

Marija Gorjanc, Brigita Tomšič, Tina Mandelj, Rahela Kurent, Kristina Zdovc, Katarina Drevenšek, Nina Pajsar, Mateja Kert in Barbara Simončič
Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana

Oblikovanje superhidrofobne in oleofobne bombažne tkanine, pobarvane z reaktivnimi barvili

Creating Superhydrophobic and Oleophobic Cotton Fabric Dyed with Reactive Dyes

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Article/*

Prispelo/*Received* 9-2014 • Sprejeto/*Accepted* 10-2014

Izvleček

V raziskavi je bil proučevan vpliv barvanja s tremi reaktivnimi barvili Avitera SE (rumeno, rdeče in modro) na funkcionalne lastnosti bombažnih tkanin, apretiranih z nanodelci SiO_2 , vodo- in oljeodbojno apreturo (FAS) ter kombinacijo obeh ($\text{SiO}_2 + \text{FAS}$). Hkrati je bil proučevan tudi vpliv nanosenih apretur na spremembo barve barvanih vzorcev. Prisotnost različnih apretur smo proučevali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR). Vodo- in oljeodbojnost nebarvanih in barvanih apretiranih vzorcev pred pranjem in po njem smo določili z meritvami statičnih stičnih kotov vode in *n*-heksadekana, kotov zdrsa vode in z ocenami oljeodbojnosti (AATCC 118-1966 T). Barvne lastnosti vzorcev so bile proučevane pred nanosom apretur in po njem, po pranju in dvainsedemdeseturnem osvetljevanju. Prisotnost apreture je bila potrjena tako z rezultati FTIR kot SEM-analize. Superhidrofobne lastnosti so bile dosežene na vseh apretiranih vzorcih in se zaradi predhodnega barvanja niso poslabšale. Kljub nanosu nanodelcev SiO_2 vzorci niso izkazali samočistilnih lastnosti. Nanos vseh apretur je zagotovil oljeodbojnost vzorcev, ki se je na predhodno barvanih vzorcih celo rahlo povečala. Aperture so bile dobro pralno obstojne. Prisotnost apretur je močno vplivala na barvo vzorcev, ne glede na to, ali so bili barvani ali ne. Apertura FAS je povzročila potemnitev in porumenitev vzorcev, medtem ko je apertura SiO_2 vplivala na spremembo barve na modro, rumeno oziroma rdečo. Iz rezultatov barvnih sprememb smo opazili, da so imeli apretirani barvani vzorci zelo slabo barvno obstojnost na osvetljevanje.

Ključne besede: reaktivna barvila, nanodelci SiO_2 , FAS, sol-gel, lotusov efekt, oljeodbojnost

Abstract

*In the research, the influence of dyeing with three reactive dyes Avitera SE, i.e. yellow, red and blue, on the functional properties of cotton fabrics finished with SiO_2 nanoparticles, hydro- and oleophobic finish (FAS) and the combination of both ($\text{SiO}_2 + \text{FAS}$) was studied. At the same time, the influence of applied finishes on the colour change of dyed cotton fabrics was studied as well. The presence of different finishes on cotton was studied using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The hydro- and oleophobic properties of undyed and dyed cotton fabrics before and after washing were evaluated by measuring static contact angles of water and *n*-hexadecane, sliding water angles and estimation of oleophobicity according to AATCC 118-1966 T. The colorimetric properties of samples were studied before and after the application of finishes, after the washing and artificial illumination. The presence of finishes on cotton was confirmed with the FTIR and SEM results. Superhydrophobic properties were obtained in the case of all studied samples and were not affected by previous dyeing. Despite the application of SiO_2 nanoparticles, the samples did not obtain self-cleaning properties. Application of finishes led to oil repellency, which*

even slightly increased on the previously dyed samples. The finishes showed good washing resistance. The colour of undyed and dyed samples was strongly influenced by the presence of finishes. The FAS finish caused the darkening and yellowing of samples, while the SiO_2 finish influenced the colour change to blue, yellow and red, respectively. The dyed and finished samples had poor light fastness, which was visible from the colour differences results.

