

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

---

**Grancarić, Ana Marija; Tarbuk, Anita; McCall, David**

*Source / Izvornik:* **Polimeri : časopis za plastiku i gumu, 2007, 28, 219 - 224**

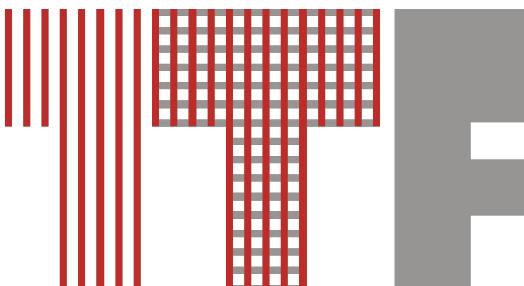
**Journal article, Published version**

**Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:201:464638>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-04-26**



*Repository / Repozitorij:*

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)



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  
 Primljenio / 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

### 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-terphthalate) 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<sub>CIE</sub>*) and yellowness (*Yellow 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.

### 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 aktiviranog 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)* naneseni su na površinu poliesterske tkanine *termosol*-postupkom. Površina tkanine istražena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Određen je zaštitni učinak na UV zračenje te utjecaj na bjelinu (e. *CIE whiteness, W<sub>CIE</sub>*) 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

### Uvod / Introduction

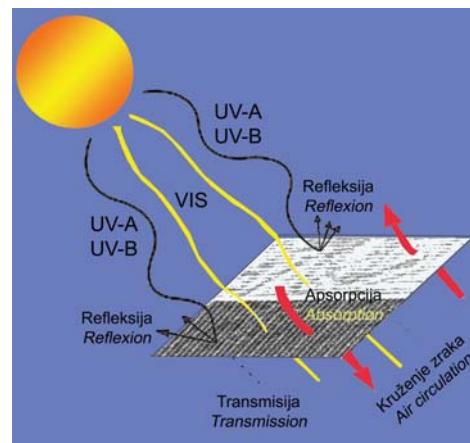
Europski tekstilci udruženi u *European Technology Platform for the Future of Textiles* definirali su devet smjernica za razvoj tekstilstva u Europi. Nova primjena tekstilne tehnologije za izradu materijala visokih svojstava (medicinski tekstil, tekstil za zaštitu i sport) jedna je od njih. Koža je granični 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.<sup>1</sup>

Sunčev 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 imunosnog 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 imunosnog sustava, crvenila kože i katarakte.<sup>2-4</sup> 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. Evropska unija ulaze 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.<sup>5</sup>

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 prede, prisutnosti bojila u vlaknu, dodatku pigmenta u polimeru, vrsti i koncentraciji upotrijebljenih bojila, optičkih bjelila, UV apsorbera i drugoga.<sup>2-5</sup> U najnovijim radovima Grancarić i sur.<sup>3,6,7</sup> pokazalo se da prirodni zeoliti raspršuju UV zračenje, čime se povećava učinkovitost zaštite pamučnim materijalima. U skladu s tim, ovaj rad je pokušao 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  $\text{AlO}_4$  i  $\text{SiO}_4$  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.<sup>8,9</sup>

Prirodni zeoliti su stijenski, mikroporozni silikatni minerali, po sastavu alumosilikati, koji pretežno sadržavaju jednovalentne ili dvovalentne katione:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . 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, javlja se u tri osnovna oblika: vlknasti, lisnati i kristalni zeoliti.<sup>8-10</sup>

