

Ana Marija Grancarić, Anita Tarbuk, David McCall*
 Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
 *Agri Food and Biosciences Institute,
 Newforge Lane, Belfast

Modifikacija površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranoga prirodnog zeolita (TMAZ)

ISSN 0351-1871

UDK 677.494.674:549.67

Izvorni znanstveni članak / Original scientific paper

Primljeno / Received: 15. 1. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 27. 3. 2008.

PET fabric
 surface modification
 UV protection
 zeolite

Surface Modification of Polyester Fabric with Tribomechanically Activated Natural Zeolite (TMAZ) Nanoparticles

Sažetak

Europski tekstilci udruženi u *European Technology Platform for the Future of Textile* donijeli su devet smjernica za razvoj tekstilstva u Europi. Nova primjena tekstilne tehnologije za izradu materijala visokih svojstava (medicinski tekstil, tekstil za zaštitu i sport) jedna je od njih. U skladu s tim, ovaj rad je pokušaj modifikacije površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranoga zeolita (TMAZ) radi postizanja veće UV zaštite. Sposobnost zaštite poliesterskom tkaninom namijenjenom uglavnom za ljetnu odjeću od nepovoljna UV zračenja ispitana je nakon površinskih modifikacija – alkalne hidrolize i obrade nanočesticama TMAZ-a te optičkog bijeljenja. Poliesterska tkanina od poli(etilen-tereftalata) površinski je modificirana alkalnom hidrolizom u natrijevoj lužini uz dodatak ubrzivača. Nanočestice TMAZ-a i optičko bjelilo *Uvitex ERN-P (Ciba)* nanoseni su na površinu poliesterske tkanine *thermosol*-postupkom. Površina tkanine istražena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Određen je zaštitni učinak na UV zračenje te utjecaj na bjelinu (e. *CIE whiteness*, W_{CIE}) i požućenje (e. *Yellowing Index*, YI) tkanine. Učinak površinskih modifikacija uspoređen je s učinkom UV apsorbera *Tinofast PES (Ciba)*, posebno namijenjenoga za UV zaštitu. Postojanost obrade ispitana je nakon pranja. Alkalnom hidrolizom poliesterske tkanine dolazi do površinske modifikacije poliesterskog vlakna te tkanina poprima estetski izgled nalik na svilu. Obradom nanočesticama TMAZ-a ispunjavaju se napukline na alkalno hidroliziranoj poliesterskoj tkanini, dajući joj bolju adsorptivnost, dok estetski izgled ostaje. Optičkim bijeljenjem povećava se bjelina i UV zaštita. Optičko bjelilo i nanočestice TMAZ-a pokazuju sinergijski učinak na povećanje bjeline i UV zaštite. Primjenom nanočestica TMAZ-a na modificiranoj tkanini postignuta je podjednaka UV zaštita kao primjenom UV apsorbera, koja se neznatno smanjuje u pranju.

KLJUČNE RIJEČI:

nanočestice
 PET tkanina
 površinsko modificiranje
 TMAZ
 UV zaštita

KEY WORDS:

nanoparticles

Summary

Textile Scientists, united in the *European Technology Platform for the Future of Textiles*, established nine topics as guidance for future textile development. New textile application for achieving the materials for human performance (medical, protective and sports) is one of them. This paper is an attempt to modify the surface of polyester fabric with nanoparticles of tribomechanically activated zeolite (TMAZ) for achieving better UV protection. Polyester fabric protective ability from UV radiation (UV-R) was investigated after different treatments - alkaline hydrolysis, TMAZ nanoparticle treatment, and optical brightening. Polyester fabrics of poly(ethylene-terephthalate) was alkaline hydrolyzed in sodium hydroxide with addition of accelerator for achieving silk-like fabric for summer clothing purposes. TMAZ nanoparticles and optical brightener *Uvitex ERN-P (Ciba)* were applied on polyester fabric surface by *thermosol* process. Fabric surface was investigated by SEM. UV protection with modified fabric; fabric whiteness (*CIE whiteness*, W_{CIE}) and yellowness (*Yellow Index*, YI) were determined. The effect of surface modification was compared with the effect of UV absorber, *Tinofast PES (Ciba)* commercial product specially produced for UV protection. For the durability of treatment the fabrics were washed. Alkali hydrolysis modifies the surface of polyester fabric resulting in silk-like fabric. The treatment with TMAZ nanoparticles fills out the pits on fabric surface resulting in better adsorption, and retaining the silk-like appearance. Optical brightening increases the fabric whiteness and UV protection. Optical brightener and TAMZ nanoparticles show synergism in whiteness and UV protection increment. Modification with TMAZ nanoparticles results in UV protection similar to the one using UV absorber, which slightly goes off in the washing process.

Uvod / Introduction

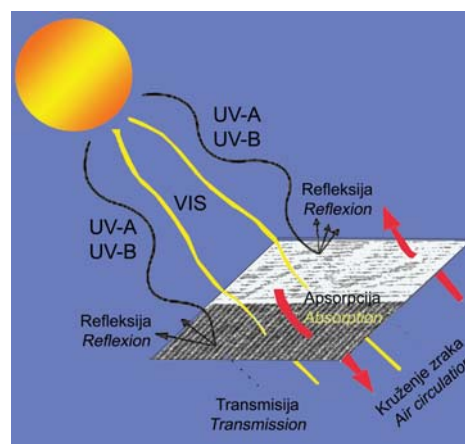
Europski tekstilci udruženi u *European Technology Platform for the Future of Textile* definirali su devet smjernica za razvoj tekstilstva u Europi. Nova primjena tekstilne tehnologije za izradu materijala visokih svojstava (medicinski tekstil, tekstil za zaštitu i sport) jedna je od njih. Koža je granični i najveći organ čovjeka, koja ga štiti od hladnoće, vrućine, mikroorganizama, mehaničkih utjecaja te ultraljubičastog zračenja. Budući da su tekstil i odjeća druga koža čovjeka, idealno su sredstvo njegove sigurnosti i osobne zaštite.¹

