiálna aktivita, citran strieborný, textílie.

1 ÚVOD

Hygiena nosenia odevov (spodná bielizeň, ponožky a pančuchy, oblečenie pre šport a voľný čas, atď.) a používania bytového textilu (postelňa bielizeň, kúpeľňová bielizeň, kuchynské textílie a pod.) je v súčasnosti často posudzovaná, aj z hľadiska svetových trendov, na zdravotnú bezpečnosť a ochranu zdravia spotrebiteľa.

Negatívny vplyv životného prostredia na spotrebiteľa súčasne vyvoláva potrebu využitia preventívnych opatrení resp. používania textilných materiálov, ktoré zvyšujú pohodlie a hygienu nosenia. Moderná textilná chémia prináša v podstate dve možnosti, ktoré z hľadiska preventívneho, môžu zabezpečiť tieto požiadavky. Jednou z nich je používanie syntetických vlákien aditívaných antimikrobiálnymi aditívami a druhá v používaní povrchových úprav s aplikáciou antimikrobiálnych prípravkov. Tieto prípravky však často majú chemickú podstatu založenú na báze organických zlúčenín, ktorá z hľadiska environmentálneho, je čoraz menej prijateľná. Preto sa výskumne pripravujú nové prostriedky pre antimikrobiálnu úpravu textílií. Jednou z možností sú aj antimikrobiálne nanosóly pripravené sól-gél technikou

obsahujúce antibakteriálne pôsobiacu účinnú látku (napr. striebro, meď), ktorých príprava je predmetom tohto článku.

1.1 Podmienky prípravy antimikrobiálneho (AMB) nanosólu sól-gélovou metódou

Pri príprave koloidov (disperzií nanočastíc) je možné použiť buď kondenzačné metódy, kedy dochádza k spájaniu jednotlivých atómov alebo molekúl v homogénnych sústavách (roztokoch) do väčších agregátov, alebo dispergačné metódy, kedy naopak veľké častice hrubo disperzných sústav sú rozptyľované pri súčasnej tvorbe menších častíc.

V priebehu prípravy nanosólu sól-gélovou metódou pridávania katalyzátora do zmesi organosilánu, kyseliny, alebo zásady dochádza k dvom chemickým reakciám. Pri prvej katalyzovanej chemickej reakcii dochádza k hydrolýze organosilánu. Druhou následne prebiehajúcou chemickou reakciou je kondenzácia, resp. polykondenzácia.

Pre kontrolovaný priebeh chemických procesov je dôležitý najmä výber:

- antimikrobiálne účinných látok,
- katalyzátorov sól-gélových reakcií,
- organosilánov ako reaktantov pre vlastnú prípravu nosičov aktívnej látky.

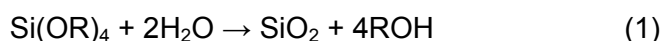
1.2 Posúdenie vhodných antimikrobiálne účinných látok pre prípravu katalyzátorov sál-gélových reakcií organosilánov

Výber vhodných antimikrobiálne účinných látok pre prípravu katalyzátorov sál-gélových reakcií organosilánov bol zameraný na strieborné a meďnaté zlúčeniny [1]. Voľba vhodných strieborných zlúčenín bola podmienená ich nerozpustnosťou, resp. minimálnou rozpustnosťou [2]. Dôraz bol kladený na rozpustnosť vo vode s ohľadom na súčin rozpustnosti [3]. Hodnoty rozpustnosti sú uvedené v Tab. 1 vo vzťahu na obsah Ag (v ppm).

Tab. 1 Rozpustnosť vybraných zlúčenín striebra [2]

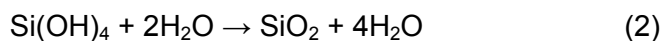
Rozpustnosť vybraných zlúčenín striebra pri 25°C [g/l]	
Ag ₂ O	0,0002
AgCl	0,00193
Ag ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0,0284
Ag ₂ CO ₃	0,033

Pri výbere katalyzátora pre priebeh sál-gélovej syntézy bola venovaná hlavná pozornosť rýchlosti hydrolýzy, t.j. prvej reakcie [4]:



kde: R - metyl, etyl, vinyl, amíno...

Druhou chemickou reakciou je kondenzácia, resp. polykondenzácia [4]:

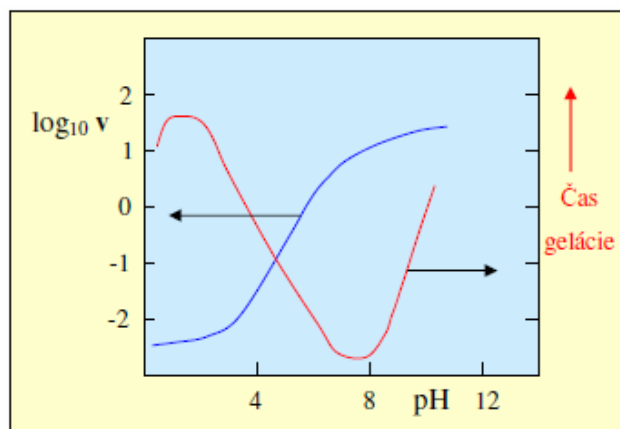


Voľba správneho pH reakčného prostredia ovplyvňuje tvorbu a tvar fraktálov [4]. Pri zohľadnení týchto skutočností boli vybrané dva katalyzátory pre sál-gélovú syntézu:

- pre kyslé prostredie: slabá kyselina - kyselina citrónová
- pre zásadité prostredie: slabá zásada - hydroxid amónny.

Podmienkou pre zapracovanie kyseliny citrónovej do reakčného prostredia s obsahom striebra je príprava vhodnej formy citranu strieborného. Citran strieborný je vo

vode nerozpustný a preto je potrebné pripraviť rozpustnú formu – kyslý roztok komplexu citranu strieborného.

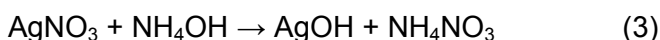


Obr. 1 Závislosť rýchlosti rozpúšťania SiO₂ vo vode a doby gelácie na pH prostredia [4]

Príprava kovokomplexu

diamminstrieborného [Ag(NH₃)₂]OH

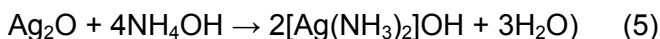
V prvom rade je potrebné pripraviť z dusičnanu strieborného a hydroxidu amónneho biely hydroxid strieborný:



ktorý je nestály a ihneď prechádza na nerozpustný hnedý oxid strieborný:



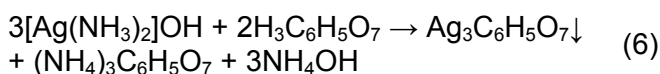
Filtráciou je nutné oddeliť dusičnanové anióny. Nasleduje premytie oxidu strieborného destilovanou vodou a rozpúšťanie v hydroxide amónnom (20%):



Filtráciou pripraveného kovokomplexu diamminstrieborného je možné oddeliť prípadné mechanické nečistoty.

Príprava citranu strieborného Ag₃(C₆H₅O₇)

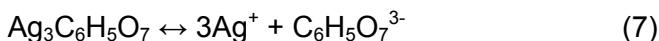
Citran strieborný sa pripraví zrážacou reakciou:



Filtráciou a premytím destilovanou vodou sa oddelia amónne katióny. Filtračný koláč obsahuje čistý, biely citran strieborný.

Modifikácia katalyzátora pre sól-gélové reakcie prípravy Si-kohydrolyzáta a nanosólov obohatením o katióny striebra

Citran strieborný vo vodnom roztoku disociuje podľa nasledujúcej reakcie:



Potom môžeme rovnicu súčinu rozpustnosti citranu strieborného formulovať:

$$K_{\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}] \quad (8)$$

alebo:

$$K_{\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = (3 \cdot c)^3 \cdot (c) \quad (9)$$

Vzťah pre stanovenie koncentrácie citranu strieborného:

$$c = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}}{27}} \quad (10)$$

kde: K – rovnovážna konštanta, c – molová koncentrácia

Z uvedených vzťahov vyplýva, že pre dosiahnutie reprodukovateľných výsledkov zrážacej reakcie je potrebné použiť mierny prebytok iónov kyseliny citrónovej. Naopak, pri veľkom prebytku sa dosiahne tvorba rozpustnej kovokomplexnej zlúčeniny [3].

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Použité materiály

Pre prípravu nanosólov z dostupných organosilánov boli vybrané nasledovné:

- TEOS - tetraetoxysilán, CAS 78-10-4
- VTES – vinyltriethoxysilán, CAS 78-08-0

Ďalšie základné a pomocné látky:

- dusičnan strieborný, CAS 7761-88-8, ES 231-853-9
- monohydrát kys. citrónovej, CAS 77-92-9
- nanooxid kremičitý, CAS 7758-02-3

- trietylenglykol (TEG), CAS 112-27-6, použitý pre ukončenie reakcie
- izopropyl alkohol, CAS 67-63-0, rozpúšťadlo, reakčné prostredie
- destilovaná voda

Aplikácia AMB nanosólu bola vykonávaná na vybrané typy textílií:

- 100% bavlna - tkanina (plátno) 175 g.m⁻²
- 100% bavlna - pletenina (jednolícna, záťažná) 125 g.m⁻²
- 100% PES - tkanina (plátno) 150 g.m⁻²

2.2 Podmienky prípravy antimikrobiálnych nanosólov

Výber antimikrobiálne účinnej látky – striebra, bol predurčený dlhoročnými skúsenosťami pracoviska, na ktorom experiment bol vykonávaný.

Pri voľbe vhodného katalyzátora sól-gélovej reakcie museli byť zohľadnené viaceré hľadiská.

Ak by sa ako katalyzátor zvolila kyselina dusičná, bolo by možné ju zmesovať spolu s dusičnanom strieborným. Tak by bol vytvorený predpoklad, aby sa častice striebra priamo zúčastnili pri tvorbe sólu. Reakcia tvorby sólu pôsobením kyseliny dusičnej je však príliš rýchla s následnou tvorbou nevyhovujúcej lineárnej štruktúry medziproduktu.

Druhou uvažovanou možnosťou je využitie kyseliny chlorovodíkovej. Pri použití kyseliny chlorovodíkovej je potrebné považovať za negatívny sprievodný jav predčasné vyzrážanie chloridu strieborného.

Z hľadiska rýchlosti reakcie tvorby sólu bola preto zvolená kyselina citrónová s obsahom katiónov striebra.

V rámci prípravy katalyzátora sól-gélových reakcií, kyslého citranu strieborného, bolo nevyhnutné zvoliť vhodný molový pomer kyseliny citrónovej a citranu strieborného. Limitujúcim faktorom je rozpustnosť citranu strieborného a dosiahnutie požadovanej úrovne antimikrobiálnej účinnosti. V oboch prípadoch sa jedná o koncentráciu katiónov striebra. Za účelom získania teoretických poznatkov z oblasti environmentálnych a zdravotných rizík soli striebra a kyseliny

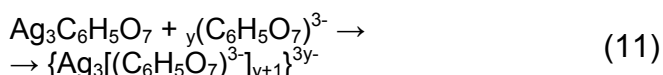
citrónovej boli študijne spracované materiály SCCP /1196/08 Európskej komisie [5].

a/ Koagulačný proces

– reakčné prostredie: alkohol

Hydrolyza – postup prípravy Si-kohydrolyzáta (1) založený na zmesovaní vybraných organosilánov TEOS + VTES v prostredí izopropanolu, v hmotnostnom pomere 4:1:33. Po dokonalom premiešaní (min. 10 min) sa postupne prostredníctvom byrety pridával modifikovaný katalyzátor (po dobu 1 hod) pričom hmotnostný pomer reakčnej zmesi a modifikovaného katalyzátora bol 19:1.

Modifikovaný katalyzátor bol pripravený rozpustením citranu strieborného v roztoku kyseliny citrónovej. Uvedeným spôsobom pripravíme vlastný katalyzátor pre sól-gélové reakcie – kyslý roztok kovokomplexu citranu strieborného.



kde y – index

Koncentrácia použitej kyseliny citrónovej:
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = 2 \text{ mol/l}$

Experimentálne overený najvhodnejší obsah striebra v pripravenom modifikovanom katalyzátore pre sól-gélové reakcie je 2,4 g/l.

Kondenzácia – polykondenzácia (2) – následne prebieha počas miešania po dobu 24 hod polykondenzačná reakcia, počas ktorej je potrebné kontrolovať teplotu zmesi (do 20°C).

Terminácia – zastavenie polykondenzácie, k vytvorenému poloproduktu, po dobu 1 hod za neustáleho miešania sa pridáva stanovené množstvo trietylénglykolu (TEG).

Príprava aplikačného nanosólu pre použitie na textilný materiál:

Aplikačný roztok AMB nanosólu sa pripravuje riedením základného roztoku nanosólu destilovanou vodou v závislosti od požadovaného obsahu Ag, ktorý je potrebný pre dosiahnutie dostatočnej úrovne antimikrobiálnej účinnosti.

Uvedeným spôsobom sa pripraví aplikačný roztok AMB nanosólu s koncentráciou Ag v rozsahu 3,75 - 60 ppm.

Uvedené koncentrácie sú hraničné limity pre dosiahnutie vyhovujúcej AMA na textíliách tak, ako je uvedené v kap. 3.

b/ Dispergačný proces

– reakčné prostredie: voda

Principiálne je príprava AMB nanosólu dispergačnou cestou, vo vodnom prostredí odlišná od princípov prípravy nanosólu prostredníctvom sól-gél metódy.