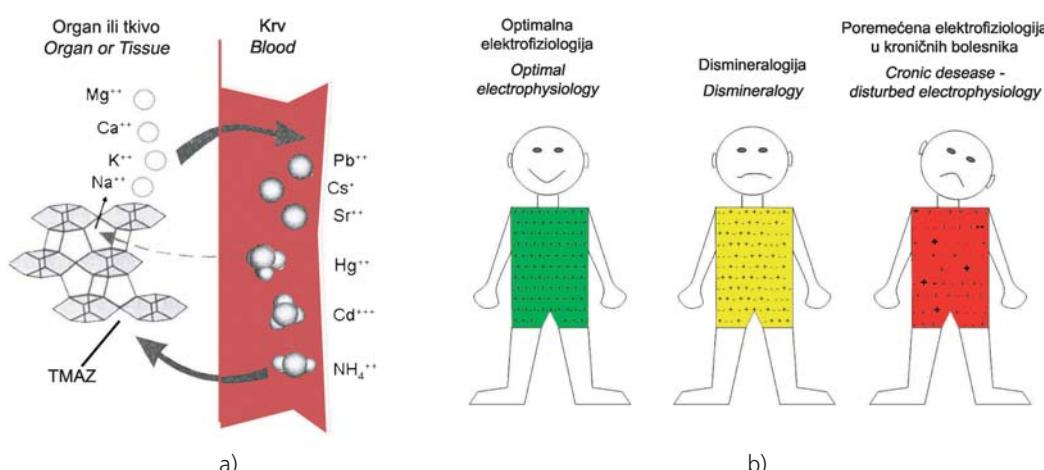


SLIKA 1. UV zračenje u doticaju s tekstilom

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 zemnoalkaljiski ioni. Budući da ne zauzimaju čvrste položaje, mogu se slobodno kretati unutar kristalne rešetke i kao ioni mogu biti lako otpušteni i izmjenjeni, a da se pritom ne mijenja karakter kristalne rešetke, što omogućuje snažnu ionsku izmjenu.<sup>8,9</sup> Klinoptilolit vezuje i teške metale.<sup>11</sup>

Njegovo pozitivno djelovanje na metabolizam živih bića, i u biljnном i životinjskom svijetu, potvrđeno je u slučaju humane primjene (slika 2). Najnovija revolucionarna istraživanja provedena posljednjih desetak godina dokazuju njegove mehanizme antikancerogenoga i antimetastatskog djelovanja, snažne mehanizme antivirusne aktivnosti, iznimno 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 izmijene tvari na razini stanice.<sup>12-15</sup>

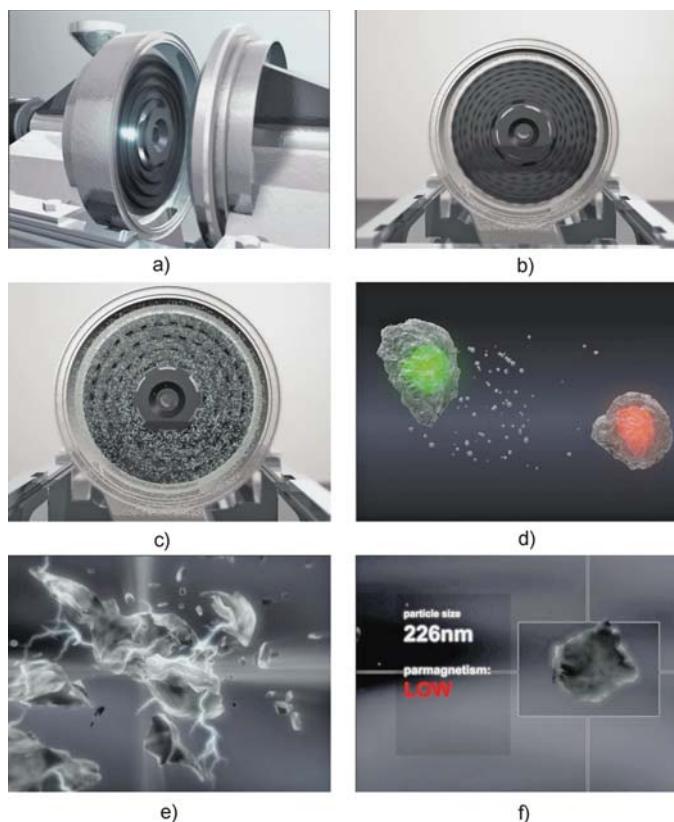


SLIKA 2. Shematski prikazi a) izmjene iona u tijelu uz TMAZ, b) čovjek je električno biće s primjerima modela optimalne elektrolitske regulacije i njezinih smetnja<sup>9</sup>

