
PROTIMIKROBNA APRETURA

Seminarska naloga

Smer študija:

Načrtovanje tekstilij in oblačil, 3. letnik

Mentorica:

izr. prof. dr. Barbara Simončič

Avtorici:

N. T.

M. V.

1 KAZALO

1.1 KAZALO VSEBINE

1Kazalo	2
1.1Kazalo vsebine.....	2
1.2Kazalo slik.....	2
2Uvod	3
3Eksperimentalni del.....	4
4Rezultati in diskusija.....	5
4.1Kvarterne amonijeve soli.....	5
4.2Vodno steklo po sol-gel metodi.....	6
4.3Polimer PFP s prisotnostjo nano-ZnO.....	7
5Zaključek.....	9
6Viri.....	10
6.1Literatura.....	10
6.2Slikovni viri.....	10

1.2 KAZALO SLIK

2 UVOD

Tekstilije iz naravnih vlaken so precej izpostavljene razvoju mikroorganizmov, ki povzročajo zmanjšanje kakovosti vlaken in predstavljajo nevarnost za zdravje, zato je veliko povpraševanje po njihovi antimikrobni končni obdelavi. Razvoj antibakterijskih materialov v oblačilih je odgovor na potrebe po zaščiti potrošnika pred vse pogostejšimi pojavi nalezljivih bolezni. Kot aktivne komponente v boju proti mikroorganizmom se uporabljajo kvarterne amonijeve soli (QAS), ki učinkujejo na celično membrano in DNA bakterijskih molekul in s tem povzročijo izgubo njihovih pomembnih funkcij. Preučevanje uporabe QAS z vključevanjem v polimerih je pokazalo, da se pri tej obliki aktivne snovi postopno sproščajo v okolico, kar vodi do izgube antibakterijskih lastnosti. V zadnjih letih se pri proizvodnji antibakterijskih tekstilij uporablja tehnologija sol-gel z uporabo sol prekurzorjev, pri katerih se aktivne snovi fiksirajo v blagu. Kompleksni silanski prekurzorji vsebujejo QAS in hidrofobne skupine; slednje so pomembne za omejevanje sproščanja aktivne snovi v okolico.

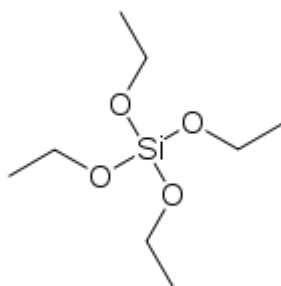
Za preprečevanje in uničevanje bakterij in gliv v tekstilijah se uporabljajo ionske srebrove spojine, ki se od drugih antimikrobnih snovi ločijo po tem, da niso niti toksične niti karcinogene. Trajnost antimikrobnih lastnosti moramo zagotoviti z zadostnim fiksiranjem srebrovih ionov v tekstiliji, kar omogoča uporaba sol-gel metode pri končni obdelavi. Prednosti metode so običajni pogoji obdelave, hitrost in nepoškodovanost substrata. Pri uporabi sol-gel metode s srebrom so kot matrica najpogostejši anorganski oksidi silicija in aluminija. Slabost je uporaba dragih alkoksilanskih prekurzorjev, kot alternativni prekurzor pa so preučevali vodno steklo, ob uporabi ionske izmenjave in ekstrakcije organske faze.

Lastnost vključevanja hidrofobnih molekul izkoristimo pri končni obdelavi tekstilij, pri čemer nastanejo vezi z vlakni. Ciklodekstrini so na zunaj hidrofilni, od znotraj pa hidrofobni, zato pri mešanju s polimeri ali manjšimi organskimi hidrofobnimi molekulami oblikujejo komplekse. Monoklorotriazinil-beta-ciklodekstrin je znan kot orodje za spreminjanje površinskih lastnosti naravnih in umetnih vlaken. Materiali, ki jih dobimo s kemijskim cepljenjem celuloznega substrata se lahko uporabljajo za proizvodnjo pametnih tekstilij in tekstilij s specifičnimi lastnostmi. Nanostrukture povečajo antibakterijske lastnosti, vodoodbojnost, odpornost na umazanijo, antistatičnost... Prevlčenje površine z nanodelci v obutvenih tekstilijah prinaša aktivne površine z lastnostmi UV-zaščite, antimikrobnih lastnosti in lastnosti samočiščenja. Slednje dobimo z uporabo nano-TiO₂/nano-ZnO prevleke, antimikrobne lastnosti pa z nano-Ag.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V vseh treh člankih so bile apretirane bombažne tkanine.