Príprava vlastného Si gélu – postup prípravy je založený na aktivácii oxidu kremičitého. K hydrofilnému nano oxidu kremičitému sa postupne pridá modifikovaný katalyzátor s obsahom Ag v hmotnostnom pomere 1,5:10. Po dôkladnom premiešaní (minimálne po dobu 60 min) sa podrobí pôsobeniu ultrazvuku (5 min) a následne sa uloží na 24 hod do tmy. Pripravený produkt, AMB nanosól, môžeme použiť na prípravu aplikačného roztoku.

Príprava aplikačného nanosólu pre použitie na textilný materiál:

Pri príprave aplikačného roztoku sa postupuje rovnakým spôsobom ako je uvedené vyššie. V prípade, že sa pred aplikáciou prejavia známky sedimentácie v roztoku je potrebné opakovanne podrobiť roztok pôsobeniu ultrazvuku (po dobu 5 min).

2.3 Spôsoby aplikácie AMB nanosólu na textílie

Aplikačné roztoky boli nanášané na textilné materiály kontinuálnym spôsobom na zariadení Werner Mathis SAG za technologických podmienok: rýchlosť 0,1 m/min, odžmyk 100%, tlak 600 kPa, teplota fixácie 150°C, doba fixácie 270 s.

2.4 Metódy identifikácie nanočastíc v antimikrobiálnom nanosóle

Na stabilitu AMB nanosólu má podstatný vplyv veľkosť partikulárnych častíc. Pre vodné prostredie roztoku sú zvyčajne využívané sedimentačné metódy, ktoré majú obmedzenie pre veľkosť častíc a uplatňujú sa v rozsahu veľkosti častíc od 1 µm do 50 µm.

Pre meranie mimo uvedený rozsah v oblasti nano sa používajú už optické metódy a to priame (mikroskopia), alebo nepriame využívajúce rozptyl svetla [6].

Tab. 2 Veľkosť častíc (d), rýchlosť sedimentácie (v) a čas sedimentácie (t) na dráhe 1 m vodného roztoku [6]

d	v [m.s ⁻¹]	t
100 μm	1.10 ⁻²	100 s
10 μm	1.10 ⁻⁴	2,8 hod
1 μm	1.10 ⁻⁶	11,6 dňa
100 nm	1.10 ⁻⁸	3,2 roka
10 nm	1.10 ⁻¹⁰	320 rokov

Metóda využitia laseru

Tvorba nanosólu a tým aj partikulárnych častíc v priebehu sól-gélovej reakcie – polykondenzácie bola overená pomocou Tyndallového javu [6]. Tento spôsob je možné použiť len na identifikáciu, resp. orientačné zistenie prítomnosti partikulárnych častíc v reakčnom systéme – Obr. 2-4.

Metóda UV – VIS

Pre využitie metódy UV-VIS na meranie veľkosti nanočastíc boli pripravené nasledovné aplikačné roztoky AMB nanosólu:

- vz. č. 1 - 7,5 ppm Ag
- vz. č. 2 - 30 ppm Ag

V prvom prípade bola nameraná veľkosť častíc 410,0 nm a v druhom 436,1 nm.

Ukážka použitia červeného laseru v prípade antimikrobiálneho nanosólu pripraveného dispergačným procesom.



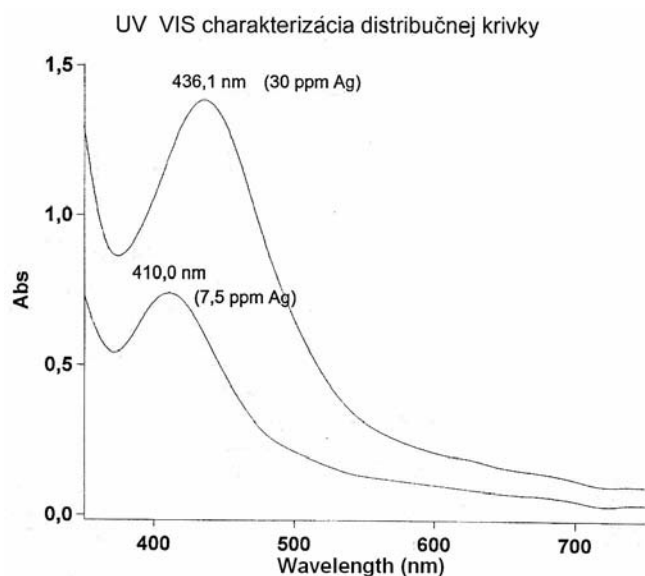
Obr. 2 Aplikačný roztok AMB nanosólu, pomer riedenia 1:31; obsah Ag 3,75 ppm



Obr. 3 Aplikačný roztok AMB nanosólu, pomer riedenia 1:15; obsah Ag 7,5 ppm



Obr. 4 Aplikačný roztok AMB nanosólu, pomer riedenia 1:7; obsah Ag 15 ppm



Obr. 5 Závislosť veľkosti častíc AMB nanosólu od vlnovej dĺžky

Priebeh distribučných kriviek potvrdzuje náš predpoklad, že pri vyššej koncentrácii častíc Ag (vz.č.2 - 30 ppm Ag) dochádza k ich vyššej agregácii na zvolenom nosiči (nanooxid kremičitý) ako pri nižšej koncentrácii (vz.č.1 - 7,5 ppm Ag). Potvrdený predpoklad poskytuje vyššiu AMB účinnosť po aplikácii nanosólu na povrch textílie.

2.5 Metódy hodnotenia antimikrobiálnej účinnosti upravených textílií

Výskumne pripravené antimikrobiálne nanosóly boli aplikované na rôzny textilný aj netextilný materiál. Pre hodnotenie antimikrobiálnej aktivity (AMA) boli používané viaceré skúšobné metódy, statické aj dynamické, s využitím rôznych druhov baktérií. Množstvo vykonaných experimentov potvrdilo, že hodnotenie antimikrobiálnej aktivity (AMA) je z hľadiska reprodukovateľnosti výsledkov pomerne citlivé na charakter upraveného substrátu (textil, papier, fólia, vlákno, atď.), podmienky prípravy skúšanej vzorky, kvalitu a citlivosť inokula a baktérií.

Použité metódy hodnotenia antimikrobiálnej účinnosti na textíliách [7-9]:

AATCC 100-2012: „Hodnotenie antibakteriálnych úprav textilných materiálov.“

Metóda je založená na stanovení počtu baktérií na antibakteriálne upravených a

antibakteriálne neupravených skúšobných vzorkách bezprostredne po inokulácii a následne po 24 hodinovej inkubácii a porovnaní stanoveného počtu. Antibakteriálna aktivita sa vyjadruje v pomere počtu baktérií na upravenej skúšobnej vzorke v porovnaní so vzorkou neupravenou.

ASTM E2149-01: „Skúšobná metóda na zisťovanie antimikrobiálnej účinnosti mobilizovaných antimikrobiálnych prostriedkov v dynamických kontaktných podmienkach“.

Skúšobná metóda je určená na hodnotenie odolnosti skúšobných vzoriek antimikrobiálne upravených prostriedkami, u ktorých nedochádza k vylúhovaniu, proti rozmnožovaniu baktérií v dynamických kontaktných podmienkach. Antimikrobiálna účinnosť sa stanoví pretrepávaním antimikrobiálne upravených vzoriek v koncentrovanej bakteriálnej suspenzii po dobu jednej a troch hodín. Táto metóda je určená pre substráty, u ktorých dochádza k 50 až 100% poklesu počtu baktérií za špecifikovanú kontaktnú dobu.

Vyjadrenie zníženia počtu baktérií v percentách:

$$R = \frac{(B - A)}{B} \times 100, \text{ resp. } R = \frac{(D - A)}{D} \times 100$$

kde:

A - počet kolóniotvorných jednotiek (CFU)/ml v banke obsahujúcej upravený substrát po špecifikovanej kontaktnej dobe

B - počet CFU/ml po kontaktnej dobe 0 hod. v banke použitej na stanovenie „A“ pred pridaním upravenej vzorky

D - CFU/ml v banke obsahujúcej neupravený substrát po špecifikovanej kontaktnej dobe

R - pokles počtu organizmov v ml [%].

3 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ciele experimentálnych prác boli orientované na viaceré oblasti:

– overenie prípravy AMB nanosólov prostredníctvom koagulačného a dispergačného procesu za účelom prípravy stabilného roztoku s vhodnou distribúciou a veľkosťou častíc pre následnú aplikáciu na textílie. Pre tento účel bolo pripravených 10 variant AMB nanosólu, z ktorých na základe výsledkov AMA bol vybraný typ AMB-9

pripravený koagulačným procesom a typ AMB-10, ktorý bol pripravený dispergačným spôsobom,

- prostredníctvom overenia prípravy modifikovaného katalyzátora pre sól-gélové reakcie (kyslý roztok kovokomplexu citranu strieborného) sa následne overili rôzne mólové pomery striebra a kyseliny citrónovej pre dosiahnutie stabilného roztoku pri koncentrácii Ag v aplikačnom roztoku v rozsahu od 3,75 do 60 ppm a dosiahnutie požadovanej úrovne antimikrobiálnej účinnosti na textíliách,
- následným overením aplikácie vybraného typu AMB nanosólu na 100% bavlnené a PES textílie (tkaniny a pleteniny) sa viacerými skúšobnými metódami hodnotila antimikrobiálna účinnosť textílií bezprostredne po úprave aj po vykonaní údržby textílií po 5 cykloch prania.

3.1 Posúdenie rôznej koncentrácie Ag na antimikrobiálnu účinnosť textílií a permanentnosť úpravy

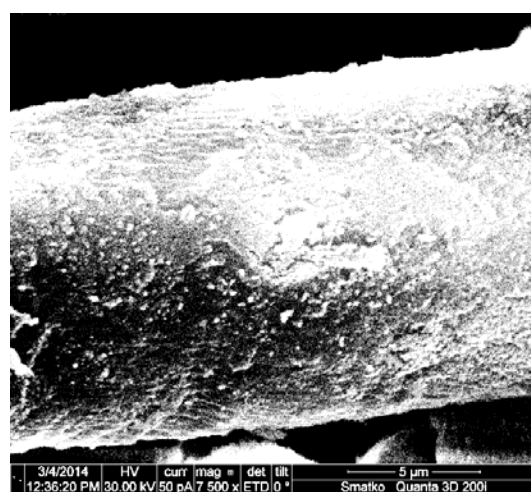
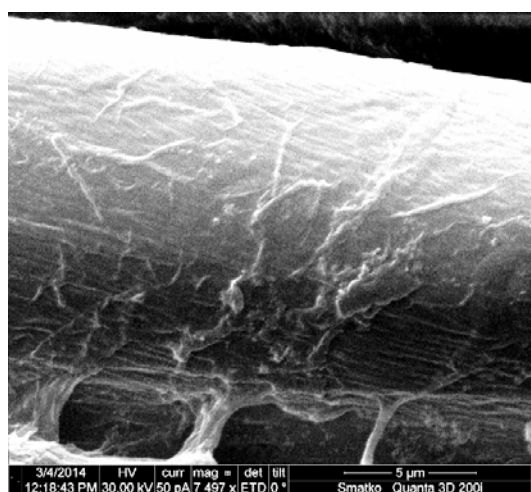
V Tab. 3 sú uvedené výsledky AMA z opakovanej laboratórnej prípravy antimikrobiálneho nanosólu s cieľom overenia reprodukovateľnosti kvality nanosólu, hodnotenia antimikrobiálnej účinnosti a stálosti úpravy po vykonanej údržbe.

Z praktického hľadiska je dôležité do akej miery je aplikovaná povrchová úprava textílií stabilná (permanentná), a preto boli v rámci experimentov vykonané aj skúšky upravených textílií práním pri štandardných podmienkach. Celkom bolo vykonaných 5 cyklov prania na 100% bavlnenej tkanine a 100% PES tkanine, ktoré boli upravené AMB nanosólom s obsahom 15 ppm Ag. Výsledky sú znázornené na Obr. 8 a 9.