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 disorders<sup>9</sup>

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).<sup>9</sup> U Hrvatskoj su nalazišta klinoptilolita na području Donjeg Jesenja pokraj Krapine i Mursko Središće u Međimurju.<sup>16</sup> 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/IB99/00757) (slika 3). Pritom se ne izazivaju promjene u kemijskom sastavu, ali se mijenjaju određena fizikalno-kemijska svojstva: povećava se elektrostatički naboј, kapacitet ionske izmjene, specifična aktivna površina i kapacitet apsorpcije tekućine, a iz unutrašnjosti kristalne strukture oslobođa 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 m<sup>2</sup>, a protkane su s 50 milijuna km filterskih mikrokanala, koji su veoma moći terapijski mikrofiltrti. 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 klinoptilolita<sup>17</sup>

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 clinoptilolite<sup>17</sup>

## Eksperimentalni dio / Experimental part

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

## Materijali / Materials

Poliesterska tkanina (PEST) – trgovackog 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 teks-turirane multifilamentne prede (50 dtex, 16f). Filamentna vlakna u predi<sup>18</sup> su kružnoga poprečnog presjeka, prosječnoga polujmerra filamenta  $r_o = 9 \text{ m}$ , molarne mase poli(etilen-tereftalata)  $M_m = 192 \text{ g/mol}$ , gustoće poli(etilen-tereftalata) =  $1,38 \text{ g/cm}^3$  te molarnog 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 montmorolonit i mordenit<sup>13</sup>. 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, Njemačka<sup>12</sup>

TABLE 1. Composition and Physicochemical Properties of TMAZ analyzed by *ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft mbH*, Aschaffenburg, Germany<sup>12</sup>

Kemijski sastav / Chemical composition	
Komponenta / Component	%
SiO <sub>2</sub>	65,0 – 71,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5 – 13,1
CaO	2,7 – 5,2
K <sub>2</sub> O	2,2 – 3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7 – 1,9
MgO	0,6 – 1,2
Na <sub>2</sub> O	0,2 – 1,3
TiO <sub>2</sub>	0,1 – 0,3
Si/Al omjer / ratio	4,8 – 5,4
Empirijska formula / Empirical formula	
$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mg})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \times 24\text{H}_2\text{O}$	
Fizičko-mehanička svojstva / Physicomechanical properties	
Specifična masa / Specific mass	2,2 – 2,5 g/cm <sup>2</sup>
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 <sup>2+</sup>	0,64 – 0,98
Mg <sup>2+</sup>	0,06 – 0,19
K <sup>+</sup>	0,22 – 0,45
Na <sup>+</sup>	0,01 – 0,19
Selektivnost izmjene iona / Ion-exchanging selectivity	
$\text{Cs} > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$	
Apsorbirane kemikalije / Absorbed chemicals	
NH <sub>3</sub> , ugljikovodici / hydrocarbons C <sub>1</sub> – C <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , aldehydi / 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  $T = 100^\circ\text{C}$  u vremenu  $t = 15 \text{ min}$ . Nakon obrade tkanina je isprana vrućom destiliranom vodom temperature oko  $80^\circ\text{C}$ , 40 s, isprana dva puta hladnom destiliranom vodom, neutralizirana s CH<sub>3</sub>COOH ( $w = 1\%$ ) 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.<sup>10,11</sup> Djelovanjem alkalijske novе površine vlakna više nije glatka, već je hrapava i izbrzdana. U slučaju oštreljih uvjeta obrade sadržava i napukline, a često i rupice, koje su znak da je alkalijska mjestimično 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 %.<sup>18-20</sup>