Keywords: reactive dyes, SiO_2 nanoparticles, FAS, sol-gel, lotus effect, oleophobicity

1 Uvod

V zadnjih letih je bilo veliko raziskav na področju doseganja superhidrofobnih lastnosti površine tekstilij [1-4]. Superhidrofobne površine so zbudile veliko znanstveno in industrijsko zanimanje zaradi svoje vodoodbojnosti in zmanjšanja trenja na površini substrata, lahko pa so tudi samočistilne [1]. Za razvoj takšnih površin se raziskovalci zgledujejo po naravnih sistemih (biomimetika) in se poslužujejo številnih novosti v nanotehnologiji [5-8]. V naravi najdemo veliko primerov superhidrofobnih površin, kot so na primer krila metuljev, nožice vodnih drsalcev in listi nekaterih rastlin [1, 9]. Med njimi lahko posebej omenimo liste lotosa, za katere so poleg superhidrofobnih značilne tudi samočistilne lastnosti. Te so karakterizirane s statičnimi stičnimi koti vode, večjimi od 150° , in koti zdrsa kaplje vode, manjšimi od 10° [4, 5, 7-9].

Pomembna dejavnika, ki omogočata doseganje superhidrofobnih in samočistilnih lastnosti tekstilij, sta kemijska sestava in morfologija površine tekstilije [10, 11]. Vodo- in oljeodbojne zaščitne lastnosti ob hkratnem ohranjanju dihalne aktivnosti tekstilije lahko dosežemo z uporabo ustreznega postopka kemijske apreture, kjer se je v zadnjem desetletju uveljavila tehnologija sol-gel. To je nanotehnološki postopek, s katerim na površini vlaken oblikujemo kompozitni anorganski-organski hibridni apreturini film [12]. V tekstilni industriji je tehnologija sol-gel izjemno pomembna in ima široka področja uporabe [13]. Postopek sol-gel je bil priznan kot odličen tehnološki pristop za premazovanje tekstila, ki daje nove lastnosti na obdelanih vzorcih [14]. Z uporabo tehnologije sol-gel se na tekstilne materiale lahko nanašajo funkcionalni premazi silicijevega dioksida [15]. Postopek sol-gel na splošno vključuje uporabo kovinskih alkoxidov, iz katerih se med reakcijo hidrolize in polimerizacije tvori gel. Stopnje različnih reakcij in lastnosti končnega materiala so odvisne od prekursorja, ki se uporabi, pH vrednosti raztopine

prekursorjev, koncentracije vode in od temperature [16]. Za oblikovanje vodo- in oljeodbojnih lastnosti uporabljamo prekursorje sol-gel s funkcionalnimi perfluoriranimi skupinami, ki so zaradi svoje izjemno majhne površinske energije odbojni tako za vodo kot za olje [17]. Vendar je za doseganje superhidrofobnosti treba tekstiliji povečati nano- do mikrohrapavost površine. To lahko dosežemo z uporabo plazme, encimov ali kovinskih nanodelcev [18, 19]. Zelo uporabni so nanodelci silicijevega dioksida (SiO_2). Enakomerna in celovita pokritost z nanodelci SiO_2 lahko upočasni termični razkroj ter poviša temperaturo, pri kateri pride do vžiga, na višje temperature. Z nanodelci SiO_2 lahko dosežemo tudi hrapavost površine. Tako obdelana površina se ponaša z visokimi vrednostmi vodoodbojnosti in velikimi stičnimi koti [20]. Nanodelci SiO_2 se lahko na bombažna vlakna nanesejo s preprostim potapljanjem, s pršenjem alkoholne suspenzije nanodelcev SiO_2 ali s toplotno obdelavo, kar povzroči tvorbo kemijskih vezi med hidroksilnimi skupinami celuloze in SiO_2 . Tako za kovalentno vezanje na celulozo ni potrebno vezivo [1]. Poleg tega so prevleke z nanodelci SiO_2 odporne proti UV-sevanju, toploti, delovanju kemikalij in mikrobov ter so tako funkcionalna prevleka vlakna ali pa so osnova za nadaljnjo funkcionalizacijo [14]. Nanos nanodelcev neposredno na tekstilne substrate je otežen zaradi aglomeracije nanodelcev. Temu se lahko izognemo z uporabo metode sol-gel, ki omogoča enakomerno porazdelitev nanodelcev po površini vlaken, hkrati pa tudi vpeljavo različnih barvil na tekstilije [1]. Za barvanje celuloze se velikokrat uporabljajo reaktivna barvila [21]. Takšna barvila imajo reaktivne skupine, ki molekuli barvila omogočajo tvorbo kovalentne vezi s hidroksilnimi skupinami celuloznih molekul v alkalnem mediju. Celulozna površina, obarvana z reaktivnimi barvili, vsebuje anionske skupine ($-\text{SO}_3^-$), nanodelci silicijevega dioksida pa kationske skupine, kar pomeni, da se ti privlačijo z obarvano celulozno površino [16]. Če se barvila