Prvi članek obravnava impregniranje bombaža, kjer so kot protimikrobno sredstvo izbrali kvarterne amonijeve soli. Sol so pripravili z dodatkom HCl v etanol, nato pa še TEOS (tetra etoksi silan). Ko so v medij dodali še kvarterne amonijeve soli cetilmetil amonijev bromid, oktadecil dimetil benzil amonijev klorid in etilen-bis (oktadecil trimetil amonijev klorid), so se te vezale na TEOS. Uporabili so bombažne vzorce velikosti 10x10 cm, katere so najprej potopili za 30 sekund v sol, jih 20 minut sušili na 80°C, nato pa še kondenzirali. Po pranju vzorcev so le-tem določili protimikrobno učinkovitost, belino, pretržni raztezek, otip, pralno obstojnost in viskoznost.



SLIKA : TEOS - TETRAETOKSISILAN

Protimikrobna učinkovitost je bila ocenjena po standardu AATCC 100-2004 za gram-pozitivno bakterijo (*S. aureus*) in gram-negativno bakterijo (*E. coli*). Odstotek zmanjšanja bakterij so izračunali po formuli:

$$R = (B - A) / B \times 100 [\%]$$

R odstotek zmanjšanja bakterij

A število bakterij po 24 urah

B število bakterij ob času 0

Pri obdelavi z metodo sol-gel so najprej pripravili sol z vodnim steklom SiO₂ in nato tako tkanino impregnilali z dodatkom protimikrobnega sredstva AgNO₃. Pri tem so uporabljali alkalno izkuhano in beljeno tkanino. Po standardu AATCC 100-1999 so bile uporabljene metode raziskav s pomočjo SEM (vrstično elektronsko mikroskopijo), spektroskopijo z induktivno sklopljeno plazmo, XRD (rentgensko difrakcijo) in XPS (rentgenski fotoelektronski spektrometer) s čimer so raziskovali koncentracijo srebra na blagu, pralno obstojnost in protimikrobno učinkovitost. Ta je bila izračunana po formuli:

$$R = [(C - A) / C] \times 100 [\%]$$

R = odstotek zmanjšanja bakterij

A = število bakterij na apretiranem vzorcu

C = število bakterij na neapretiranem vzorcu

Pri obdelavi polimerov PFP z nano delci ZnO so kot kemijska sredstva uporabili butilakrilat, amonijev persulfat, cinkov nitrat, natrijev hidroksid, etinil alkohol, kalijev persulfat in topen škrob. Na beljeno bombažno tkanino so najprej nanесли reaktiven ciklodekstrin (monoklorotriazinil- β ciklodekstrin) in nano sintetizirali nano delce ZnO. Te so pripravili iz ZnNO₃. ZnO nanodelce so po postopku pad-dry-cure nanесли na bombažno tkanino in jo potopili v 2% raztopino ZnO. Na koncu so delce, ki se niso vezali na vlakna, odstranili. Kot protimikrobno sredstvo so uporabili ciklodekstrine, ki so jih nanесли s postopkom cepitve s polimeri. Nato pa preverili mehanske karakteristike zračno prepustnost, izravnalne kote, pretržno trdnost, pretržni raztezek, protimikrobno aktivnost, vsebnost dušika, kemijsko strukturo tkanine s FTIR-om (furjerjevo transformacijsko IR spektroskopijo), posnetek UV/VIS spekter ZnO ter merilo za koncentracijo RCD in SEM reaktivnih ciklodekstrinov in preoblikovanih polimerov.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 KVARTERNE AMONIJEVE SOLI