Sunčevo UV zračenje (UV radiation, UV-R, 100 – 400 nm) dijeli se na tri područja: UV-A, UV-B te UV-C. UV-C (100 – 290 nm) zračenje vrlo je opasno za život biljaka i životinja, no, na sreću, potpuno ga apsorbira ozonski omotač u stratosferi i ono ne dolazi na površinu Zemlje. Ozon apsorbira zračenje kratkih valova, ali ne i zračenje od oko 300 nm zbog oštećenja ozonskog omotača, pa dio UV-B (290 – 320 nm) zračenja dolazi na Zemlju. Ono negativno utječe na život biljaka i životinja, ali i ljudi. Ljudska koža pod utjecajem UV-B zračenja crveni (eritem) i gubi vitamin D. Može se razviti i rak kože, katarakta, ili doći do slabljenja imunskog sustava. Ozon apsorbira mali udio UV-A (320 – 400 nm) zračenja, koje je potrebno za sintezu vitamina D, no dugotrajnim izlaganjem UV-A zračenju dolazi do pojave fotostarenja, slabljenja imunskog sustava, crvenila kože i katarakte.²⁻⁴ Zemljopisni položaj, oblaci, udaljenost od površine Zemlje, prašina, magla, smog i onečišćenost zraka izravno utječu na količinu UV zračenja koja dolazi na površinu Zemlje. UV zračenje do troposfere dolazi izravno, u ozonskom se omotaču dio zračenja apsorbira, dio se raspršuje, pa na Zemlju dolazi i raspršeno zračenje smanjene intenzivnosti. Oštećenjem ozonskog omotača smanjila se prirodna zaštita od UV zračenja. Stoga se danas traže novi načini, sredstva i postupci za poboljšanje zaštite od UV zračenja. Europska unija ulaže znatna sredstva u projekte koji bi rezultirali odjećom nepropusnom za UV-A i UV-B zračenje. Budući da je u ljetnim mjesecima UV zračenje najizrazitije na Mediteranu, i Hrvatska se, kao potencijalna članica EU, uključila u istraživanja zaštite čovjeka od ultraljubičastog zračenja.⁵

Poznato je da odjeća pruža određenu UV zaštitu. Kad UV zračenje dođe do tekstilnog materijala, dio zračenja se odbija (refleksija), dio apsorbira (apsorpcija), a dio prolazi kroz njega (transmisija) (slika 1). UV zaštita ovisi o vrsti i tipu vlakna od kojega je materijal izrađen, udjelu vlage u materijalu, debljini i strukturi materijala, gustoći materijala, finoći niti pređe, prisutnosti bojila u vlaknu, dodatku pigmenta u polimeru, vrsti i koncentraciji upotrijebljenih bojila, optičkih bjelila, UV apsorbera i drugoga.²⁻⁵ U najnovijim radovima Grancarić i sur.^{3,6,7} pokazalo se da prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje, čime se povećava učinkovitost zaštite pamučnim materijalima. U skladu s tim, ovaj rad je pokušaj modificiranja površine poliesterske tkanine nanočesticama tribomehanički aktiviranog zeolita (TMAZ) radi postizanja bolje UV zaštite.

Zeoliti su hidrirani prirodni i sintetski mikroporozni kristali s čvrsto definiranim strukturama koje sadržavaju AlO_4 i SiO_4 tetraedre povezane atomima kisika. Selektivno adsorbiraju vodu i izmjenjuju katione. Imaju raznovrsnu primjenu kao adsorbenti, ionski izmjenjivači, katalizatori i graditelji deterdženata u industriji, poljoprivredi, veterinarskoj medicini, zdravstvu i zaštiti okoliša.^{8,9}

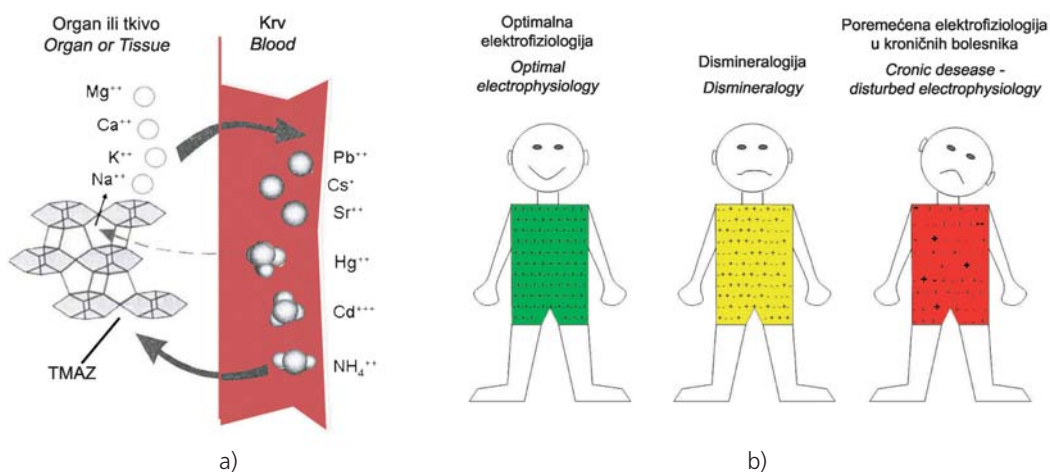
Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni minerali, po sastavu alumosilikati, koji pretežno sadržavaju jednovalentne ili dvovalentne katione: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} . Nastaju kondenzacijom plinova i para nakon vulkanskih erupcija i talože se kao vulkanske nakupine i stijene. Ima ih oko 280 vrsta u velikim zalihama se nalaze u oceanima. S obzirom na morfološku građu, javljaju se u tri osnovna oblika: vlaknasti, lisnati i kristalni zeoliti.⁸⁻¹⁰