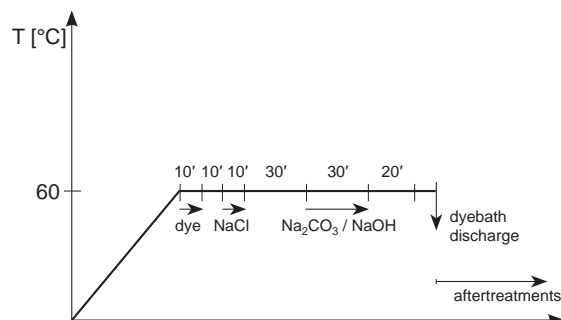
dodajo v raztopino sol-gel pred hidrolizo, se poveča globina obarvanja in izboljša barvna obstojnost, kot če so tekstilije pobarvane po izčrpalnem postopku [15, 16]. Ugotovljeno je bilo, da obdelava pobarvane tekstilije z različnimi apreturami sol-gel spremeni njihove barvne lastnosti. Večinoma postanejo tekstilije svetlejše, bolj modre in bolj zelene [22]. Kombinacija nanodelcev SiO₂, barvil in vodoodbojne apreture sol-gel je bila proučevana na tekstilijah PA6 [23]. Ugotovljeno je bilo, da vodoodbojna apretura sol-gel ne vpliva na spremembo obarvljivosti, dodatek barvila pa na vodoodbojnost tekstilije. Če so bili dodani nanodelci SiO₂, sta se tekstiliji povečali vodoodbojnost in globina obarvanja. Namen naše raziskave je bil proučiti vpliv reaktivnih barvil s tremi reaktivnimi skupinami na funkcionalne lastnosti vodo- in oljeodbojne apreture ter ugotoviti, ali nanesena apretura vpliva na barvo ter pralno in svetlobno obstojnost obarvanj.

2 Eksperimentalni del

Vzorci 100-odstotne bombažne tkanine, beljene in mercerizirane (Tekstina, d. o. o., Ajdovščina) s ploščinsko maso 125 g/m², z gostoto po osnovi 38 niti/cm in gostoto po votku 28 niti/cm smo pobarvali z barvili Avitera SE (Huntsman, Nemčija), in sicer z rumenim, rdečim in modrim. Po barvanju smo bombažno tkanino apretirali po postopku sol-gel, s pomočjo katerega smo na vzorce nanesli nanodelce SiO₂ in vodo- ter oljeodbojno apreturo.