Pri protimikrobnem testu s kvarternimi amonijevimi solmi so uporabili tri QAS z različnimi strukturami. Rezultati so pokazali, da na neobdelanemu vzorcu ni bilo zmanjšanja bakterij, na s soli obdelanih vzorcih pa je bilo zaznati protimikrobno aktivnost. Razlog za protimikrobne lastnosti vzorcev je bil prisotnost QAS. Razvidno je bilo tudi, da je ena izmed soli – E-Bis (OTAC) pokazala večji baktericidni vpliv kot druge dve.

Pri pranju vzorcev se je s številom pranj zmanjševala obstojnost protimikrobne apreture, po le štirih pranjih pa protimikrobne aktivnosti ni bilo več zaznati.

Belina je bila preiskovana na vsakem vzorcu posebej, izmed katerih so bili najslabši rezultati na vzorcu, obdelanim z E-Bis soljo.

Pretržna trdnost se je povečala tako v smeri osnove kot tudi v smeri votka, kar je bila predvsem posledica strukture filma na površini obdelane tkanine, ki vodi do zmanjšanja moči medmolekulskih vezi.

Togost vzorcev se je z obdelavo povečala, iz česar lahko sklepamo, da se je njihov otip poslabšal.

Viskoznost solov je ob dodatku HCl v TEOS narastla, ko smo mu dodali vodo, je le-ta padla, EtOH pa je prav tako pripomogel k povečani viskoznosti.

4.2 VODNO STEKLO PO SOL-GEL METODI

Pri impregniranju bombažne tkanine z raztopino vodnega stekla, so molekule prekursorja prešle v vlakna. Nato so v notranjosti ob prisotnosti kisline hidrolizirale v obliko kremenčeve kisline. Med sušenjem so molekule kremenčeve kisline kondenzirale v gel ter se nato okoli vlaken strdile v obliko mreže. Raziskali so vpliv molarne razmerja med SiO_2 in Na_2O v vodnem steklu pri ustalitvi SiO_2 . Rezultati raziskave z dvema modeloma vodnega stekla, ki sta imela različno molarno razmerje med SiO_2 in Na_2O , vendar pa enako vsebnost SiO_2 , so pokazali enako vsebnost SiO_2 tudi na tkanini. Iz tega je razviden manjši vpliv natrijevega iona v vodnem steklu pri fiksaciji SiO_2 na bombažno tkanino. Po prvem pranju se je izpiranje SiO_2 na tkanini občutno povečalo, po naslednjih petih pranjih pa se je upočasnilo in stabiliziralo.

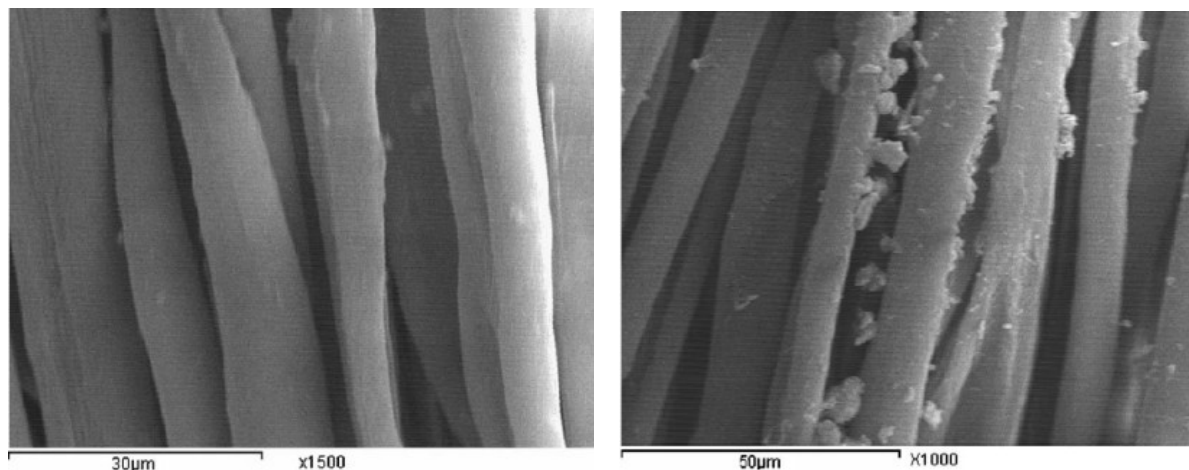
Po obdelavi s silica soli so tkanino namočili v raztopini srebrovega nitrata. Med namakanjem se je srebrov ion fiksiral na matrico SiO_2 v vlaknu. Rezultati so pokazali količino absorbiranega iona, ki se je povečevala s časom namakanja. Vzorci, obdelani v 5% vodni raztopini vodnega stekla so imeli koncentracijo srebrovih ionov, kot pa vzorci, obdelani v 2% vodni raztopini vodnega stekla. Prav tako se je pokazalo, da imajo vse s srebrom obdelane tkanine učinkovito protimikrobno aktivnost.