SLIKA 1. UV zračenje u doticaju s tekstilom
FIGURE 1. UV Radiation in contact with textile

Prirodni zeolit klinoptilolit je kristalne konfiguracije, tetraedarske građe, građen kao čvrsta prostorna mrežasta tvorevina kroz koju prolaze dugi kanali; u unutrašnjosti kanala nalaze se molekule vode i zemnoalkalijski ioni. Budući da ne zauzimaju čvrste položaje, mogu se slobodno kretati unutar kristalne rešetke i kao ioni mogu biti lako otpušteni i izmijenjeni, a da se pritom ne mijenja karakter kristalne rešetke, što omogućuje snažnu ionsku izmjenu.^{8,9} Klinoptilolit vezuje i teške metale.¹¹

Njegovo pozitivno djelovanje na metabolizam živih bića, i u biljnom i životinjskom svijetu, potvrđeno je u slučaju humane primjene (slika 2). Najnovija revolucionarna istraživanja provedena posljednjih desetak godina dokazuju njegove mehanizme antikanцерogenoga i antimetastatskog djelovanja, snažne mehanizme antivirusne aktivnosti, izniman doprinos metaboličkim procesima, a znanstvenici ga definiraju kao najjači prirodni imunostimulator i antioksidans. Bit djelovanja temelji se na selektivnom adsorpcijskom kapacitetu, selektivnoj ionskoj izmjeni, regulaciji acidobaznog sustava, međustaničnoga i unutarstaničnog prostora, što rezultira poboljšanjem izmjene tvari na razini stanice.¹²⁻¹⁵

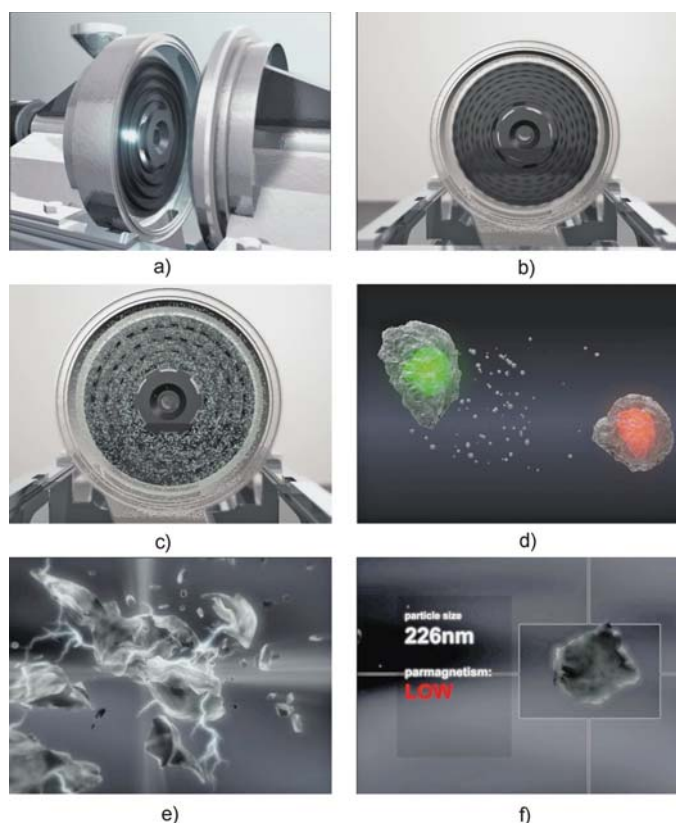


SLIKA 2. Shematski prikazi a) izmjene iona u tijelu uz TMAZ, b) čovjek je električno biće s primjerima modela optimalne elektrolitske regulacije i njezinih smetnja⁹

FIGURE 2. Scheme a) Ion exchange in human body using TMAZ, b) human body is electric charged with examples of models for optimal electrolytic regulation and its disorders⁹

Mnogobrojna su nalazišta klinoptilolita u svijetu, a najpoznatija su na Kubi, u Australiji, SAD-u te u zemljama Istočne Europe (Rusija – Sibir, Kavkaz; Slovačka – Kosiče, Srbija – Vranje).⁹ U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita na području Donjeg Jesenja pokraj Krapine i Mursko Središće u Međimurju.¹⁶ Zeoliti se rijetko koriste onakvi kakve ih pronalazimo u prirodi, već se podvrgavaju mehaničkim i kemijskim tretmanima radi poboljšanja svojstava.

Tribomehanička aktivacija zeolita klinoptilolita je postupak usitnjavanja (do nanorazine), pri čemu se također obavlja i postupak aktivacije nanočestica. Provodi se u patentiranom uređaju (*Patent: PCT/1B99/00757*) (slika 3). Pritom se ne izazivaju promjene u kemijskom sastavu, ali se mijenjaju određena fizikalno-kemijska svojstva: povećava se elektrostatički naboj, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobađa se voda. Važno je da kristalna kugla tijekom postupka aktivacije dobiva površinska napuknuća, pa postaje aktivna i u svome unutarnjem sloju. Nanočestice sadržane u jednom gramu mikroniziranoga klinoptilolita imaju ukupnu površinu od 50 000 m², a protkane su s 50 milijuna km filtarskih mikrokanala, koji su veoma moćni terapijski mikrofiltri. Poznati mehanizmi djelovanja zeolita, kao i kapacitet njegova djelovanja ovim tehnološkim postupkom impresivno se umnožavaju.