2.1 Barvanje

Za barvanje bombažnih tkanin z reaktivnimi barvili Avitera SE, ki vsebujejo tri reaktivne skupine, je značilno barvanje pri nižjih temperaturah, kot tudi pri nižjih kopelnih razmerjih, kar vpliva na manjšo porabo energije in vode. Barvali smo po izčrpalnem postopku, kopelno razmerje je bilo 1:20, uporabili smo 2-% koncentracijo barvila Avitera SE. Barvali smo 120 minut pri temperaturi 60 °C. Na sliki 1 je prikazan diagram poteka barvanja. Barvanju so sledile poobdelave, in sicer 3-kratno 10-minutno izpiranje v vroči destilirani vodi (T = 60 °C), 20-minutno miljenje s sredstvom Eriopon LT pri kopelnem razmerju 1:20 in 1-% koncentraciji. Sledilo je še 10-minutno izpiranje bombažne tkanine v trdi vodi.



Slika 1: Diagram barvanja z barvili Avitera SE
 Figure 1: Dyeing diagram for Avitera SE dyes

2.2 Apretiranje

Nebarvane in barvane vzorce smo apretirali s sferičnimi nanodelci SiO₂, sintetiziranimi na Kemijskem inštitutu Ljubljana, v Laboratoriju za spektroskopijo materialov. Nanodelci SiO₂ so bili pripravljene v raztopini tetraetoksi ortosilana (TEOS), baze, vode in alkohola in so bili v velikosti med 50 in 200 nm. Naneseni so bili neposredno iz raztopine po impregnirnem postopku s popolnim omakanjem 10 minut in ožemanjem na foulardu s 85-% ožemalnim učinkom. Vzorce tkanin smo dvakrat potapljali v raztopini SiO₂ nanodelcev z vmesnim sušenjem pri sobni temperaturi. Vzorce smo kondenzirali 10 minut pri temperaturi 150 °C.

Preglednica 1: Oznake vzorcev in njihov opis glede na obdelavo

Table 1: Sample identification according to their modification

Sample	Description of sample according to the treatment
N	Untreated, undyed fabric
Y	Fabric dyed with yellow Avitera dye (Yellow SE)
R	Fabric dyed with red Avitera dye (Red SE)
B	Fabric dyed with blue Avitera dye (Blue SE)
FAS	Fabric treated with hydro- and oleophobic finish
SiO ₂	Fabric treated with SiO ₂ nanoparticles
FAS + SiO ₂	Fabric treated with SiO ₂ nanoparticles and hydro- and oleophobic finish

Na barvane in nebarvane vzorce, neobdelane, in na vzorce, obdelane z nanodelci SiO_2 , smo nanесли apreturo FAS (S-GUARD F 8815, Chemcolor, Slovenija), ki je vodo- in oljeodbojna apretura. Apreturo FAS smo nanесли po impregnirnem postopku s popolnim omakanjem in ožemanjem s 85-% ožemalnim učinkom. Vzorce tkanin smo dvakrat potapljali v apreturni kopeli z vmesnim sušenjem pri sobni temperaturi. Vzorce smo kondenzirali 10 minut pri temperaturi 150 °C. Vse vzorce smo pustili odležati 14 dni, da smo dosegli popolno zamreženje apreturnega filma. V preglednici 1 so zbrane oznake vzorcev in njihov opis glede na obdelavo.

2.3 Pranje

Apretirane in neapretirane vzorce smo s spremljevalnimi tkaninami enkrat prali v Launder-Ometru v skladu s standardno metodo SIST EN ISO 105-C06:2012, številka testa A1M. Vzorce smo prali v 150-ml kopeli, ki je vsebovala 4 g/l standardnega pralnega sredstva brez optičnih osvetljevalcev (SDC referenčni detergent, tip 3) in 10 nerjavnih kroglic. Pranje je potekalo 45 minut pri temperaturi 40 °C. Za spremljevalne tkanine smo uporabili volno in bombaž v velikosti 10 cm x 4 cm. Po pranju smo vzorce dvakrat izpirali in posušili na zraku. Enkratno pranje po standardu je enako petkratnemu gospodinjskemu pranju.