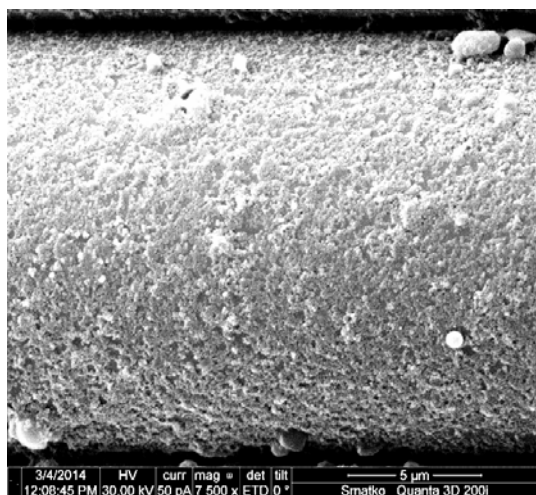
Tab. 3 Výsledky hodnotenie AMA na 100% PES a bavlnených tkaninách upravených AMB nanosólom s obsahom 15 resp. 30 ppm striebra

Vzorka textílie	konc. Ag v nanosóle (ppm Ag)	Pred práním		Po praní (5 cyklov údržby)*	
		Redukcia počtu baktérií R [%]		Redukcia počtu baktérií R [%]	
		<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
100% PES	bez	0	0	0	0
100% ba	bez	0	0	0	0
100% PES	15	98,40	0	0	0
100% ba	15	100,00	97,70	100,00	91,90
100% PES	30	99,99	53,36	0	0
100% ba	30	98,60	93,90	100,00	90,50

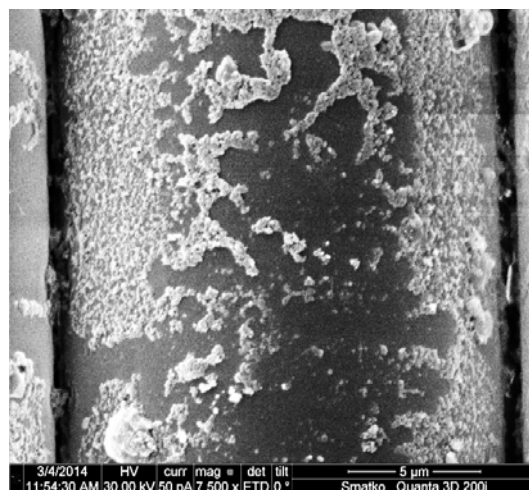
Poznámka: *laboratórne pranie



Obr. 6 SEM snímka povrchu 100% ba tkaniny upravenej AMB nanosólom s obsahom 30 ppm Ag, a) po úprave; b) po 5 násobnom praní upravenej textílie (zväčšenie 7500 x)



a



b

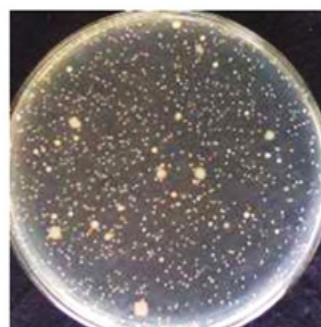
Obr. 7 SEM snímka povrchu PES tkaniny upravenej AMB nanosólom s obsahom 30 ppm Ag, a) pred praním; b) po údržbe 5 násobným praním (zväčšenie 7 500 x)

V nasledovných častiach sú uvedené vybrané výsledky, ktorých reprodukovateľnosť bola opakovane potvrdená aj vzhľadom na

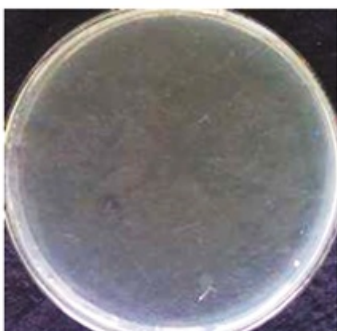
použitie a aplikáciu AMB nanosólov pripravených v laboratórnych a poloprevádzkových podmienkach.



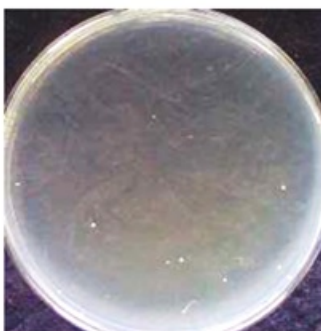
100% ba textília (štandard) - bez úpravy
pred praním



100% ba textília (štandard) - bez úpravy
po praní

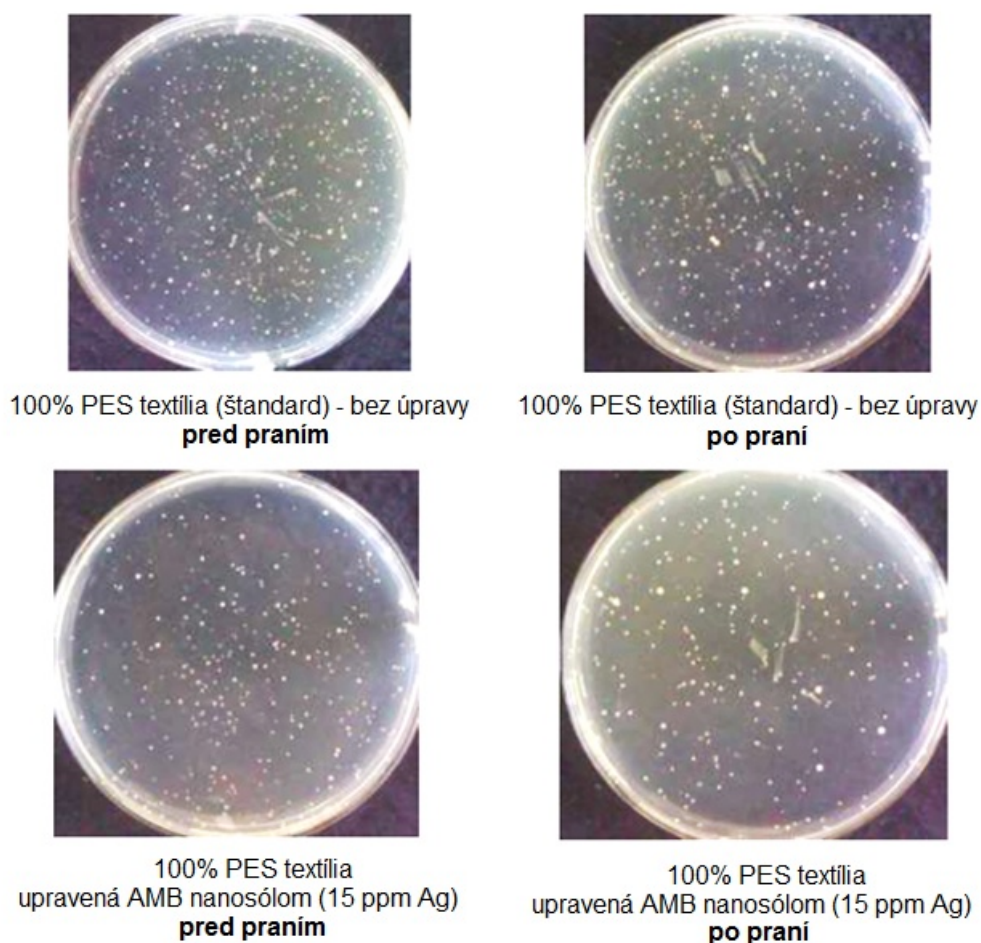


100% ba textília
upravená AMB nanosólom (15 ppm Ag)
pred praním



100% ba textília
upravená AMB nanosólom (15 ppm Ag)
po praní

Obr. 8 Porovnanie rastu baktérií na agare po kontaktnej dobe (24 hod). Inokula baktérií s neupravenými (štandard) a upravenými textíliami zo 100% ba tkaniny



Obr. 9 Porovnanie rastu baktérií na agare po kontaktnej dobe (24 hod). Inokula baktérií s neupravenými (štandard) a upravenými textíliami zo 100% PES tkaniny

Výsledky antimikrobiálnej účinnosti, dokumentované na Obr. 8, potvrdzujú vysokú aktivitu strieborných iónov na povrchu 100% bavlnenej textílie pri veľmi nízkej koncentrácii Ag na úrovni 15 ppm/l. Uvedená vysoká účinnosť sa nezmenila ani po 5 cykloch prania. Táto skutočnosť nepriamo potvrdzuje, že na povrchu bavlnenej textílie pravdepodobne dochádza k tvorbe fyzikálno-mechanických väzieb medzi AMB nanosólom pripraveným z organosilánov a vláknami bavlny.

3.2 Hodnotenie stálosti AMB úpravy po vykonaní prania na ďalších textíliách

V Tab. 4 sú uvedené výsledky AMA po aplikácii väčšieho množstva antimikrobiálneho nanosólu (10 l) s cieľom overenia reprodukovateľnosti účinnosti po polo-prevádzkovej príprave nanosólu, hodnotenia

antimikrobiálnej účinnosti a stálosti úpravy po vykonanej údržbe, zároveň s overením účinnosti AMB nanosólu s obsahom nižších koncentrácií Ag (3,75 a 7,5 ppm Ag).

Na základe porovnania výsledkov AMA na 100% bavlnenej textílii, bez rozdielu - tkanina aj pletenina, je možné konštatovať, že bola dosiahnutá bakteriocídna účinnosť s vysokým stupňom redukcie počtu baktérií *Staphylococcus aureus* aj pri veľmi nízkych koncentráciách Ag v roztoku AMB nanosólu.

S cieľom zistenia príčiny nižšej stability antimikrobiálnej úpravy na polyesterovej textílii po praní bola textília, po úprave antimikrobiálnym nanosólom s obsahom 15 ppm Ag, podrobená termofixácii pri teplotách od 150 do 200°C. Následne vykonané hodnotenie AMA nepotvrdili priaznivý vplyv teploty termofixácie na zvýšenie stálosti antimikrobiálnej úpravy.

Tab. 4 Výsledky hodnotenie AMA na 100% bavlnených textíliách (pleteniny, tkaniny) upravených AMB nanosólom s obsahom 3,75 ppm resp. 7,5 ppm striebra

100% ba textília	konc. Ag v nanosóle (ppm Ag)	Pred práním	Po praní (5 cyklov údržby)*
		Redukcia počtu baktérií R [%]	Redukcia počtu baktérií R [%]
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
tkanina, plátno	bez	0	0
pletenina, jednolícna	bez	0	0
pletenina, záťažná	bez	0	0
tkanina, plátno	3,75	99,99	89,80
pletenina, jednolícna	3,75	99,99	99,00
pletenina, záťažná	3,75	99,67	98,24
tkanina, plátno	7,5	99,99	95,28
pletenina, jednolícna	7,5	99,94	99,82
pletenina, záťažná	7,5	99,93	91,82

Poznámka: *laboratórne pranie

Tab. 5 Porovnanie výsledkov hodnotenia AMA v dvoch akreditovaných laboratóriách

Použitá metóda		1.akredit. lab.	2.akredit. lab.
AATCC 100-2012	<i>Staphylococcus aureus</i>	>99,94	>99,94
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	>99,94	>99,93
ASTM E 2149	<i>Staphylococcus aureus</i>	86,67	87,5
	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	39,98	44,0

Vzhľadom na citlivosť metód hodnotenia antimikrobiálnej účinnosti je vhodné opakovane preverovať reprodukovateľnosť výsledkov resp. vzájomnými porovnávacími skúškami sledovať spoľahlivosť hodnotenia použitím rôznych metód.

Na základe medzilaboratórneho porovnania hodnotenia antimikrobiálnej účinnosti s ďalším akreditovaným laboratóriom vyplynulo, že najvhodnejšou metódou pre stanovenie účinnosti antibakteriálnej úpravy textilných materiálov upravených antimikrobiálnym nanosólom je skúšobná metóda AATCC 100-2012 (Tab. 5), ktorá potvrdila redukciu počtu baktérií na úrovni >99,93% pre obe testované baktérie.

Hodnoty s nižšími redukciami, získané skúšobnou metódou ASTM E 2149, mohli byť zapríčinené kratšou kontaktnou dobou (1 hod) medzi vzorkou textílie a bakteriálnym inokulom, na rozdiel od podmienok pri skúšobnej metóde AATCC 100-2012 (kontaktná doba 24 hod).

AMB nanosólom upravené textílie boli hodnotené aj podľa skúšobnej metódy STN EN ISO 20645 „Plošné textílie. Zisťovanie

antibakteriálnej aktivity. Difúzna skúška na agarovej vrstve“, ktorou sa však nepotvrdil žiadny antibakteriálny účinok.

Predpokladaným dôvodom je zrejme skutočnosť, že pri podmienkach priebehu skúšky antimikrobiálna úprava, t.j. Ag⁺ ióny, nedifundujú do agaru.

4 ZÁVER

V rámci experimentálnych prác boli rozpracované a overené postupy prípravy antimikrobiálnych nanosólov (koagulačná a dispergačná metóda) s vybranými účinnými látkami a katalyzátormi. Vhodnosť vybraných antimikrobiálne účinných látok a katalyzátorov sól-gélovej syntézy, spolu s výberom vlastných nosičov, resp. organosilánov, bola overená aplikačným spôsobom, pri zvolených podmienkach na vybrané textilné materiály s nasledovnými závermi:

– kyselina citrónová je vhodná ako katalyzátor sól-gélových reakcií pre slabo kyslé prostredie s vylúčením zásaditých organosilánov,

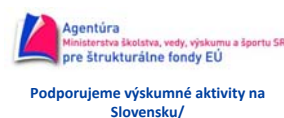
- kyselinu citrónovú je možné obohatiť o Ag^+ ióny a následne pripraviť modifikovaný katalyzátor pre sól-gélové reakcie,
- experimentálne bol preukázaný antimikrobiálny účinok citranu strieborného,
- obsah Ag^+ v roztoku nanosólu je možné stanoviť v požadovanom rozsahu pre zabezpečenie dostatočného antimikrobiálneho účinku,
- boli stanovené limitné hodnoty obsahu antimikrobiálne účinnej látky Ag^+
- laboratórne boli overené viaceré skúšobné metódy pre hodnotenie antimikrobiálnej aktivity (AMA) na 100% bavlnených a PES textíliách upravených AMB nanosólom. Po overení reprodukovateľnosti výsledkov je možné označiť skúšobnú metódu podľa normy AATC 100-2012 za dostatočne citlivú a experimentálne spoľahlivú.

Viacnásobným experimentálnym overovaním AMA, pri minimálnom a maximálnom limite obsahu aktívnej látky v antimikrobiálnych nanosóloch, aj na základe vykonaných opakovaných aplikácií s cieľom potvrdenia reprodukovateľnosti výsledkov hodnotenia AMA, boli stanové nasledovné hodnoty:

- maximum 30 ppm Ag, (resp. 60 ppm považované za rizikový limit z dôvodu potenciálnej zmeny farebného odtieňa farebenej textílie),
- minimum 3,75 ppm Ag.

Z hľadiska permanentnosti antimikrobiálnej úpravy, s použitím nanosólov, sa ako vhodnejšie javili textílie zo 100% bavlny.