Odpornost protimikrobne aktivnosti na pranje se povečuje z večanjem koncentracije AgNO_3 raztopine, tako da lahko dosežemo dobro obstojnost protimikrobne aktivnosti tudi po 50 pranjih.

Otip apretirane tkanine je bil bolj grob od otipa neapretirane tkanine.

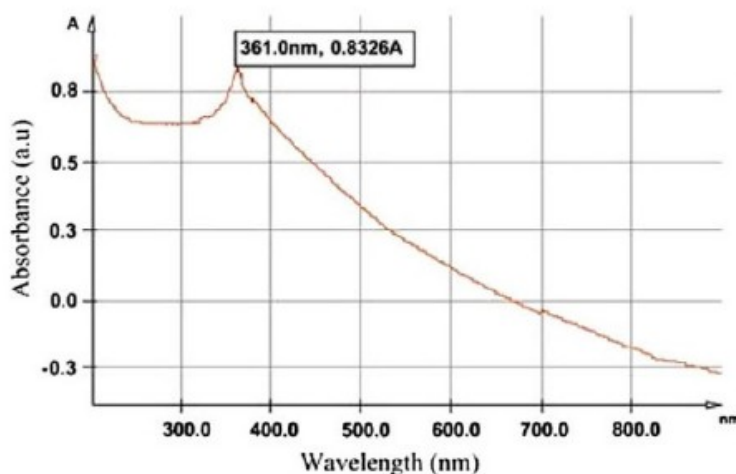
4.3 POLIMER PFP S PRISOTNOSTJO NANO-ZNO

Razlika med slikami, posnetimi z elektronskim mikroskopom (SEM), je vidna v zamreženju polimerov ter zunanjem sloju vlaken.



SLIKA , 3: SEM BOMBAŽNIH VLAKEN

UV/VIS, ki je bil posnet za ZnO nanodelce, sintetizirane z 0,5% topnim škrobom, je pokazal najvišjo vrednost absorpcije pri vrednosti 361 nm.



SLIKA : UV/VIS RAZTOPINE NANO DELCEV

Vsebnost dušika se večja z naraščanjem koncentracije polimera PFP, ta pa se še povečuje s prisotnostjo epiklorohidrina.

Večja kot je vrednost izravnalnih kotov, večja je odpornost na mečkavost tkanine. Meritve izravnalnih kotov so bile višje ob prisotnosti PFP in epiklorohidrina, kot pa le pri polimeru PFP.

Rezultati pretržne trdnosti so bili boljši v prisotnosti polimera PFP, s prisotnostjo epiklorohidrina pa so se poslabšali.

Pri pretržnem raztezu se rezultati s prisotnostjo ali odsotnostjo epiklorohidrina poleg polimera PFP niso bistveno razlikovali.