2.4 Osvetljevanje

Osvetljevanje smo izvedli na barvanih vzorcih. Vzorce smo za 72 ur izpostavili svetlobi v aparatu Xenon Alpha (Atlas, ZDA) v skladu s standardom SIST EN 20105-B02. Razlika v barvi vzorcev tkanine pred umetnim osvetljevanjem in po njem je bila določena z refleksijskim spektrofotometrom Spectraflash 600 PLUS-CT (Datacolor, Švica).

2.5 Metode preiskav

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Morfološke lastnosti vzorcev smo določili z uporabo vrstičnega elektronskega mikroskopa JSM-6060-LV (JEOL, Japonska) pri 3000-kratni povečavi.

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Spektre vzorcev smo posneli z metodo FTIR ATR na spektrometru FTIR Spectrum 100 (PerkinElmer, Velika Britanija) v območju valovnih števil od 4000

do 600 cm^{-1} . Vsak spekter je povprečje dvaintridesetih spektrov, posnetih pri ločljivosti 4 cm^{-1} .

Statični stični koti

Meritve statičnih stičnih kotov vode in n-heksadecana na apretiranih vzorcih pred pranjem in po njem smo opravili na goniometru DSA 100 (Krüss, Nemčija). Kaplje tekočin v velikosti 5 μl smo nanášali na različna mesta vzorcev, stične kote pa določili z uporabo modela Young-Laplace. Na vsakem vzorcju tkanine smo opravili vsaj deset meritev stičnih kotov pri sobni temperaturi ter kot rezultat podali njegovo srednjo vrednost kota (θ), ki smo ga določili po tridesetih sekundah merjenja.

Koti zdrsa

Meritve kota zdrsa vodne kaplje po površini apretiranih vzorcev smo izvedli tako, da smo vzorec tkanine pritrdili na nagibni nosilec. Na vodoravno površino smo nanесли kapljo vode in postopoma večali naklon nosilca. Pri kritičnem naklonu nosilca, pri katerem se je kaplja vode skotalila s površine tkanine, smo odčitali kot zdrsa (α).

Oljeodbojnost

Oljeodbojnost apretiranih vzorcev smo določili v skladu s standardno metodo AATCC 118-1966 T. Uporabili smo osem topil (preglednica 2), ki so se med seboj razlikovala po površinski napetosti. Topila so bila označena z 1 do 8, kjer je 1 pripadala topilu z najvišjo in 8 topilu z najnižjo površinsko

Preglednica 2: Uporabljeni testna topila, njihova sestava in površinska napetost (γ_L)

Table 2: Test solvents according to their composition and surface tension (γ_L)

No.	Composition	γ_L (mN/m)
1	paraffin oil	31.2
2	mixture of paraffin and hexadecane in 65:35 ratio	28.7
3	n-hexadecane	27.1
4	n-tetradecane	26.1
5	n-dodecane	25.1
6	n-decane	23.5
7	n-octane	21.3
8	n-heptane	19.8

napetostjo. Na površino vzorca smo nanесли več kapelj vsakega testnega topila ter pod kotom 45° trideset sekund opazovali razširjanje kapelj. Kot oceno smo podali številko topila, ki je bilo zadnje v vrsti, ki še ni popolnoma omočilo vzorca.

Merjenje barve

Nepranim, pranim in osvetljevanim barvanim in nebarvanim vzorcem z nanosom apreture ali brez nje smo izmerili barvo, ki smo jo ovrednotili s pomočjo refleksijskega spektrofotometra Spectraflash 600 PLUS. Meritve so bile opravljene pri naslednjih pogojih: velikost odprtine 6,6 mm, standardni svetlobni vir D65, geometrija merjenja D/8, kot opazovanja 10°. Na vsakem vzorcu smo opravili po pet meritev. Iz CIELAB barvnih vrednosti smo po enačbi 1 izračunali barvne razlike.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}, \quad (1)$$

kjer je ΔE_{ab}^* barvna razlika dveh barv, izraženih s koordinatami CIELAB barvnega prostora, ΔL^* razlika barve v svetlosti, Δa^* razlika barve na rdeče-zeleni osi, Δb^* razlika barve na rumeno-modri osi.