Pod'akovanie: Tento príspevok vznikol v rámci riešenia projektu „Výskum technológií a výrobkov pre Inteligentné a TECHnické TEXTílie (VY-INTECH-TEX)“, kód ITMS: 26220220134, za finančnej podpory Európskeho fondu regionálneho rozvoja (ERDF) a Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR na základe zmluvy č. 137/2010/2.2/OPVaV.



5 LITERATÚRA

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ISBN: 9783527306732, 3185-3192
2. www.saltlakemetals.com/Solubility_Of_Silver_Com_pounds.htm
3. Holzbecher, Churáček: Analytická chémia, SNTL Praha 1987
4. Jesenák K.: Sól - gélové metódy, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, 2005
5. preklad: P 2358: [Stanovisko ku kyseline citrónovej (a) citranu striebornému], EC SCCP/1196/08, VTEI - VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r. o., Žilina
6. Jesenák K.: Analýza veľkosti častíc, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, 2008
7. www.aatcc.org
8. www.astm.org
9. www.sutn.sk

ANTIMICROBIAL NANOSOL AND ITS APPLICATION ON TEXTILES

Translation of the article

Antimikrobiálny nanosól a jeho aplikácia na textilie

The contribution describes conditions of preparation of antimicrobial (AMB) nanosols using so-called coagulating and dispersing process. Chemical processes of formation silver citrate and subsequently metal complex of silver citrate suitable as catalyst for course of sol-gel reaction of nanosol preparation are characterized. Methods for identification of active nanoparticles in AMB nanosol solution, laser method, UV-VIS method and SEM microscopy after application of a nanosol layer on textile fibre are mentioned as well. Besides, methods for evaluation of antimicrobial activity (AMA) on cotton and polyester fabrics after finishing with AMB nanosol and after washing are described. AATCC 100-2012 method was confirmed as the most suitable one from a viewpoint of reproducibility of AMA results. Statements concerning suitability of usage of citric acid as catalyst of sol-gel reactions and antibacterial effect of silver citrate are given in the conclusion. Limit values of Ag content in the antimicrobial nanosol from a viewpoint of efficiency and safety of its application were determined as well.

APPROACH TO ELECTRO-CONDUCTIVE PARAMETERS OF BLENDED Ag/PA TEXTILE YARNS FOR INTELLIGENT TEXTILE STRUCTURES

Robert Hudec, Miroslav Benco, Slavomir Matuska, Patrik Kamencay
and Martina Zachariasova

*Department of Telecommunications and Multimedia, University of Zilina
Zilina, Slovak Republic*

{robert.hudec, miroslav.benco, slavomir.matuska, patrik.kamencay, martina.zachariasova}@fel.uniza.sk

Abstract: *In recent years, intelligent textiles have growing market potential. In this paper, an investigation of electro-conductive parameters of blended yarns based on electro-conductive silver coated fibre and standard polyamide or polypropylene fibres were measured. Our research is focused on the several objectives important in electro-conductive yarns design and application into intelligent clothing. In detail, the effect of numbers of silver fibres, draft and twists, the effect of external heating source on electrical and temperature parameters were tested. Likewise, the possibilities of electro-conductive yarn as power cables and data bus were tested too.*

Keywords: *intelligent textile, electro-conductive yarn, communication technology, power and data wire.*

1 INTRODUCTION

In recent years, the rapid development of the textile and clothing technology has been increased. The research is oriented to innovation of standard materials by specific modification to prepare multifunctional materials and wearable clothing with higher value. The close connection with field of microsystems, nanotechnology, communication technologies and signal processing allows miniaturization and non-invasive intelligent monitoring of physiological functions of human body by sensors using "Smart" materials and "smart" fabrics (also called electronic textiles or e-textiles) [1].

The monitoring of physiological functions by smart clothing allows to capture, record, process and transmit signals such as: muscle activity (respiration), activity of the heart (ECG), activity of the nervous system (EEG), body temperature and others. Active (sensitive) elements of intelligent clothing are smart textile sensors - electrodes. These sensors are integrated to clothing to sense electrical signals generated by a human body [2, 3]. The textile sensors manufacture uses special types of yarns, which include filament

with high electrical conductivity. This reduces resistivity at the interface skin - electrode. Currently, after years of intensive development, the market offers several types of conductive filaments or yarns, such as: metal wires (stainless steel wires, copper wires etc.), metal-coated yarns (silver plated polyamide yarns) respectively yarns containing a dispersed phase of the conductive material (e.g. carbon) [4].

For the research and development of textile yarns with electro-conductive features, it is necessary to take in consideration and respect the properties of conductive yarns and ways to achieve satisfactory conductivity while respecting the specific characteristics and conditions of use with integrated electronics [5-8]. The motivation of our research has been specified to next objectives:

- Is it possible to use textile electro-conductive yarns as a power supply for electronics of distributed sensor placed over whole intelligence clothing?
- What is the appropriate voltage level, and what is the maximum load of electric current flowing through electro-conductive yarn?

- What are the power features of individual electro-conductive yarns?
- Is it possible to use electro-conductive yarn as a heating source?
- What is the impact of ironing process on electrical parameters of the yarns?
- What transfer rates with low bit error (Quasi Error Free) can be achieved using standard communication standards of microchip solutions?

The outline of this paper is as follows. Backgrounds about preparation of electro-conductive blended yarns based on electro-conductive silver coated filament (Ag) and standard polyamide (PA) or polypropylene (PP) filaments are introduced in the section 2. In the section 3, three experiments related to electrical and temperature investigation are presented and discussed. Finally, the brief summary about achieved results and future tasks are discussed in the section 4.

2 ELECTRO-CONDUCTIVE TEXTILE MATERIALS

The experimental part was mainly oriented to verify the workability of electrically conductive yarns into a mixed assortment of specialty yarns, prepared using twisting technology on multifunctional device DirecTwist-2B. Blended yarns were prepared under different technological conditions as twisting a different number of electrically conductive filaments in the construction of a blended yarn.

Electro-conductive blended yarns based on electro-conductive silver coated filament and standard polyamide (PA) or polypropylene (PP) filaments were produced and tested. The high quality electro-conductive silver coated filament (hereinafter referred to as the reduction of working designation "Ag") was chosen for electro-conductive yarn. The big advantage of silver based filament are its antibacterial properties and it does not cause allergic reactions with the corresponding electrical conductivity. All tested yarns were prepared by research company VÚTCH-CHEMITEX, spol. s r.o. (Zilina, Slovakia) using the commercial filament.

The structure of the blended electro-conductive yarns consists of non-conductive core (PP or PA) wound in a spiral conductive filament Ag. The two ways of wrapping the conductive and non-conductive filaments was used [4]:

- yarns wrapping in one direction called "Cabling",
- yarns wrapping in both directions called "Diamond".

For the experiments, the yarns with different numbers of electro-conductive filaments and construction type were tested. The detailed information about blended yarns is shown in Table 1.

Table 1 1st set of electro-conductive yarns

Blended yarn label	No. of Ag filaments	Average Resistivity R' [$\Omega/\frac{1}{2}m$]	Construction type of yarn
64A2.1/2012	2	459	Diamond
65A2.1/2012	4	203	
66A2.1/2012	6	125	
70A2.1/2012	8	83	Cabling
71A2.1/2012	10	65	

Similarly, the blended yarn with constant number of Ag filaments but different draft and number of twist were tested too. They are presented in the Table 2.

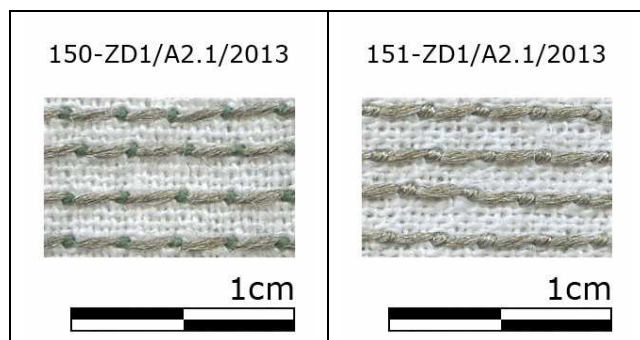
Table 2 2nd set of electro-conductive yarns

Blended yarn label	Yarn structure	Draft [N]	No. of twists [twist/m]
125A2.1/2012	5xAg + 1xPA	2.5	300
126A2.1/2012			250
127A2.1/2012			200
128A2.1/2012			150
129A2.1/2012		5.0	300
130A2.1/2012			250
131A2.1/2012			200
132A2.1/2012			150

Finally, in order to test the communication / transmission properties of Ag filaments, the 2 stitch structures containing the combination of 12 filaments Ag (top side)/ PA (bottom side) and Ag (top side)/Ag (bottom side) were prepared too. They are presented in the Table 3 respective in Figure 1.

Table 3 3rd set of electro-conductive stitches

Blended yarn label	No. of filaments	
	Top side	Bottom side
150 ZD1 A2.1/2013	12Ag	12PA
151 ZD1 A2.1/2013		12Ag

**Figure 1** Tested electro-conductive stitches: Ag/PA (left); Ag/Ag (right).

3 EXPERIMENTS

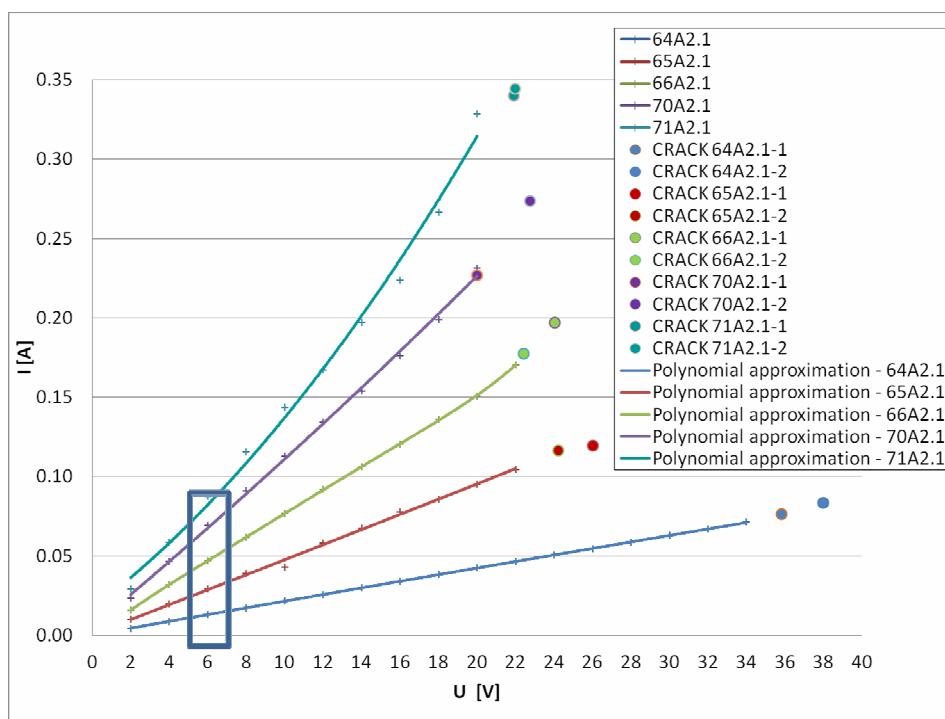
In this part, some experiments were made in order to find suitable yarn structure for utilization as power wire, data bus or textile sensor. Experiments were divided into 3 parts.

3.1 The effect of numbers of Ag filaments, draft and twists on electrical and temperature parameters

Electrical resistance is one of basic electrical parameters, which is important in the power, signal sensing and data transmission via electro-conductive yarns. In experiments, yarns at length 0.5 m and variable number of electro-conductive filaments shown in the Table 1 were tested.

Tested yarns were loaded by power source HAMEG HM 7042 and their electrical parameters were precisely measured by 6½ digit multi-meters AGILENT 34401A and FLUKE 8846A.

The aim of first set of experiments was to determine the maximum power load of blended yarn without self damage for power supply of dislocated sensor electronics. The 26 measurements with constant supply power range from 0-40 V on blended yarn with real electrical resistance from 102 to 103 Ω /m were realized. Tested yarns had average resistivity introduced in the Table 1 and the current dependency from voltage with crack current load is shown in Figure 2.

**Figure 2** Current dependence on voltage for blended yarns with different number of electro-conductive Ag filaments

From the experiments is evident that resistivity of blended yarns has approximately linear behaviour. Thus, the change of power load has no significant effect on electrical parameters until the critical point is not reached. In that point the yarn is overheated following the breakage.

The next experiment was dedicated to explore temperature dependence regarding to power load. For the temperature measurement, the contactless method by thermocam ThermoPro TP8S was used. Achieved behaviours are presented in Figure 3 and Figure 4, respectively.