Nanočestice TMAZ-a, načinjene od prirodnog zeolita klinoptilolita tribomehaničkom aktivacijom, ugrađene su u površinu poliesterske tkanine *termosol*-postupkom. Neobrađena i modificirana poliesterska tkanina impregnirane su u kuperli koja je sadržavala  $\gamma = 5 \text{ g/l}$  nanočestica dispergiranih u destiliranoj vodi uz dodatak disperzanta *CHT Dispersator* (Bezema, Švicarska) ( $\gamma = 0,5 \text{ g/l}$ ). Nakon impregnacije, tkanine su osušene pri temperaturi  $T = 80^\circ\text{C}$ , u vremenu  $t = 2 \text{ min}$  te termostabilizirane vrućim zrakom pri temperaturi  $T = 200^\circ\text{C}$  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. Primjenjena koncentracija *Tinofasta PES* bila je prema preporcici proizvođača 3 % na masu materijala.<sup>7</sup>

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 poliesterske tkanine navedene su u tablici 2.

TABLICA 2. Oznake uzoraka i obrade poliesterske tkanine

TABLE 2. Sample labels and polyester fabric treatments

Oznaka / Label	Obrada / Treatment
PEST	neobrađena (oprana) poliesterska tkanina <i>untreated polyester woven fabric</i>
PESTH	alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina <i>alkali hydrolyzed polyester woven fabric</i>
PESTZ	poliesterska tkanina impregnirana nanočesticama TMAZ-a <i>polyester woven fabric impregnated with TMAZ nanoparticles</i>
PESTHZ	alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina impregnirana nanočesticama TMAZ-a <i>alkali hydrolyzed polyester woven fabric impregnated with TMAZ nanoparticles</i>
...O	...optički bijeljena poliesterska 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 mesta na tkanini.

Zaštitni učinak na UV zračenje određen je na transmisijskom 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 opeklne. Pokazuje koliko dulje može osoba pokrivene kože biti izložena sunčevu zračenju u odnosu na nepokrivenu. Vrijednost UPF-a određuje se prema:<sup>21</sup>

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

gdje su:

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

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

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

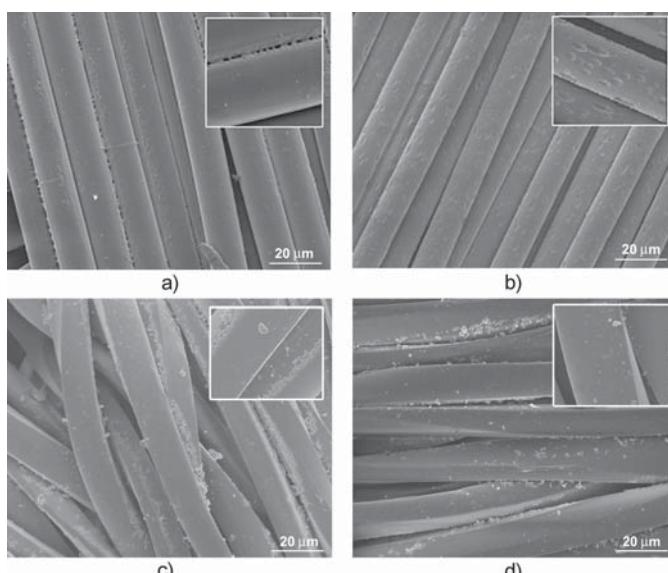
$T(\lambda)$  = propusnost spektra pri valnoj duljini  $\lambda$  ( $280 - 400 \text{ nm}$ ).

Ujedno je ispitana utjecaj obrade zeolitima na bjelinu (e. *CIE whiteness*,  $W_{CIE}$ ) i požućenje (e. *Yellowing Index*,  $YI$ ) poliesterske tkanine na remisiju 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 poliesterske 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 poliesterske tkanine te nakon obrade nanočesticama TMAZ-a prikazane su na slici 4.