SLIKA 3. Tribomehanička aktivacija (TMA) – a) TMA uređaj; b) TMA uređaj prije unosa čestica; c) TMA uređaj s česticama; d) čestice klinoptilolita pri unosu; e) sudar čestica pri kojem nastaju mikro i nanočestice; f) nanočestice klinoptilolita¹⁷

FIGURE 3. Tribomechanical activation (TMA) – a) TMA machine, b) TMA machine before input of particles, c) TMA machine with particles, d) input of clinoptilolite particles, e) crash of zeolite particles which results in micro and nanoparticles, f) nanoparticles of clinoptilolite¹⁷

Eksploimentalni dio / Experimental part

Sposobnost zaštite polieterskom tkaninom od nepovoljna UV zračenja ispitana je nakon površinskih modifikacija – alkalne hidrolize i obrade nanočesticama TMAZ-a, optičkog bijeljenja te pranja tkanine.

Materijali / Materials

Polieterska tkanina (PEST) – trgovačkog naziva *Belira* (Incel, Banja Luka, BiH), proizvedena od poli(etilen-tereftalata), PET, površinske

mase $m = 60 \text{ g/m}^2$, stabilizirana vrućim zrakom, izrađena od teksturirane multifilamentne pređe (50 dtex, 16f). Filamentna vlakna u pređi¹⁸ su kružnoga poprečnog presjeka, prosječnoga polumjera filameta $r_o = 9 \text{ m}$, molarne mase poli(etilen-tereftalata) $M_m = 192 \text{ g/mol}$, gustoće poli(etilen-tereftalata) $= 1,38 \text{ g/cm}^3$ te molarne volumena $V_m = 139 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Tribomehanički aktivirani zeolit (TMAZ) – nanočestice klinoptilolita aktivirane i proizvedene tribomehaničkom aktivacijom na patentiranom uređaju u tvrtki *Tribomin* d.o.o., Osijek. Podrijetlo klinoptilolita je Kosiče, Slovačka. Difraktometrijom rendgenskim zrakama utvrđeno je da se uzorak TMAZ-a sastoji od klinoptilolita ($w = \text{oko } 80 \%$), a ostatak čine minerali montmorilonit i mordenit¹³. Prosječna veličina čestica iznosi 200 nm. Sastav i fizikalno-kemijska svojstva prema analizi *ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft* mbH, Aschaffenburg, Njemačka, prikazani su u tablici 1.

TABLICA 1. Sastav i fizikalno-kemijska svojstva TMAZ-a prema analizi *ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft* mbH, Aschaffenburg, Njemačka¹²

TABLE 1. Composition and Physicochemical Properties of TMAZ analyzed by *ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft* mbH, Aschaffenburg, Germany¹²

Kemijski sastav / Chemical composition	
Komponenta / Component	%
SiO ₂	65,0 – 71,3
Al ₂ O ₃	11,5 – 13,1
CaO	2,7 – 5,2
K ₂ O	2,2 – 3,4
Fe ₂ O ₃	0,7 – 1,9
MgO	0,6 – 1,2
Na ₂ O	0,2 – 1,3
TiO ₂	0,1 – 0,3
Si/Al omjer / ratio	4,8 – 5,4
Empirijska formula / Empirical formula	
(Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ × 24H ₂ O	
Fizičko-mehanička svojstva / Physicochemical properties	
Specifična masa / Specific mass	2,2 – 2,5 g/cm ²
Poroznost / Porosity	32 – 40 %
Efektivni promjer pora / Effective pore diameter	0,4 nm
Kapacitet izmjene iona / Ion-exchanging capacity	mol/kg
Ukupni / Total	1,2 – 1,5
Ca ²⁺	0,64 – 0,98
Mg ²⁺	0,06 – 0,19
K ⁺	0,22 – 0,45
Na ⁺	0,01 – 0,19
Selektivnost izmjene iona / Ion-exchanging selectivity	
Cs > NH ₄ ⁺ > Pb ²⁺ > K ⁺ > Na ⁺ > Mg ²⁺ > Ba ²⁺ > Cu ²⁺ > Zn ²⁺	
Apsorbirane kemikalije / Absorbed chemicals	
NH ₃ , ugljikovodici / hydrocarbons C ₁ – C ₄ , CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ , NO _x , aldehidi / aldehydes	
Toksičnost / Toxicity	
Netoksični prema / Nontoxic by US Code of Federal Regulations (21 CFR 82, Subpart C)	

Postupci obrade / Treatments

Poliesterska tkanina (PEST) je površinski modificirana alkalnom hidrolizom za postizanje izgleda tkanine nalik na svilu (e. silk like fabric) namijenjene uglavnom za ljetnu odjeću. Alkalna hidroliza provedena je u otopini NaOH ($c = 1,5 \text{ mol/l}$) uz dodatak kationskog tenzida Lyogen BPN (Sandoz, Švicarska) kao ubrzivača. Obradeno je 2 000 g tkanine u 100 ml NaOH pri temperaturi $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu $t = 15 \text{ min}$. Nakon obrade tkanina je isprana vrućom destiliranom vodom temperature oko $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 s, isprana dva puta hladnom destiliranom vodom, neutralizirana s CH_3COOH ($w = 1 \%$) i ispirana do pH 7. Uzorci PEST tkanine modificirani su u hermetički zatvorenim kivetama aparata Linitest, Original Hanau. Kao što je poznato, pri takvoj se obradi gubi dio mase materijala, čime se smanjuje promjer vlakna.^{10,11} Djelovanjem alkalije nova površina vlakna više nije glatka, već je hrapava i izbrazdana. U slučaju oštih uvjeta obrade sadržava i napukline, a često i rupice, koje su znak da je alkalija mjestimično jako reagirala i u poprečnom smjeru vlakna. Jače napukline nisu poželjne jer znatno umanjuju uporabne vrijednosti materijala. Iz tih je razloga pri modifikaciji potrebna stroga kontrola uvjeta kako bi se postigao teorijski optimalan gubitak mase od 20 do 30 % i smanjenje prekidne sile ne veće od 50 %.¹⁸⁻²⁰

Nanočestice TMAZ-a, načinjene od prirodnog zeolita klinoptilolita tribomehaničkom aktivacijom, ugrađene su u površinu poliesterke tkanine *termosol*-postupkom. Neobrađena i modificirana poliesterka tkanina impregnirane su u kupelji koja je sadržavala $\gamma = 5 \text{ g/l}$ nanočestica dispergiranih u destiliranoj vodi uz dodatak disperzanta *CHT dispergator* (Bezema, Švicarska) ($\gamma = 0,5 \text{ g/l}$). Nakon impregnacije, tkanine su osušene pri temperaturi $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, u vremenu $t = 2 \text{ min}$ te termostabilizirane vrućim zrakom pri temperaturi $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenu $t = 30 \text{ s}$.