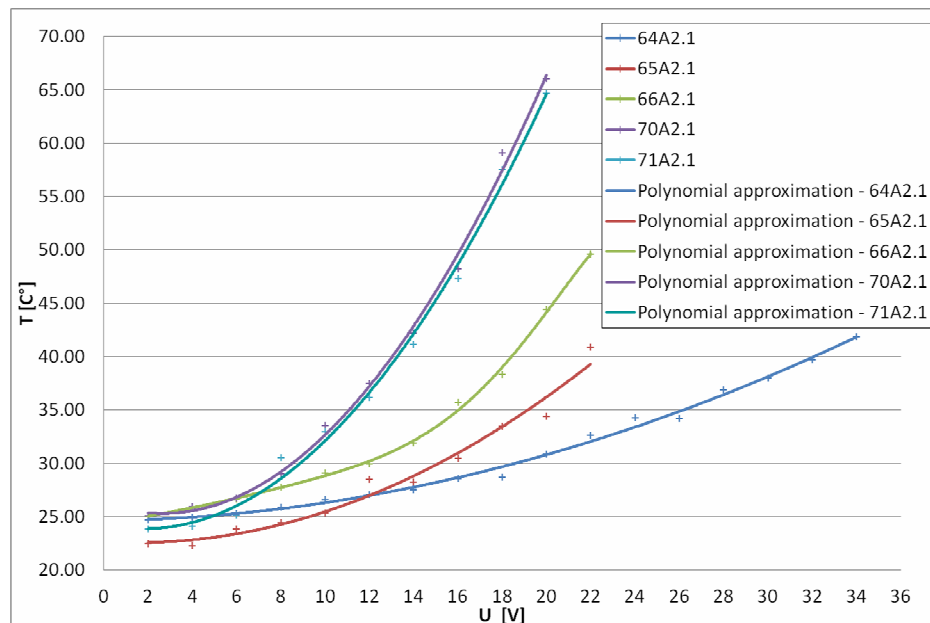


Figure 3 Temperature dependence on voltage for blended yarns with different number of electro-conductive Ag filaments

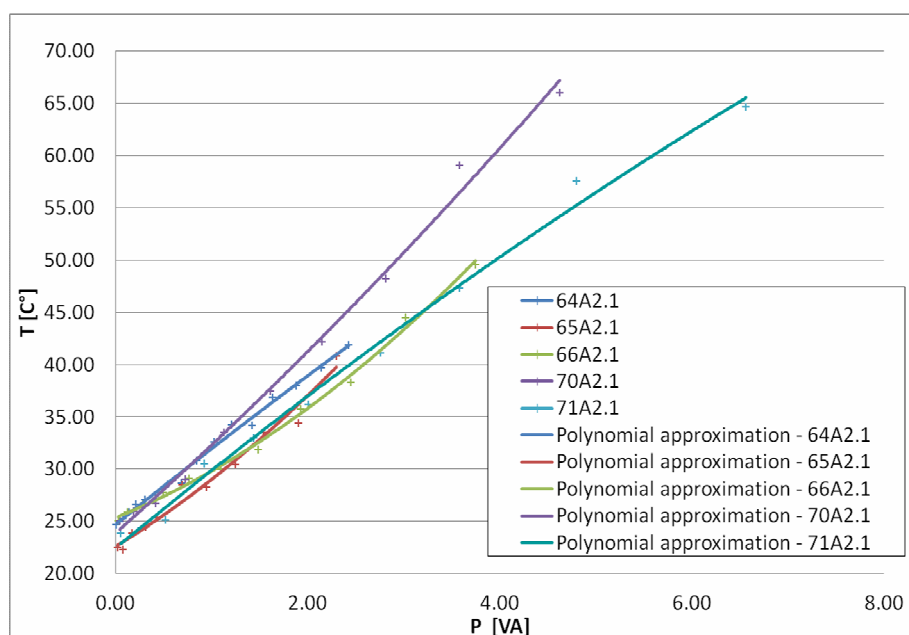


Figure 4 Temperature dependence on power load for blended yarns with different number of electro-conductive Ag filaments

In the real application with microprocessors such as ATMEGA 328P, the power management of power source plays key role in their implementation into wearable clothing. Useful power voltage U_D of present microprocessors is in the range of 3÷5 V and it can be successfully satisfy by thin 3.6 V battery (CR2450: 600 mAh). In this voltage range, the minimal temperature changes under 1°C were observed. Thus, all tested yarns are suitable for this purpose. For example, the 71A2.1/2012 yarn with length 0.5 m can feed the sensor electronics at $U_D=4$ V by direct current 60 mA (approximately 10 hours of operation time by CR2450 battery).

Furthermore, Figure 4 shows that temperature dependence on power load is linear what can be used as heating source. It is possible to reach more than 65°C by optimal power management. The maximum power load at $P=7.5$ VA were obtained by 71A2.1/2012 yarn with 10Ag-txr filaments that cracked at $U=22$ V, $I=344$ mA.

Next, the effect of the draft and number of twist on electrical parameters, were tested. The results are shown in Figure 5 and Figure 6. Experiments confirm that blended yarn parameters draft or the number of twists has no significantly impact on the electrical parameters.

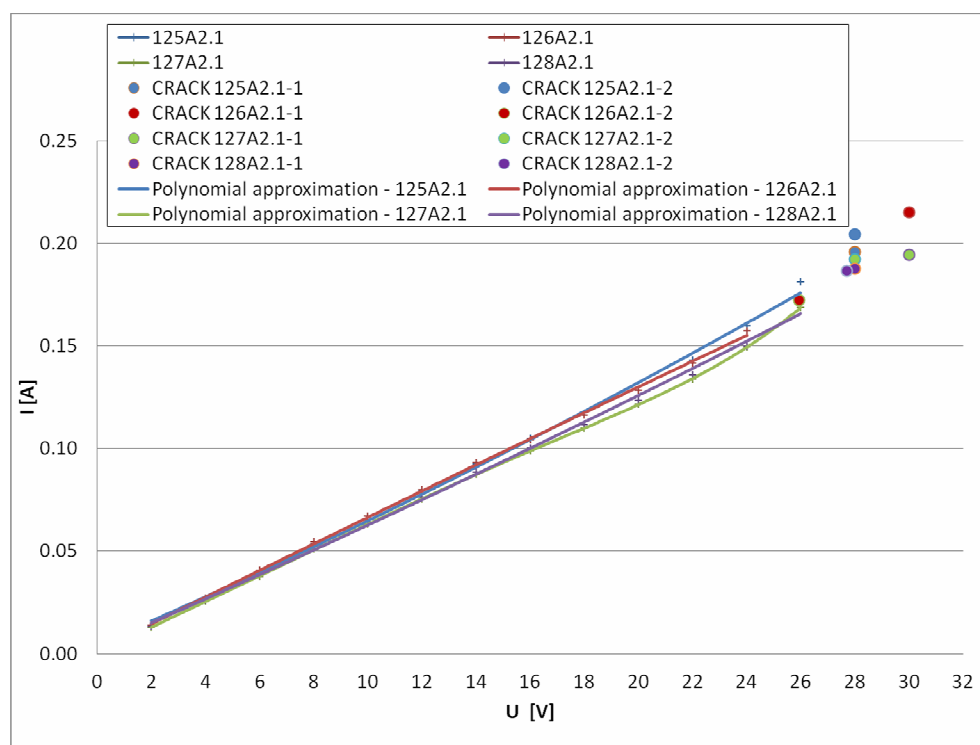


Figure 5 Current dependence on voltage for 5Ag filaments with constant draft = 2.5 N and different number of twists

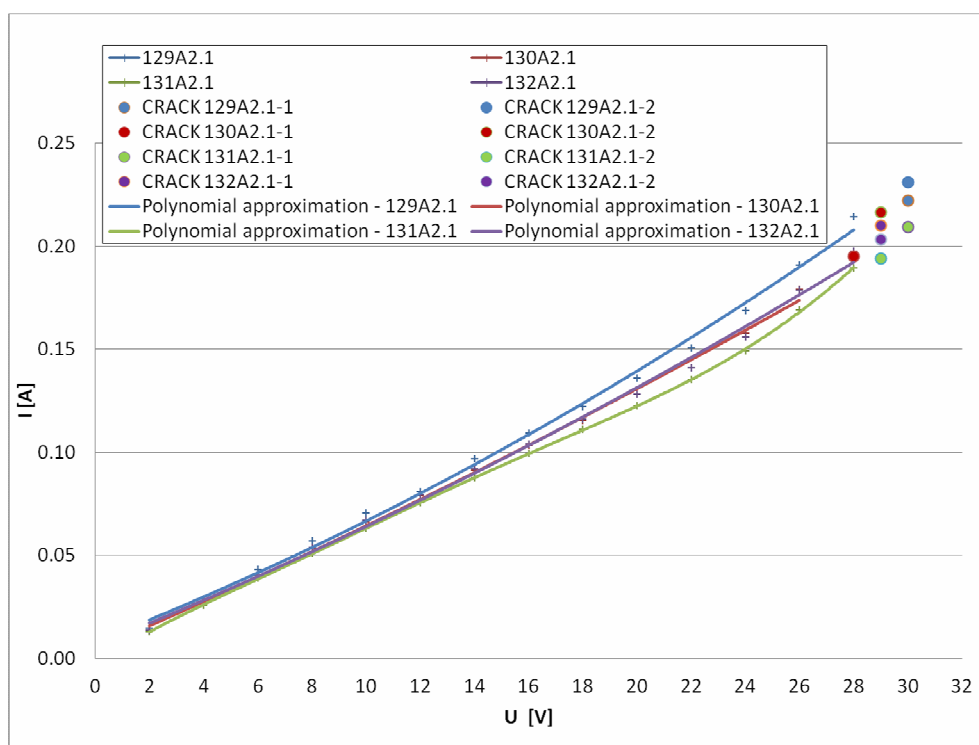


Figure 6 Current dependence on voltage for 5Ag filaments with constant draft = 5.0 N and different number of twists

3.2 The effect of external heating source on electrical parameter

Following experiment was devoted to investigate the impact of ironing process on electrical parameters of the yarns. Electrical

resistivity was measured by RLC bridge HAMEG HM8118 and Ag-trx yarns were preheated by external heating plate WELLER WHP 200 (up to +400°C).

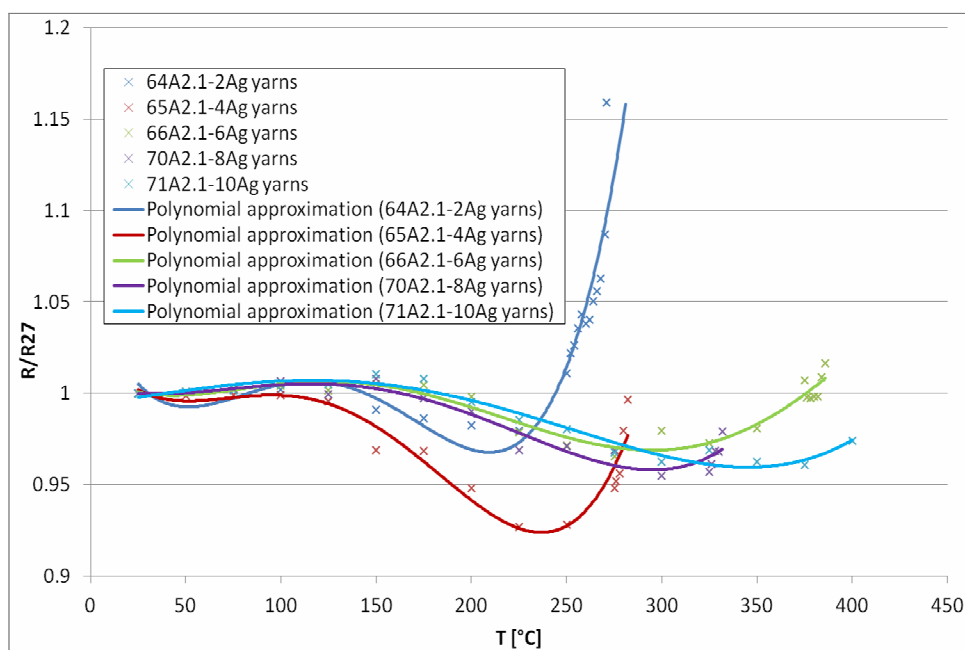


Figure 7 R/R27 dependences on temperature of external heating

In Figure 7, the relative yarn resistance dependences on external heating source are shown. R27 is resistance of yarn measured at 27°C. For common ironing temperatures (~200°C), all tested yarns had no significant changes of electrical resistivity. The small wavy effect was probably caused by structural changes of yarn at critical temperatures closely to crack. Furthermore, increased number of Ag filaments shifts the maximal ironing temperature up to 400°C. It can be explained by fact that higher number of Ag filaments serves as a heating cover shield that protects PA core.

3.3 Electro-conductive yarn as power cables

In next experiments, the possibilities of yarns usage as power cables were investigated.

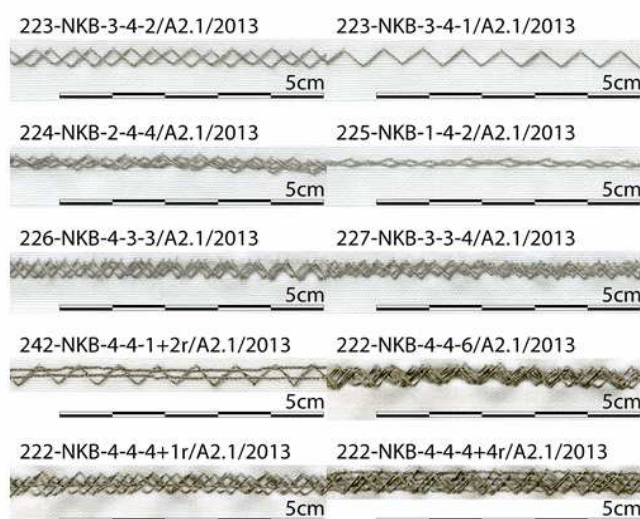


Figure 8 The example of tested stitches

The 78 cables with length 10 cm in different stitch modifications were designed and the electro conductivity of these cables was measured. The example of power cables dataset is shown in Figure 8. The results of measurement are shown in Figure 9. The best conductivity was obtained by cables 222-NKB-4-4-4+4r/A2.1 and 222-NKB-4-4-4r+4/A2.1 with resistance about 0.2 Ω/cm, where 222 is registration number, NKB marks power cable based on B stitch type (zig-zag), 4-4- is stitch width and density, 4+4r is stitch

with 4 sews with B stitch and 4 sews with direct stitch. A2.1 is number of activity.