Protimikrobna učinkovitost bombažne tkanine je veliko večja v prisotnosti ZnO, kot pa na neobdelani tkanini, poleg tega pa se lahko na tkanini ohrani tudi po 20 pranjih.

Zračna prepustnost je bila veliko višja ob prisotnosti polimera PFP skupaj z nano-ZnO, kot pa skupaj z bulk-ZnO. Kadar pa je bil poleg polimera PFP in nano-ZnO tudi epiklorohidrin, se je prepustnost zmanjševala, z njegovo odsotnostjo pa se je le-ta izboljšala.

5 ZAKLJUČEK

Kvarterne amonijeve soli so bile pripravljene s sol-gel postopkom, s pomočjo katerih je bila dokazana povečana viskoznost solov ob povečanju vrednosti R_{EtOH} in pomanjšana viskoznost ob povečanju vrednosti R_{HCl} . Viskoznost solov je dosegla maksimum, ko je bila $R_{\text{H}_2\text{O}}$ vrednost enaka 8, s tem pa so tudi QAS dosegle visoko antibakterijsko aktivnost. Protimikrobna aktivnost je naraščala z dvigom koncentracije QAS. Razlike v protimikrobni aktivnosti so se pojavile zaradi različnih struktur QAS v solih. Razvidno je, da so bili boljši rezultati protimikrobne aktivnosti pri vzorcih, obdelanih s soli.

Protimikrobna bombažna tkanina je bila pripravljena z metodo sol-gela na bazi vodnega stekla in raztopine AgNO_3 . Mreža SiO_2 je bila narejena iz vodnega stekla na lahek in cenovno ugoden način in uporabljena kot dobra matrica pri absorpciji srebrovih ionov. Z namakanjem bombažne tkanine v raztopini srebrovega nitrata je bila dosežena protimikrobna učinkovitost. Tkanine so pokazale odlično protimikrobno učinkovitost ter obstojnost na do 50 pranj.

Rezultati vpliva cepljenja reaktivnih polimerov PFP na bombažnih vlaknih so pokazali, da je lahko protimikrobna aktivnost na bombažni tkanini v prisotnosti PFP skupaj z ZnO nano delci in dodatkom epiklorhidrida odporna tudi do 20 pranj. Ob dodatku nano-ZnO delcev se poveča zračna prepustnost, izboljšajo se trdotne lastnosti in protimikrobne lastnosti obdelanega bombaža. Tkanina je bila karakterizirana z uporabo SEM in UV/VIS spektra. Rezultati so pokazali, da je kemično cepljenje ciklodekstrinov na bombažnih vlaknih zelo uporabno pri doseganju protimikrobnih in udobnih oblačil.

6 VIRI

6.1 LITERATURA

1. *Application of reactive cyclodextrin poly butyl acrylate preformed polymers containing nano-ZnO to cotton fabrics and their impact on fabric performance.* **Amira El Shafei, S. Shaarawy, A. Hebeish.** s.l. : Elsevier, 6. Oktober 2009, Carbohydrate Polymers, Zv. 79, str. 852-857. 10.1016/j.carbpol.2009.10.007.
2. *The antibacterial finish of cotton via sols containing quaternary ammonium salts.* **Xuexin Wang, Chaoxia Wang.** s.l. : Springer Science+Business Media, 6. Marec 2009, J Sol-Gel Sci Technol, Zv. 50, str. 15-21. 10.1007/s10971-009-1914-5.
3. *Antimicrobial Finishing of cotton textile based on water glass by sol-gel method.* **Yanjun Xing, Xiaojun Yang, Jinjin Dai.** s.l. : Springer Science+Business Media, 8. Maj 2007, Zv. 43, str. 187-192. 10.1007/s10971-007-1575-1.

6.2 SLIKOVNI VIRI

- http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/27/Tetraethyl_orthosilicate.svg/150px-Tetraethyl_orthosilicate.svg.png
- <http://www.scribd.com/doc/43458186/ZnO>