Optičko bjelilo *Uvitex ERN-P* (Ciba, Švicarska) na bazi benzoksazola primijenjeno je u optimalnoj koncentraciji ($\gamma = 3 \text{ g/l}$) *termosol*-postupkom kao u obradi TMAZ-om.

Učinak površinskih modifikacija uspoređen je s učinkom UV apsorbera, trgovačkog proizvoda na bazi derivata triazina *Tinofast PES* (Ciba, Švicarska), posebno namijenjenoga za UV zaštitu. Primijenjena koncentracija *Tinofasta PES* bila je prema preporuci proizvođača 3 % na masu materijala.⁷

Postojanost obrade ispitana je nakon pranja prema normi ISO 6330:2000 – *Textiles - Domestic washing and drying procedures for textile testing* uz uporabu normiranog deterdženta *ECE Test Detergent* bez fosfata i optičkog bjelila.

Oznake i obrade poliesterke tkanine navedene su u tablici 2.

TABLICA 2. Oznake uzoraka i obrade poliesterke tkanine

TABLE 2. Sample labels and polyester fabric treatments

Oznaka / Label	Obrada / Treatment
PEST	neobrađena (oprana) poliesterka tkanina <i>untreated polyester woven fabric</i>
PESTH	alkalno hidrolizirana poliesterka tkanina <i>alkali hydrolized polyester woven fabric</i>
PESTZ	poliesterka tkanina impregnirana nanočesticama TMAZ-a <i>polyester woven fabric impregnated with TMAZ nanoparticles</i>
PESTHZ	alkalno hidrolizirana poliesterka tkanina impregnirana nanočesticama TMAZ-a <i>alkali hydrolized polyester woven fabric impregnated with TMAZ nanoparticles</i>
...O	...optički bijeljena poliesterka tkanina <i>...optically brightened polyester woven fabric</i>
...UV	...obrađeno UV apsorberom <i>...treated with UV absorber</i>

Metode ispitivanja / Testing methods

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) – digitalne slike snimljene su na *FEI Quanta 200 Scanning Electron Microscope* uz povećanje od 1500 i 5000 puta. Prikazane slike izabrane su unutar 10 slika snimljenih na sedam različitih mjesta na tkanini.

Zaštitni učinak na UV zračenje određen je na transmisivskom spektrofotometru *Cary 50* (Varian, Australija) putem *Faktora zaštite od ultraljubičastog zračenja* (*Ultraviolet Protection Factor*, UPF) prema normi AS/NZS 4399:1996 – *Sun Protective Clothing: evaluation and classification*. UPF upućuje na sposobnost zaštite tijela tekstilom kako ne bi nastale opekline. Pokazuje koliko dulje može osoba pokrivena kože biti izložena sunčevu zračenju u odnosu na nepokrivenu. Vrijednost UPF-a određuje se prema:²¹

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot \epsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=280}^{400} E(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \epsilon(\lambda) \cdot \Delta\lambda}$$

gdje su:

$E(\lambda)$ = sunčevo UV zračenje ($\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$)

$\epsilon(\lambda)$ = eritemalni učinak spektra ($\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$)

$\Delta\lambda$ = interval valnih duljina pri mjerenju ($\lambda = 280 - 400 \text{ nm}$)

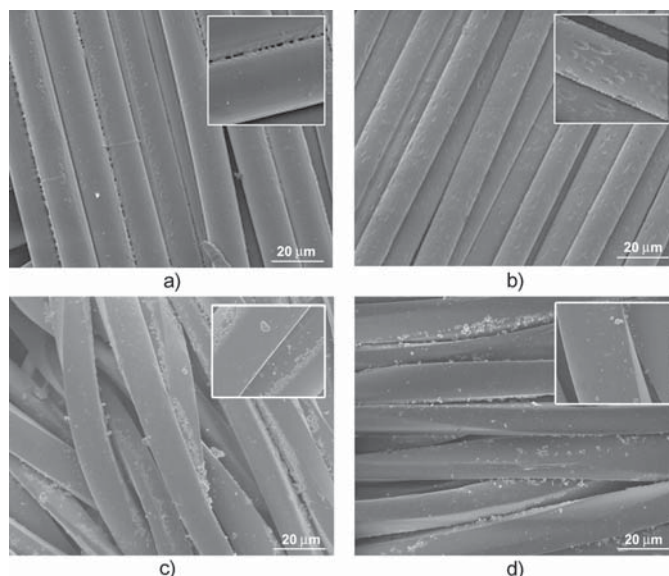
$T(\lambda)$ = propusnost spektra pri valnoj duljini λ ($280 - 400 \text{ nm}$).

Ujedno je ispitan utjecaj obrade zeolitima na *bjelinu* (e. *CIE whiteness*, W_{CIE}) i *požućenje* (e. *Yellowing Index*, YI) poliesterke tkanine na remisijskom spektrofotometru *SF 600 PLUS CT* (Datacolor, Švicarska) prema normi DIN 6167:1980-01 *Beschreibung der Vergilbung von nahezu weißen oder nahezu farblosen Materialien*.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

U ovom radu istražena je uporaba nanočestica aktiviranoga prirodnog zeolita (TMAZ) pri površinskom modificiranju poliesterke tkanine namijenjene uglavnom za ljetnu odjeću. Istražen je utjecaj te obrade na UV zaštitu, bjelinu i požućenje tkanine, nakon obrade, optičkog bijeljenja i pranja. Provedena je usporedba s trgovačkim sredstvom za UV zaštitu.