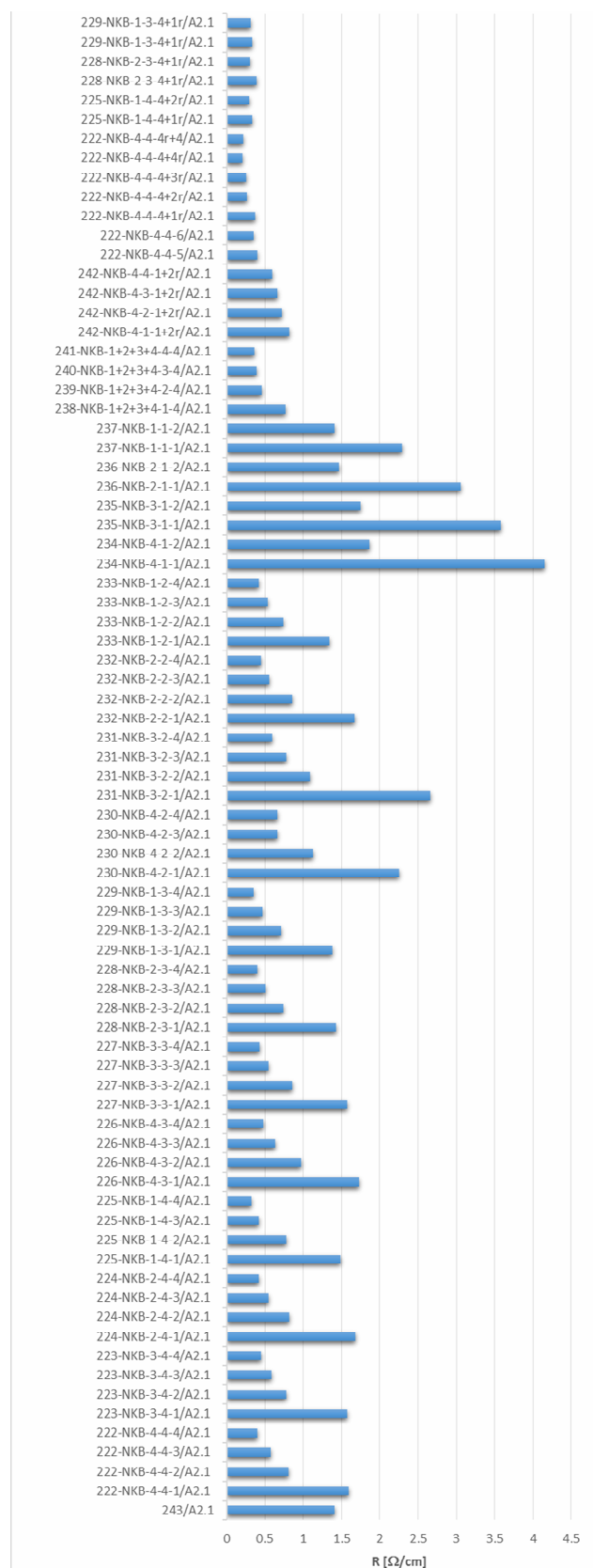


Figure 9 Average values of resistance of stitches utilized as power cables

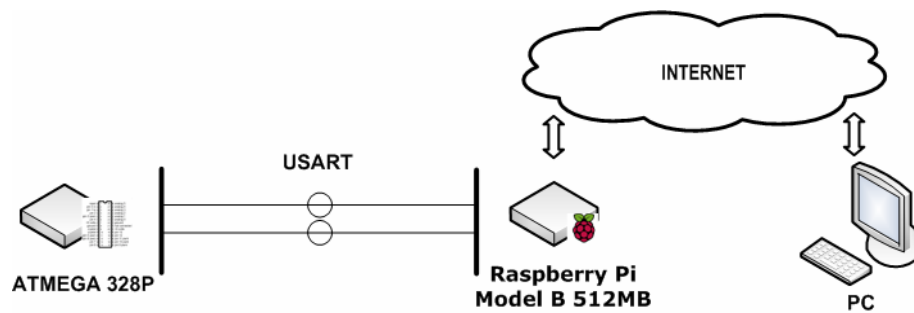


Figure 10 Block diagram of testing the communication via Ag filaments

3.4 Electro-conductive yarn as data bus

In last experiment section, the communication limits of Ag filaments and stitches presented in Table 1 and Table 3 were tested. The aim is to establish a QEF (Quasi Error Free) communication interface. In Figure 10, the block diagram constructed in order to achieve the communication limits of USART (Universal Synchronous/ Asynchronous Receiver and Transmitter) via Ag filaments.

In the experiment, the communication limits were tested by sending worst bit combination (8-bit word, 10101010) at various symbol rate equal to 2400, 9600, 38400, 115200 [baud]. The communication lengths were set up on 0.5 m, 1 m, 2 m, and 3 m. The worst combination of yarn with higher resistivity/m (yarn:64A2.1/2012; 2.8 kΩ/yarn) and long distance between transmitter-receiver ($l=3$ m) serves to find communication error limit. Moreover, the safe and error free communication $BER > 10e^{-6}$ was achieved. Realised experiments confirm that the communication through electroconductive blended yarns is safe. The errors in communication were found for $R > 5.6$ kΩ/yarn (symmetric wires) and $R > 22$ kΩ/yarn (asymmetric wires).

Using the battery CR2450 to power ATMEGA 328P, approximately 3000 h of operation time in standby mode ($U_{D-STANDBY} = 1.8$ V, $I_D = 0.2$ mA) or 90 h of operation time in communication mode ($U_{D-USART} = 3$ V, $I_{D-USART} = 6.67$ mA) can be achieved.

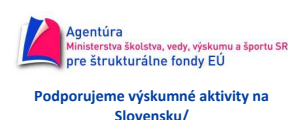
4 CONCLUSION

In this paper, the experiments on electro-conductive yarns were presented. We made

several measurements to find out the workability and usability of blended yarn. Realized experiments confirm that yarns have appropriate parameters for data and power wires in an intelligent textile structures. The textile yarns can be used in both decentralized and centralized power supply. In the case of decentralized one at ~ 3 V of power supply, the Ag filament will be used for data transfer only. On the other side, the centralized one at > 3 V of power supply, the Ag filament will be used for both power and data transfer. The electro-conductive yarns can be heated by external heating source (ironing, soldering) up to 400°C . Moreover, tested Ag/PA yarns can be used as heating source up to 65°C without any structural and electrical damages, too. From the data transfer point of view, the established communication link through electro-conductive blended yarns provide QEF channel achieved for all transfer data rates via USART.

Finally, our approach has shown that improvement of electro-conductive parameters can be achieved by appropriate combination of sewing stitches.

Acknowledgment: This contribution has been supported by the project "Research on technologies and products for smart and technical textiles (VY-INTECH-TEX)" ITMS: 26220220134, under financial support by the European Regional Development Fund (ERDF) and the Ministry of Education, Science, Research and Sport of Slovak Republic, contract no. 137/2010/2.2/OPVaV.



5 REFERENCES

1. Yung-Cheng Ma; Yi-Ping Chao; Tzung-You Tsai: Smart-clothes - Prototyping of a health monitoring platform, Consumer Electronics, Berlin (ICCE-Berlin), 2013. ICCEBerlin 2013. IEEE Third International Conference on, 9-11 Sept. 2013, pp.60-63, DOI: 10.1109/ICCE-Berlin.2013.6698063
2. Alzaidi A.; Linfeng Zhang; Bajwa H.: Smart textiles based wireless ECG system, Systems, Applications and Technology Conference (LISAT), 2012 IEEE Long Island, 4 May 2012, pp.1-5, DOI: 10.1109/LISAT.2012.6223206
3. Pantelopoulos A.; Bourbakis N.G.: A Survey on Wearable Sensor-Based Systems for Health Monitoring and Prognosis, Systems, Man, and Cybernetics, Part C: Applications and Reviews, IEEE Transactions on, Vol. 40, No.1, Jan. 2010, pp. 1-12
4. Balogova L., Sestak J., Remekova V., Dzupaj A., Gala M. and Babusiak B.: Štúdium vplyvu štruktúry špeciálnych zmesných priadzí na ich elektrovodivé vlastnosti, Vlákna a textil, ročník 19(4), 2012, pp. 27-35 (in Slovak)
5. Rattfaelt L., Linden M., Hult P., Berglin L., Ask P.: Electrical characteristics of conductive yarns and textile electrodes for medical applications, Med Biol Eng Comput 45(12, 2007, pp. 1251-1257
6. Cottet D., Grzyb J., Kirstein T., Troester G.: Electrical characterization of textile transmission lines, IEEE Trans Adv Packaging 26(2), 2003, pp. 182-190
7. Yang Y., Cho G.: Novel stretchable textile-based transmission bands: electrical performance and appearance after abrasion/laundry, and wearability, Hum-Comput Interact, Part III, 2009, pp. 806-813

VÝSKUM ELEKTRO-VODIVÝCH PARAMETROV ZMESNÝCH Ag/PA TEXTILNÝCH PRIADZÍ PRE INTELIGENTNÉ TEXTÍLIE

Translation of the article

Approach to electro-conductive parameters of blended Ag/PA textile yarns for intelligent textile structures

Intelligentné textílie majú v súčasnosti rastúci trhový potenciál. Tento článok sa venuje meraniu elektro-vodivých parametrov zmesných priadzí, ktoré boli vytvorené elektro-vodivými postriebrenými vláknami a štandardnými polyamidovými alebo polypropylénovými vláknami. Výskumné aktivity boli zamerané na niekoľko cieľov, ktoré boli z pohľadu návrhu elektro-vodivých priadzí a ich aplikácii do inteligentného oblečenia dôležité. Detailnejšie bol skúmaný vplyv počtu strieborných vlákien, draftu a zatočenia a taktiež aj vplyv externého tepelného zdroja na elektrické a teplotné parametre vlákien. Rovnako boli preskúvané možnosti využitia elektro-vodivých priadzí ako napájacích vodičov a dátových zberníc.

EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF LIQUID MOISTURE TRANSMISSION THROUGH TEXTILES

Renáta Nemčoková and Petra Komárková

*Technical University of Liberec, Faculty of Textile Engineering, Department of Clothing Technology, Studentská 2, 461 17, Liberec, Czech Republic
renata.nemcokova@tul.cz, petra.komarkova@tul.cz*

Abstract: *Liquid moisture transmission through textiles plays an important role in the physiological comfort of functional clothing design. This paper focuses on the spread of liquid moisture in textiles by means of a new measurement method. This research allows to observe the speed of liquid moisture absorption by examined materials in real time (e.g. human skin perspiration) and to transfer this moisture from the inner surface to the outside of the fabric. A thermographic camera is used as a measurement device visualising thermal fields by making visible interfaces of different materials provide with the possibility of detecting areas of liquid applied. Two stages of experiment were carried out, monitoring samples from the inner and outer surface. The result of this research presents an evaluation of functional fabrics based on observing their absorption and distribution of liquid moisture, which affects physiological comfort of the person wearing these fabrics.*

Keywords: *Functional underwear, physiological comfort, liquid moisture transmission, moisture management transport.*

1 INTRODUCTION

Moisture removal management is the basic evaluation criterion for materials which are meant to be used in functional clothes production. In the complex process of thermal regulation of human organism, the loss of heat from the skin is accompanied by the phenomenon of spontaneous perspiration. Moisture produced by a body wearing clothes is drained away from the skin surface capillary, by migration, diffusion or sorption. All four types of moisture removal participate in this process simultaneously. An optimal comfort state can be achieved by choosing proper textile clothing layers while the layer being in direct contact with the skin must drain away the biggest volume of moisture. We can influence the final properties of clothing concerning moisture removal and thermophysiological properties by choosing a different composition and structure of the textile material [1]. Clothing thermal insulation decreases during perspiration, and the amount of reduction varies from 2 to 8%, as related to water accumulation within clothing ensembles [2].

There have been a number of studies concerning the link between liquid moisture transmission and fabric porosity, its air permeability and fiber type. When moisture transmission emerges in a fabric, a combination of transmission mechanism occurs – that of capillary drain-off as well as that of gas and condensed water diffusion. These processes are, of course, influenced by fiber hydrophilicity, by moisture content needed to be drained away from the body as well as by weather conditions. In the case of perspiration removal, the combination of liquid and vapour transmission is important. When moisture content is low, moisture transmission (i.e. fluid diffusion or capillary drain-off) is very low compared to water vapour diffusion, whereas when there is a large volume of water, it is capillary absorption that becomes the main mechanism of liquid moisture transmission [3].

One of the most recent studies suggests that diffusion is the main moisture transmission mechanism under low moisture content conditions. Water vapour diffusion is dependent mainly on fabric porosity. Convection transmission is important during

the transmission of perspiration from the skin into the atmosphere when there is some air flow. As the speed of the airflow increases, convection liquid moisture transmission increases, too. Wickability plays an important role in the moisture transmission when moisture content in clothing is very high and the body produces large amounts of liquid perspiration. For activities where perspiration production is very high, moisture transmission dynamics is a very important factor [4]. Mijovic et al. demonstrated that it is thermography can be used for assessing heat and moisture transport inside clothing systems. This study showed that thermography is an effective tool for assessing skin temperatures and sweat evaporation from clothing [5].