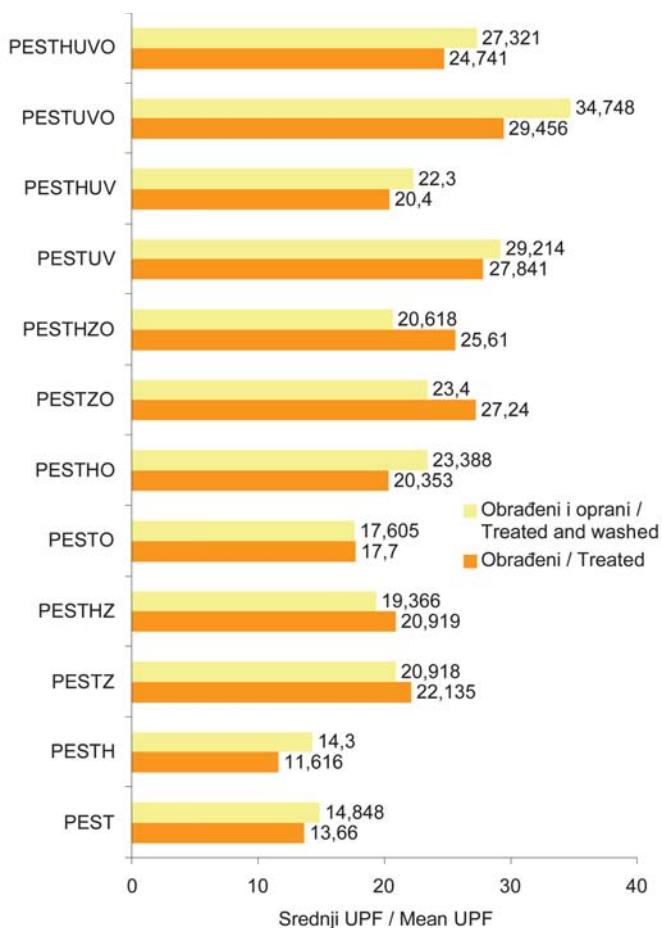


SLIKA 4. SEM slike poliesterske tkanine pri povećanju 1 500x – a - neobrađena (PEST), b - alkalno hidrolizirana (PESTH), c - obrađena TMAZ-om (PESTZ), d - alkalno hidrolizirana i obrađena TMAZ-om (PESTHZ)

FIGURE 4. SEM photos of polyester fabric at magnification of 1 500x – a - untreated (PEST), b - alkali hydrolyzed (PESTH), c - TMAZ treated (PESTZ), d - alkali hydrolyzed 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 mjerena na 4 paralelna uzorka prikazani su na slici 5.



SLIKA 5. Srednji UPF poliesterske tkanine nakon modifikacije, obrađe 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 bjelilo 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 deterđžent u svom sastavu sadržava sintetske zeolite, može se prepostaviti da se i oni adsorbiraju na površinu poliesterske tkanine i povećavaju UV zaštitu raspršenjem zračenja. Nažalost, i dio nanočestica TMAZ-a ispirje 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 izmjerениh 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 bjelina ( $W_{CIE}$ ) 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 bjelina / 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 žučkaste 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 požućenje 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 bijelilo i nanočestice TMAZ-a pokazuju sinergijski učinak na povećanje bjeline i UV zaštite.

Pranjem se poveća 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 poliester 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, I.
- 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., Dumitrescu, 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 E!3145 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., Jančev, 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.
- Čurković, 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 obraden 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, Gdańsk, 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



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 m<sup>2</sup> površine. Očekuju se osobito posjetitelji zainteresirani za ambalažu potrebnu u prehrabrenoj industriji: hranu, pića, slastice, kruh i peciva. Prikazat će se i ambalaža za potrebe farmaceutske i kozmetičke industrije, pakiranje konzumne robe (koja nije hrana) i industrijskih proizvoda. Međutim, sajam je potican 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 %!?

Najavljen 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

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 pakovanja*. 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.