Digitalne slike snimljene SEM-om pri povećanju od 1 500 puta neobrađene i alkalno hidrolizirane poliesterke tkanine te nakon obrade nanočesticama TMAZ-a prikazane su na slici 4.

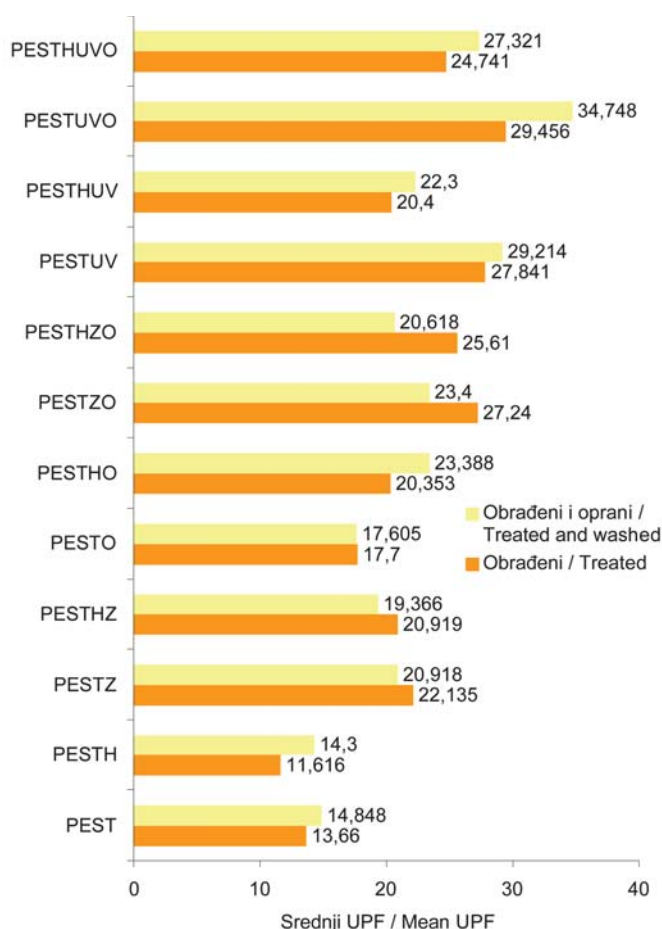


SLIKA 4. SEM slike poliesterke tkanine pri povećanju 1 500 x – a - neobrađena (PEST), b - alkalno hidrolizirana (PESTH), c - obrađena TMAZ-om (PESTZ), d - alkalno hidrolizirana i obrađena TMAZ-om (PESTHZ)

FIGURE 4. SEM photos of polyester fabric at magnification of 1 500x – a - untreated (PEST), b - alkali hydrolized (PESTH), c - TMAZ treated (PESTZ), d - alkali hydrolized and TMAZ treated (PESTHZ)

Na digitalnim SEM slikama uz povećanje od 1 500 i 5 000 puta uočljiva je pojava malih napuklina na površini alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (slika 4b), kojih u neobrađenoj (slika 4a) nema. Budući da su napukline samo na njezinoj površini, može se reći da se pri ovoj modifikaciji uz strogu kontrolu uvjeta postigao optimalan gubitak mase od oko 20 % te da je tkanina zadržala potrebna uporabna svojstva uz povećanje površine adsorpcije. Na SEM slikama poliesterske tkanine obrađene nanočesticama TMAZ-a uočljivo je da je dio nanočestica ušao u prostore između vlakana, dio se ugradio u površinu, a dio ostao na površini. Vidljiva je razlika između nemodificirane i modificirane tkanine obrađene TMAZ-om. Kod nemodificirane veći je broj nanočestica TMAZ-a u međuprostorima i na površini (slika 4c), dok su kod alkalno hidrolizirane tkanine nanočestice TMAZ-a ispunile napukline (slika 4d). Napukline na alkalno hidroliziranoj poliesterskoj tkanini više nisu uočljive, ali je estetski izgled tkanine nalik na svilu ostao.

Rezultati mjerenja sposobnosti UV zaštite poliesterske tkanine izražene srednjom UPF-vrijednošću od 8 mjerenja na 4 paralela uzorka prikazani su na slici 5.



SLIKA 5. Srednji UPF poliesterske tkanine nakon modifikacije, obrade TMAZ-om, optičkog bijeljenja i pranja

FIGURE 5. Mean UPF of polyester fabric after modification, TMAZ treatment, optical brightening and washing

Neobrađena poliesterska tkanina (PEST) ima srednju vrijednost UPF = 13,66. Prema klasifikaciji iz norme AS/NZS 4399:1996, PEST je klasa: 10, kategorija: *materijal bez zaštite*. Optičkim bijeljenjem *termosol*-postupkom (PESTO) postiže se *dobra zaštita* ($15 \leq \text{UPF} \leq 24$). Obradom UV apsorberom bez optičkog bijeljenja (PESTUV) poboljšava se zaštita od UV zračenja na *vrlo dobru zaštitu* ($25 \leq \text{UPF} \leq 40$).

Potrebno je naglasiti da su modificirane – alkalno hidrolizirane tkanine znatno manje površinske mase, manje gustoće i veće poroznosti u odnosu na neobrađenu, pa slabije štite od UV zračenja.