As for testing of liquid moisture transmission through materials, there are a number of methods which detect this property. Results obtained by different testing methods cannot be, however, compared directly to one another due to different testing conditions, used parameters and units. The behaviour of moisture transmission through fiber assemblies can be mathematically modelled and it is possible to predict its behaviour under real-use conditions. Expected results obtained from a mathematical model and simultaneously by an experimental analysis are very important in product development [6].

Thermographic camera to identify the moisture content is also using in other fields. For example in the last decade, many researches have been carried on the application of IRT to detect moisture in the materials of historic buildings. The study of Rosina describes optimal procedures to obtain reliable maps of moisture in building materials, at different environmental and microclimatic conditions [7].

Fabric Liquid Moisture Management properties is of course also possible to determine by using MMT method but there are limitations concerning the detection of the shape of wetted surface [8-10].

2 EXPERIMENTAL

Moisture transmission through a clothing layer is an integral process of the movement of liquid and gas moisture. The spread of liquid moisture in a fabric is made possible by capillary phenomena which arise due to the influence of mutual intermolecular forces of the liquid and those acting between the molecules of this liquid, the solid body and gas.

This article introduces a new experiment within the scope of which areas where liquid moisture spreads are observed by a thermographic camera. At first, the back of the fabric is video-recorded, followed by its face of the fabric. Based on the principles of electromagnetic wave motion, a thermographic camera is used in order to represent material characteristics in infra-red wavelengths.

The basis of the proposed method consists in testing flat fabric absorption capacity of drops simulating perspiration. The experiment allows monitoring in real time how fast a material is able to absorb liquid and the transmission of the moisture from back to the face of the fabric. The use of infrared cameras for monitoring the spread of liquid in the fabric is possible due to the visibility of liquid in infrared spectrum wavelengths.

2.1 Materials

Ten commercial fabrics, weft knitted fabrics having different meshes and thicknesses have been measured. Five samples have been tested for each material. The materials were defined by their material composition, fabric mesh and thickness, see Table 1.

2.2 Measurement conditions

Before being measured, the samples were washed and air-conditioned for 24 hours. The measurement was carried out in an air-conditioned room under constant conditions at a relative humidity of 65% and the temperature of 21°C.

Table 1 Structure and physical properties of tested materials

No.	Fabric/Raw material [%]	Fabric pattern	Weight [g/m ²]	Thickness [mm]
1	Cotton, 100	plain jersey fabric	220	0.79
2	Polyester Coolmaxfresh, 100 (antibacterial)	double jersey – interlock knit	145	0.65
3	Polypropylen, 100 (antibacterial)	double jersey – interlock knit	165	1.03
4	Polyester Coolmaxfresh/PE micro/Lycra, 62/32/6	double jersey – ribbed knit	175	0.68
5	Cotton/conductive fiber, 95/5	plain jersey fabric	152	0.55
6	Cotton, 100	plain jersey fabric	161	0.57
7	Micromodal/polypropylen, 52/48	double jersey –interlock knit	165	0.97
8	Cotton/polyester, 50/50	plain jersey fabric	154	0.62
9	Cotton, 100	plain jersey fabric	152	0.58
10	Cotton/polyester, 50/50	plain jersey fabric	157	0.57
11	Cotton, 100	plain jersey fabric	216	0.73
12	Polyester, 100	double jersey – interlock knit	180	0.75
13	Polyester, 100	plain jersey fabric	124	0.45
14	Wool Merino, 100	plain jersey fabric	150	0.55

The experiment took place in a measurement cabin with dimensions of 130×100×155 cm. This cabin was chosen because there was a requirement to perform the measurement in a dark chamber. All processes were automated in order to eliminate external environment influences and to ensure stable conditions.

2.3 Measuring equipment

The ThermoCAM S60 thermographic device was used to obtain a record for the analysis of thermal fields. Records of the measurements were evaluated using the ThermoCAM Researcher Professional program. Calculation of the size of the measured area was determined by means of the NIS - Elements image analysis system. Drops were applied by means of the FB32266 digital micropipette with volume 20 µl.

2.4 The course of the experiment

Samples were clamped in a frame which was fixed to the measuring system together with the pipette. The pipette was mounted in a rack and from the point of view of its frame, it was positioned in the angle of 45° in relation to the sample. Measurement of the liquid moisture spread area was divided into two stages. The first stage included recording of the spread of liquid on the back of the knitwear. The second one included recording

of the spread of liquid on its face. The length of the records was set to 180 seconds. The measurement procedure was identical for both measurement stages. The measuring system can be seen in Figure 1.

Thermocamera video recordings were saved in the form of sequences. The videos were subsequently processed in the NIS-ELEMENTS-AR 4.00.08 program which allows to perform image analysis data (see Figure 2). This was followed by the measurement of the area of absorbed liquid humidity (mm²) at intervals of 5 seconds.

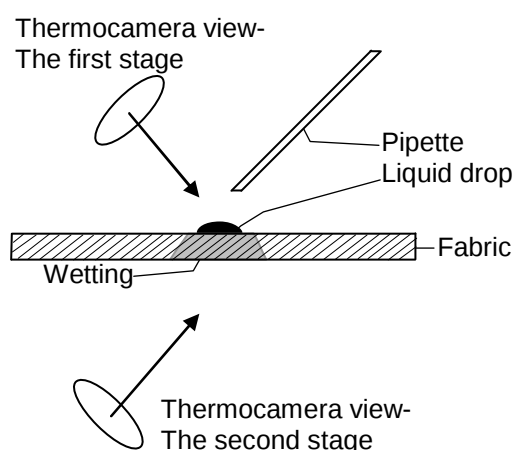


Figure 1 Simple model of the testing method - the liquid transfer processes through a fabric

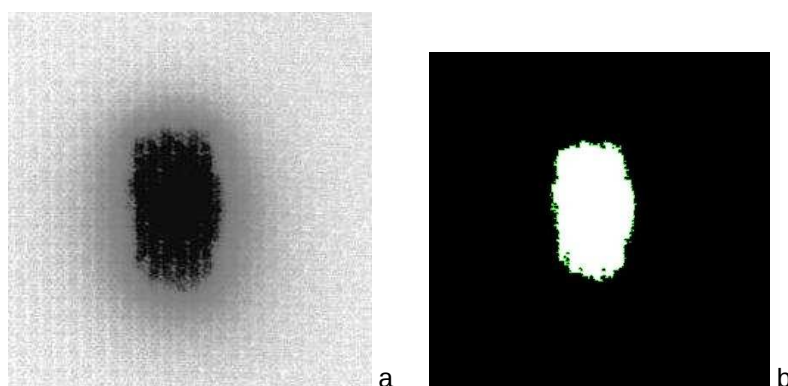


Figure 2 Thermographic picture distribution of the liquid drops across the fabric (a), transformation to binary image to process in image analysis software (b)

2.5 Evaluation methodology

The measured values show mean area values (mm^2) of five measurements of a particular material. Depending on the type of material, its structure as well as its composition, the wetting process is manifested by various liquid moisture spread speeds and sizes of the wetted area. The course of the experiment was divided into three phases (minute 1, 2, 3). To ensure results interpretation clarity, the values were compiled into intervals integrating similar data. The first interval comprises materials showing a slow progress and values increasing slightly. The second interval comprises materials with a faster progress of the wetting process. The third one includes materials in which the liquid spread is quick. The following figures (Figures 3 and 4) include an evaluation of the spread of liquid moisture depending on time, for back of fabric and face of fabric separately.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Experiment results – back of fabric

Wetting the inner surface of the sample should simulate the speed of absorption capacity of the material and liquid moisture spreading through the fabric when the human body produces perspiration.

– *Back of fabric - minute 1 of the wetting process, see Figure 3*

The measured values range from 0.11 mm^2 to 195.82 mm^2 . Interval 1: fabrics 4, 14, 11, 6,

9, 3, 7 represent a slow progress - measured values increase slightly. Interval 2: a medium progress, the wetted area gets bigger in some fabrics more quickly compared to the previous stages. It includes the following fabrics 5, 2, 8, 1. Interval 3: fabrics 13, 10, 12 represent a quick progress. Fabrics in which the increase of the area in time is quick and the wetted area is big, are suitable to be used for the first layer of clothing. Clothes made of this fabric will meet the conditions for achieving good physiological comfort. These fabrics will have a good absorbing capacity and it is possible to presume liquid moisture transmission to the outside surface of the clothing.

– *Back of fabric - minute 2 of the wetting process, see Figure 3*

The measured values range from 36.45 mm^2 to 386.09 mm^2 . Interval 1: the measured values increase slightly. It includes the following fabrics 14, 3, 6, 9, 5, 7. They still rank in the lowest interval. Interval 2: a medium progress, the wetted area gets bigger in some materials more quickly compared to the previous stages. It includes the following fabrics: 11, 1, 13, 2, 10, 8, 4. Interval 3: a quick progress, it includes fabric 12. This stage shows that some of the materials are still wetted only a little even during the second minute of the test. Some materials are stagnating because they have already achieved their maximum area during the first minute of the process. Only the wetted area of the material no.12 - 100% PL

is still getting bigger quickly and almost linearly.

- *Back of fabric - minute 3 of the wetting process, see Figure 3*

The measured values range from 45.76 mm² to 474.87 mm². Interval 1: there is no new wetted area or it is wetted only a little. It includes the following fabrics 3, 9, 6, 14. They still rank in the lowest interval. Interval 2: – the wetted area surface is stagnating. It includes the following fabrics: 13, 11, 1, 7, 10, 5. Interval 3: a quick progress, it includes the following fabrics 8, 2, 12, 4.

The last stage indicates whether the tested materials were able to spread liquid moisture during the following period of time. On the basis of these results, it is possible to say that in most materials, there is no significant change in the wetted area surface during the third minute of the process.

3.2 Experiment results – face of fabric, comparison with back fabric

- *Face of fabric - minute 1 of the wetting process, see Figure 4*

The measured values range from 0.14 mm² to 568.95 mm². Interval 1: a slow progress,

the measured values increase slightly. It includes the following materials (in ascending order): 2, 11, 4, 9, 6, 11, 8, 10. In these materials, the progress is identical both on the outer surface and the inner one. Interval 2: a medium progress; compared to the inner surface, the wetted area surface is bigger from the point of view of time. It includes the following materials: 1, 7.

Interval 3: a quick increase of the values of the wetted area. The values of the wetted area at the end of the first minute on the outer surface are bigger than those on the inner surface achieved as late as during the third minute. It includes the following materials: 5, 13, 12, 4.

The results of the first minute show how fast the transmission of liquid moisture from the back to the face of the fabric is. Of course, it is necessary to take into account also the effects of Earth's gravity in relation to the way the measuring system is laid out.

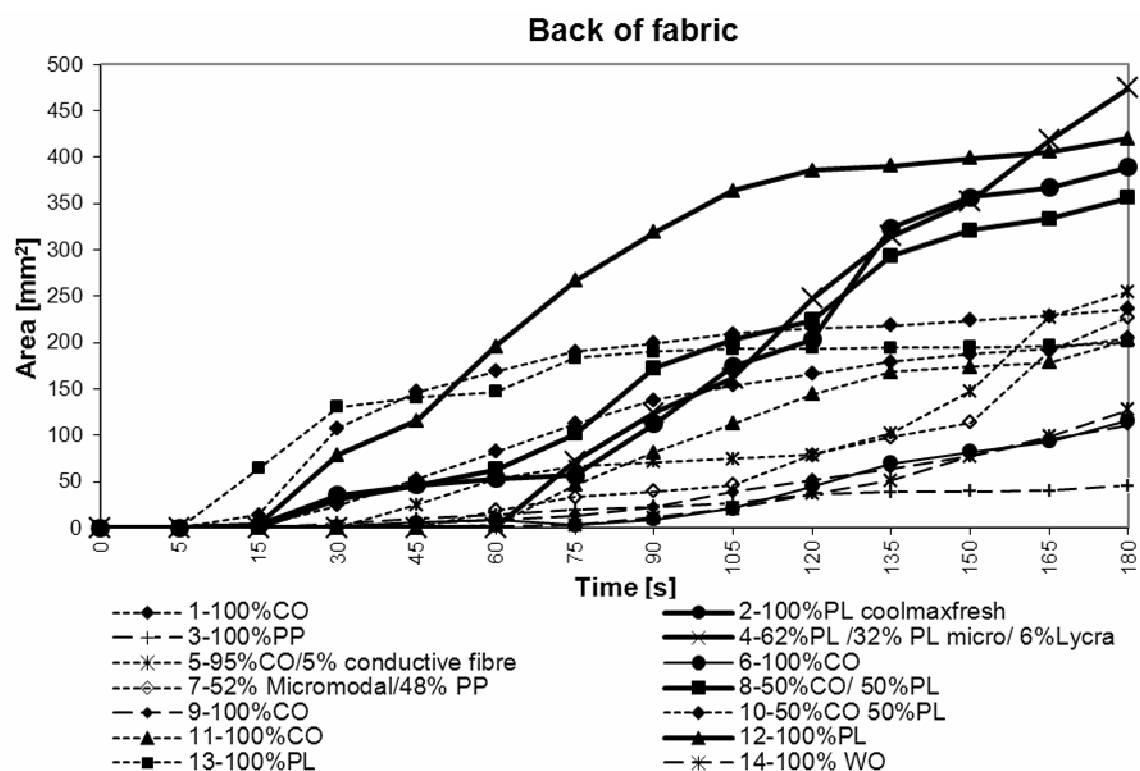


Figure 3 Graph showing the course of the wetting process of the back of fabric

– *Face of fabric - minute 2 of the wetting process, see Figure 4*

The measured values range from 31.76 mm² to 853.16 mm². Interval 1: a slow progress. It includes the following fabrics: 2, 9, 6, 14, 3.

The progress in these materials is identical on both the inner surface and the outer one. Interval 2: a medium progress, the area surface is slightly bigger from the point of view of time compared to the inner surface in identical materials. It includes the following fabrics: 11, 1, 10, 7, 8, 5. Interval 3: there is still a very quick increase of the values of the wetted area in case of the material no. 12 – 100% PL. The materials No. 13, 4 are already stagnating, the wetted area of the outer surface is, however, twice as big as the one on the inner surface in the same time interval. The results of the second minute still show some liquid moisture transmission from the inner surface to the outside of fabric.

– *Face of fabric - minute 3 of the wetting process, see Figure 4*

The measured values range from 59.95 mm² to 938.59 mm². Interval 1: a slow progress. It includes the following materials: 6, 3, 9, 14. In

these materials, there is no more significant spread of liquid moisture and the inner/outer surface ratio is unsatisfactory. A larger portion of the liquid moisture stays on the inner surface which is undesirable. Interval 2: a medium progress, the area surface is slightly bigger from the point of view of time compared to the inner surface in identical materials. It includes the following materials: 1, 11, 10, 7, 5. Interval 3: the increase in areas is very small when compared to the previous minute. It is expected that a significant liquid moisture transmission has already taken place during the first minute, which is a very positive feature in terms of material functionality. It includes the following materials: 8, 13, 4, 12. Material no.2 behaves differently, probably due to antibacterial treatment. It forms a barrier to moisture transport. In case of the material no. 12 - 100% PL the value of the surface is twice as big as the inner surface one.

The results of the third minute of measurement confirm the trend of absorbing capacity observed during the second minute of the wetting process.

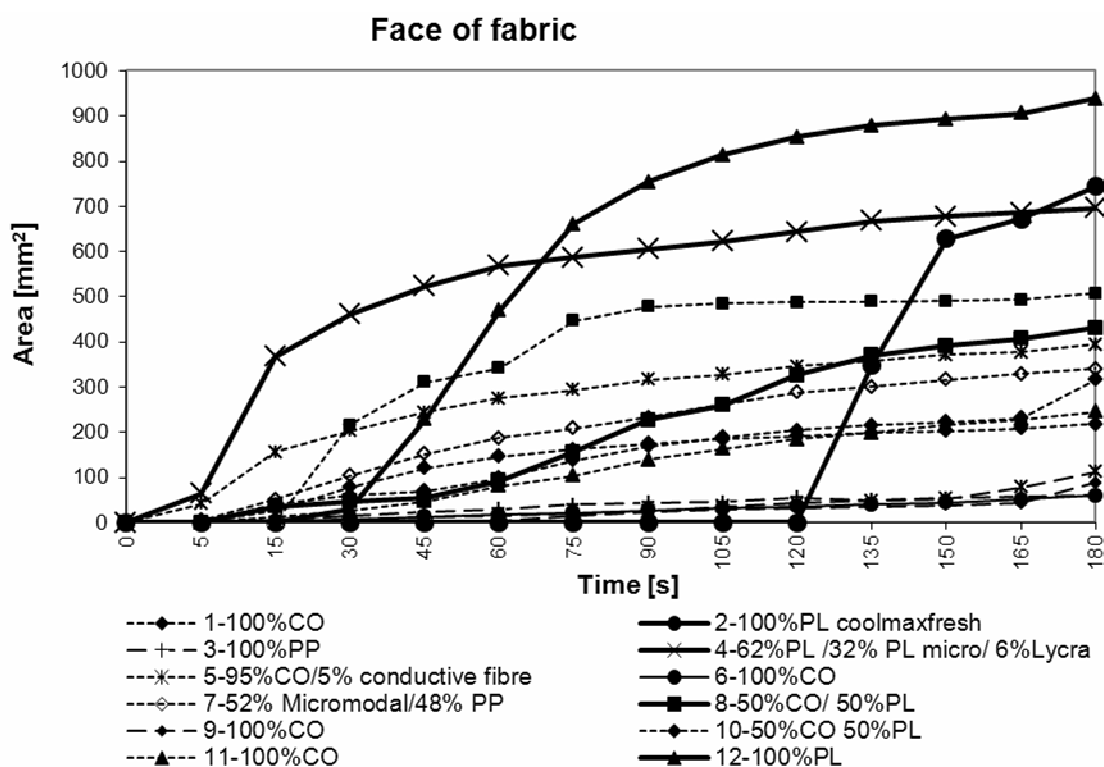


Figure 4 Graph showing the course of the wetting process of the face of fabric

The material which exceeds the other ones from the point of view of its liquid moisture management is only the material no.12 – 100% PL. At this moment, it is already clear from the results that material composition in combination with the structure of the material affects significantly the overall wetting progress and liquid moisture transmission.

3.3 The dynamics of liquid moisture transmission from the back to the face of the fabric

If we assume that the liquid moisture management from the back to the face of the fabric, which is as fast as possible, is convenient for the drain-off of perspiration away from the skin, we must observe the transmission from the back to the face of the fabric. The ratio of the measured areas may reflect the dynamics of the liquid moisture transmission. See Figure 5.

3.4 Discussion on results

The results of wetting the fabric on the back of fabric may indicate how fast the fabric is able to absorb and to spread liquid moisture on its surface. Wetting speed is an essential criterion in selection of materials for the given purpose. By observing the behaviour of the spread of liquid onto the outside of the fabric, we will get much more important results as

liquid transmission through the material is one of the conditions to label a material as suitable for functional clothes.

The influence of material composition on the wetting of process is evident. The best results are achieved by knitted materials having 100% polyester material composition (12 - 100% PL, 13 - 100% PL, commercial name Polartec). The material with the fastest spread of liquid moisture is clearly material no. 12 - 100% PL. The difference between these materials consists in fabric mesh and their structure. The patented fabric (Polartec) features a bi-component knit construction that uses different yarns on either side of the fabric. This creates two different surfaces: one that is optimized to move moisture away from the skin, the other to dry quickly.

The group, including materials made of 100% CO and 100% PP, has come out worst in the tests. Other mixed materials, 50% CO/ 50% PL, rank among average good materials. For each material, its wetted area surface on the back and the face of the fabric was compared in given time during the wetting process.

As confirmed by Scheurell et al. [11], the dynamics of liquid moisture transmission is an important feature which affects the perception of moisture on the skin in contact with the fabric.

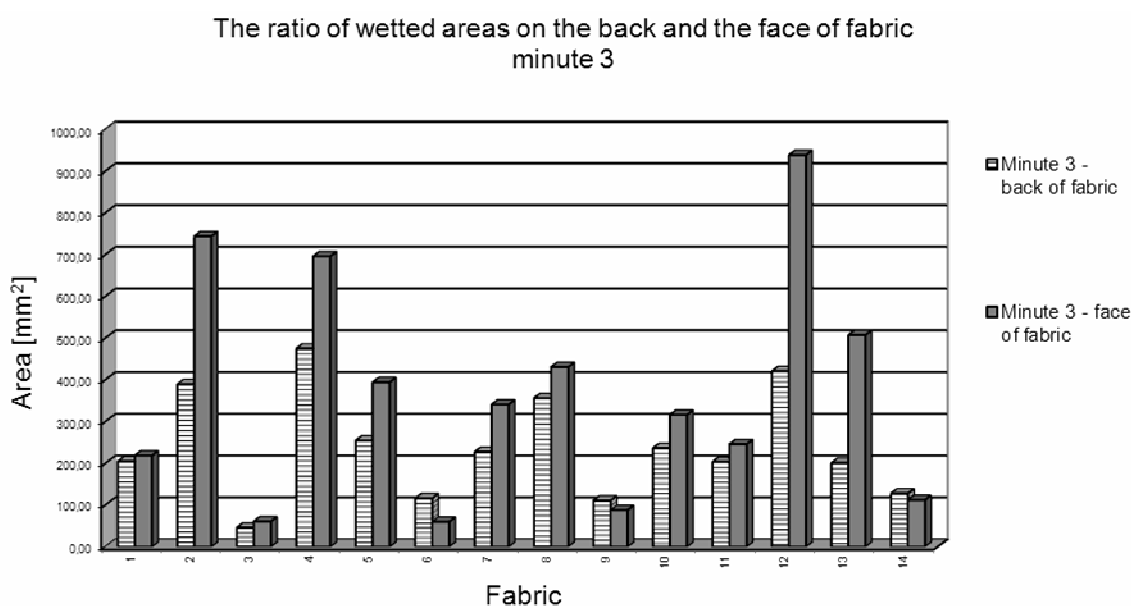


Figure 5 An observation of the dynamics of the liquid moisture transmission

4 CONCLUSION

The study has confirmed the findings of Adler et al. which found that although the ability to absorb moisture from skin is high in cotton materials compared to their high wettability, the surface wetting dynamics is not much good as moisture transmission to the outer surface (face of fabric) is not spontaneous due to low capillarity. In case of textile materials made of polyester fibers (predominantly Microdenier), the liquid is able to transport itself very quickly and in large quantities to the outer surface due to its big number of capillaries, and subsequently to the next layer or into the atmosphere. In this way, it provides its wearer with a dry a comfortable feeling. [2]

This experiment simulates removal of the perspiration away from the skin and the speed of the spread of liquid moisture through clothing. The results have of this investigation shown that the character of the material affects significantly moisture management which, alongside with water vapour permeability, constitutes an important aspect for clothes ensuring a high clothing comfort. The method using a thermographic system offers more options for textile testing. These findings provide the insights for future research and the authors of this article have already begun working on this. They include for example alternative measurement of fabric wicking, procedures including capillary elevation, test of materials drying, tests of new yarns with controlled hydrophilicity in new fabrics.

Acknowledgments: This research work was supported through Technology Agency of the Czech Republic Project No. TA01011253. The authors would like to thank Jitka Kolářová for her assistance in tests of experiment.

5 REFERENCES

1. Motawe M., Havelka A., Hes L., Kůs Z.: Comparative study for cotton and merinowool fabrics comfort properties, *Vlákna a textil*, Vol. 20, No. 1, 2013, pp. 3-8
2. Cen Y.S., Fan J. and Zhang W.: Clothing Thermal Insulation During Sweating, *Textile Research Journal*, Vol. 73, No. 2, 2003, pp. 152-157
3. Adler M.M., Walsh W.K.: Mechanisms of Transient Moisture Transport Between Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol. 54, No. 5, 1984, pp. 334-343
4. Das B., Das A., Kothari V.K., Fanguiero R., de Araújo M.: Moisture transmission through textiles: Part I: Processes involved in moisture transmission and the factors at play, *Autex Research Journal*, Vol. 7, No. 2, 2007, pp. 100-110
5. Mijović B, Salopek Čubrić I, Skenderi Z, Reischl U.: Thermographic Assessment of Sweat Evaporation inside Clothing Systems, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, Vol. 20, No. 5(94), 2012, pp. 81-86
6. Das B., Das A., Kothari V.K., Fanguiero R., de Araújo M.: Moisture transmission through textiles: Part II: Evaluation Methods and Mathematical Modelling, *Autex Research Journal*, Vol. 7, No. 3, 2007, pp. 194-216
7. Rosina E. and Ludwig N.: Optimal thermographic procedures for moisture analysis in building materials, *Proc. SPIE 3827, Diagnostic Imaging Technologies and Industrial Applications*, 22 (September 10, 1999)
8. Hu J. et al.: Moisture Management tester: A Method to Characterize Fabric Liquid Moisture Management properties, *Textile Research Journal*, Vol. 75, No. 1, 2005, pp. 57-62
9. Oner E., et al.: Evaluation of Moisture Management Properties on knitted fabrics, *Journal of the Textile Institute*, Vol. 104, No. 7, 2013, pp. 699-707
10. Troynikov O., Wardiningsih W.: Moisture management properties of wool/polyester and wool/bamboo knitted fabrics for the sportswear base layer, *Textile Research Journal*, Vol. 81, No. 6, 2011, pp. 621-631
11. Scheurell D.M., Spivak S.M. and Hollies N.R. S.: Dynamic Surface Wetness of Fabrics in Relation to Clothing Comfort, *Textile Research Journal*, July 1985 Vol. 55, No. 7, pp. 394-399

EXPERIMENTÁLNÍ MĚŘENÍ TRANSPORTU KAPALNÉ VLNKOSTI TEXTILNÍM MATERIÁLEM

Translation of the article

Experimental measurement of liquid moisture transmission through textiles

Přenos kapalně vlhkosti napříč (skrz) textilií hraje důležitou roli z hlediska fyziologického komfortu při návrhu funkčních oděvů. Tento příspěvek se zaměřuje na měření šíření kapalně vlhkosti pomocí nové metody měření. Experiment umožňuje v reálném čase sledovat, jak rychle je materiál schopen absorbovat kapalnou vlhkost (např. pot z lidské pokožky) a přenos této vlhkosti z rubové na lícni stranu textilie.

Měřicím zařízením je termovizní kamera, která slouží k vizualizaci teplotních polí, která slouží ke zviditelnění rozhraní textilie a kapaliny na ní aplikované. Experiment probíhal ve dvou etapách, při kterých byl vzorek snímán z rubní nebo z lícni strany textilie. V experimentální části je popsána příprava experimentu, měřicí aparatura, postup vyhodnocení výsledků obrazovou analýzou a zvolení hledisek pro hodnocení experimentu. Výsledkem práce je hodnocení funkčních pletenin na základě sledování jejich nasákavosti a šíření kapalně vlhkosti, což má vliv na fyziologický komfort nositele.