Zato alkalno hidrolizirana tkanina (PESTH) ne pruža UV zaštitu (UPF = 11,62). Njezinim optičkim bijeljenjem (PESTO) zaštita raste na *dobru*. Obradom UV apsorberom (PESTHUV) neznatno se poveća. Na slici 4 uočljivo je da optičko bijelilo i UV apsorber pokazuju sinergijsko djelovanje, čime se izrazito povećava UV zaštita.

Nanočestice zeolita na površini poliesterske tkanine raspršuju UV zračenje, što uzrokuje bolju UV zaštitu. Osim toga povećavaju i površinu, pa je adsorpcija optičkog bjelila veća. Iako modifikacija rezultira smanjenjem UV zaštite, uočljivo je da obrada nanočesticama TMAZ-a i kod njih povećava UV zaštitu na *dobru* (PESTHZ). Važno je istaknuti da sve tkanine obrađene zeolitom i optičkim bjelilom (PESTZO, PESTHZO) daju *vrlo dobru zaštitu*. TMAZ i optičko bjelilo također pokazuju sinergijsko djelovanje ($1A + 1B = 1,5 AB$).

Pranjem modificiranih i obrađenih poliesterskih tkanina UV zaštita se poboljšava jer se tkanine blago skupe, čime se smanjuje transmisija UV zračenja. Budući da standardni ECE deterdžent u svom sastavu sadržava sintetske zeolite, može se pretpostaviti da se i oni adsorbiraju na površinu poliesterske tkanine i povećavaju UV zaštitu raspršenjem zračenja. Nažalost, i dio nanočestica TMAZ-a ispire se u pranju s tkanine jer su na površini vezane samo adhezijom, a ne kemijskom vezom. Ipak, zaštitna svojstva ne mijenjaju se bitno nakon tri pranja propisana standardom ISO 6330:2000, i takve tkanine pružaju i dalje *dobru* zaštitu.

Na temelju izmjerenih spektralnih karakteristika na remisijskom spektrofotometru na osam uzoraka prema normi DIN 6167:1980-01, izračunan je stupanj bjeline prema CIE i indeks požućenja. Rezultati su prikazani u tablici 3.

TABLICA 3. CIE bjeline (W_{CIE}) i indeks požućenja (YI) poliesterske tkanine nakon površinske modifikacije, obrade nanočesticama TMAZ-a i optičkim bjelilom te pranja

TABLE 3. CIE whiteness (W_{CIE}) and Yellowing index (YI) of polyester fabric after modification, TMAZ nanoparticle treatment, optical brightening and washing

Uzorak Sample	CIE bjeline / CIE whiteness, W_{CIE}		Indeks požućenja / Yellowing Index, YI	
	Obrađeni Treated	Obrađeni i oprani Treated and washed	Obrađeni Treated	Obrađeni i oprani Treated and washed
PEST	55,1	62,0	7,0	4,9
PESTH	66,4	67,7	4,5	3,8
PESTZ	65,5	68,0	5,0	4,0
PESTHZ	64,8	67,9	5,2	4,0
PESTO	69,8	73,1	3,2	2,1
PESTHO	69,0	73,1	3,6	2,2
PESTZO	69,0	72,8	3,7	2,0
PESTHZO	69,7	71,9	3,4	2,5
PESTUV	64,5	66,2	7,2	6,9
PESTHUV	59,8	61,4	8,2	7,8
PESTUVO	66,0	67,4	7,0	6,4
PESTHUVO	66,9	68,3	6,4	5,9

Optičko bijeljenje svakako je potrebno radi povećanja bjeline, ali i povećanja UV zaštite. Valja istaknuti da nanošenje UV apsorbera žućkaste boje, kao i prirodnih zeolita zeleno-žute boje, blago smanjuje bjelinu, odnosno povećava požućenje poliesterske tkanine. Zbog povećanja površine, tkanine obrađene nanočesticama TMAZ-a adsorbiraju veću količinu optičkog bjelila, što je umanjilo njihov blagožuti ton. To kod UV apsorbera nije slučaj.

Pranjem modificiranih i obrađenih poliesterskih tkanina uočljivo je da se bjelina materijala povećava. Kod tkanina obrađenih nanočesticama TMAZ-a taj je efekt naglašeniji, jer se, kao što je

rečeno, dio nanočestica ispire u pranju. Zbog toga je i požučenje tkanina manje.

Zaključak / Conclusion

Alkalnom hidrolizom poliesterske tkanine dolazi do površinske modifikacije poliesterskog vlakna.

Nanočestice TMAZ-a ispunjavaju napukline na alkalno hidroliziranoj poliesterskoj tkanini, dajući joj bolju adsorptivnost, a estetski izgled tkanine nalik na svilu ostaje.

Primjenom nanočestica TMAZ-a na modificiranoj tkanini postignuta je podjednaka UV zaštita kao primjenom UV apsorbera.

Uz učinak povećanja bjeline poliesterske tkanine, optičkim bijeljenjem poboljšava se UV zaštita. Optičko bjelilo i nanočestice TMAZ-a pokazuju sinergijski učinak na povećanje bjeline i UV zaštite.

Pranjem se povećava bjelina i UV zaštita optički bijeljenih tkanina i tkanina obrađenih UV apsorberom, dok se UV zaštita tkanina obrađenih nanočesticama TMAZ-a neznatno smanjuje u pranju jer su na poliesterske vezane samo adhezijom.

LITERATURA / REFERENCES

- Jayaraman, S., Kiekens, P., Grancarić, A. M.: *Preface u Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety*, IOS Press, Amsterdam, 2006, 1.
- Reinert, G., Fuso, F., Schmidt, R.: *UV Protecting Properties of Textile Fabrics and their Improvement*, *Textile Chemists and Colorists*, 29(1997)12, 36-43.
- Grancarić, A. M., Tarbuk, A., Bišćan, J., Dumitzrescu, I.: *UV Protection of Pre-treated Cotton - Influence of FWA's Fluorescence*, *AATCC Review*, 6(2006)4, 40-46.
- Algaba, I., Riva, A., Crews, P. C.: *Influence of Fiber Type and Fabric Porosity on the UPF of Summer Fabrics*, *AATCC Review*, 4(2004)2, 26-31.
- EUREKA Project E13145 *Factory Sunprotex*
- Grancarić, A. M., Tarbuk, A., Sadiković, M.: *Nanoparticles of Zeolite in the Future Textile Finishing*, *Proceedings of Futurotextiles Conference*, Nov 2006, ENSAIT, Lille, 147-153.

- Tarbuk, A., Grancarić, A. M., Jančijev, I., Sharma, S.: *Zaštita od ultraljubičastog zračenja površinski modificiranom poliesterskom tkaninom*, *Tekstil* 55(2006)8, Zagreb, 383-394.
- Breck, D. W.: *Crystalline Molecular Sieves*, *Journal of Chemical Education* 41(1964), 678-689.
- Hecht, K., Hecht-Savoley, E.: *Siliziummineralien und Gesundheit*, Schibri-Verlag, Berlin – Milow, 2007.
- Perić, J., Trgo, M., Cerjan-Stefanović, Š.: *The sorption equilibria in natural zeolite – aqueous solutions systems*, *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Amsterdam; London, Elsevier, 2001.
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š., Filipan, T.: *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*, *Water research* 31(1997)6, 1379-1382.
- Ivković, S. et al.: *Dietary Supplementation with the Tribomechanically Activated Zeolite Clinoptilolite in Immunodeficiency*, *Advances in Therapy*, 21(2004)2, 135-147.
- Pavelić, K. et al.: *Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic ability*, *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 128(2002)1, 37-44.
- Grce, M., Pavelić, K.: *Antiviral properties of clinoptilolite*, *Microporous and Mesoporous Materials* 79(2005), 165-169.
- Grancarić, A. M. et al.: *Activated Natural Zeolite on Textiles for Protection and Therapy*, *Proceedings of ITMC 2007*, Casablanca, 46-56.
- Tišma, S., Filipan, T., Farkaš, A. (ur.): *Prirodni zeolitni tuf iz Hrvatske u zaštiti okoliša*, STIH, Zagreb 2007.
- Grancarić, A. M., Marković, L., Tarbuk, A.: *Aktivni multifunkcijski pamuk obrađen nanočesticama zeolita*, *Tekstil* 56(2007)9, 543-553.
- Grancarić, A. M. et al.: *Topochemical Modification of Poly(ethylene terephthalate) Fibers – Kinetic of Fiber Alkaline Hydrolysis*, 3rd AUTEX Conference, World Textile Conference, Gdansk, Poland, 25. – 27. 6. 2003., Book of Papers, 29-33.
- Grancarić, A. M., Kallay, N.: *Kinetic of Polyester Alkaline Dissolution – Effect of Temperature and Cationic Surfactants*, *Journal of Applied Polymer Science* 49(1993)1, 175-181.
- McCall, D. et al.: *An Investigation of Alkaline Hydrolysis Treatments of Polyester Fabric Using SEM, IR Spectroscopy and TGA*, *Book of Proceedings of 3rd ITCDC – Magic World of Textiles*, 2006, 291-296.
- Australian/New Zealand Standard AS/NZS 4399:1996 – *Sun Protective Clothing: evaluation and classification*, Sydney, New South Wales: Standards Australia International Ltd.

DOPISIVANJE / CONTACT

Prof. dr. sc. Ana Marija Grancarić
Sveučilište u Zagrebu
Tekstilno-tehnološki fakultet
Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju
Savska 16/9, HR-10000 Zagreb
Tel.: +385-1-48-77-360, faks: +385-1-48-77-355
amgranca@ttf.hr

Ususret Interpacku 2008



U najavi te najveće svjetske izložbe ambalaže, koja će se održati po 50. put, organizator *Messe Düsseldorf* među ostalim je napisao: *plastika je i dalje najprošireniji materijal za pakovanje*. Zato je posjet tom sajmu obveza svakoga tko se bavi plastičnom ambalažom. Ali dobro će mu doći da se upozna i s mogućnostima ostalih ambalažnih materijala.

Na nedavnoj konferenciji za novinare koju je organizirala specijalizirana tvrtka *Brandt d.o.o.* iz Zagreba, navedene su neke pojedinosti o izložbi.

Međunarodni sajam ambalaže, strojeva za pakiranje i proizvodnju ambalaže održat će se u Düsseldorfu od 24. do 28. travnja 2008. na više od 272 000 m² površine. Očekuju se osobito posjetitelji zainteresirani za ambalažu potrebnu u prehrambenoj industriji: hranu, pića, slastice, kruh i peciva. Prikazat će se i ambalaža za potrebe farmaceutске i kozmetičke industrije, pakiranje konzumne robe (koja nije hrana) i industrijskih proizvoda. Međutim, sajam je poticajan i za dizajnere, kreativne propagandne i marketinške agencije.

Jedan od hitova na izložbi trebala bi biti bioambalaža. Pritom se promiče ona od hrane – kukuruza i šećera.

Čuo se i jedan zanimljivi podatak. Iz Europske unije Hrvatska je uvezla strojeva za pakiranje u vrijednosti od 51,3 milijuna eura. Od toga je udio SR Njemačke i Italije po 36 %, a Slovenije 11 %!

Najavljeno je i održavanje najvećega tiskarskog sajma *Drupa*, od 29. svibnja do 11. lipnja 2008. Broj posjetitelja na prošloj *Drupi*, koja se održava svake četiri godine, bio je veći od 400 000.

Inače, zbog promjene učestalosti održavanja nekih izložaba, za *Messe Düsseldorf* će 2008. biti najuspješnija godina u dugom postojanju toga sajma.

Igor ČATIĆ