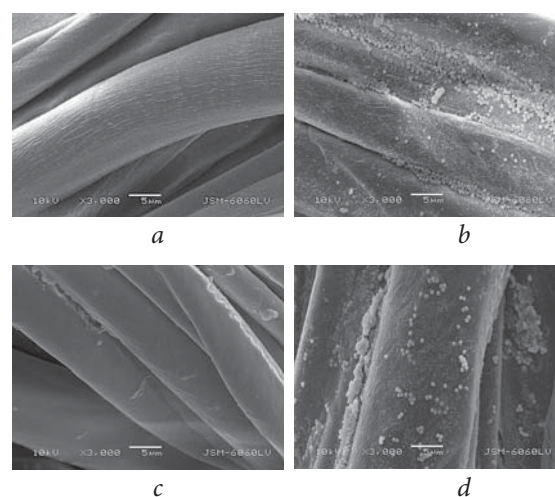
Vizualna ocena po sivi lestvici

Po pranju in osvetljevanju smo barvne spremembe vzorcev ocenili z lestvico sivih odtenkov za ocenjevanje sprememb v barvi oziroma po sivi lestvici, ki je skladna s standardom SIST EN 20105-A02:1996. Po sivi lestvici smo ocenili tudi prehod barvila na spremljevalno tkanino v skladu s standardom SIST EN 20105-A03:1996.

3 Rezultati z razpravo

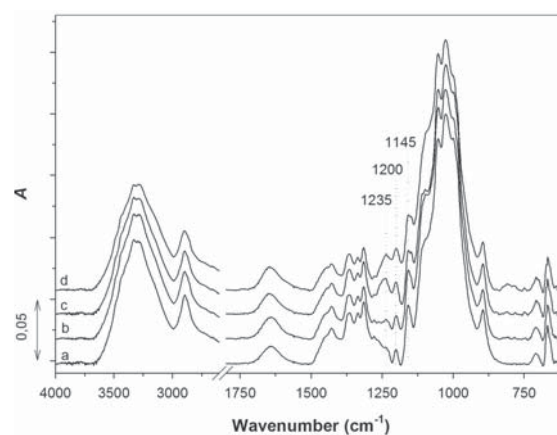
SEM-posnetki nebarvanih neapretiranih in apretiranih vzorcev so predstavljeni na sliki 2. Iz slike je razvidno, da obdelava bombaža z različnimi apreturami vpliva na spremembo morfologije površine vlaken. Nebarvan neapretiran vzorec (slika 2a) ima značilen vzdolžni videz bombažnega vlakna z vidnimi brazdami in makrofibrili, orientiranimi pretežno v smeri osi vlakna. Na površini vlaken, obdelanih z nanodelci SiO₂ (slika 2b), so vidni nanodelci različnih velikosti, ki povzročijo povečano hrpavost bombažnih vlaken. Manjši nanodelci so enakomerno razporejeni po celotni površini vlakna, medtem ko se večji zaradi privlačnih sil združujejo

v aglomerate in se pretežno nahajajo v vlakenskih medprostorih in žlebičih vlakna. Obdelava bombaža z apreturo FAS navidezno zglati površino vlaken, saj apretura sol-gel po zamreženju tvori na površini tanek film (slika 2c) [15]. V primerjavi z neobdelanim in s FAS obdelanim vzorcem ima vzorec, obdelan z apreturo SiO₂ + FAS povečano hrpavost (slika 2d), vendar je le-ta manj izrazita kot pri vzorcu obdelanim samo z nanodelci SiO₂. To je posledica obdelave z apreturo FAS, ki prek nanodelcev SiO₂ tvori tanek film.



Slika 2: SEM posnetki proučevanih vzorcev: a) N, b) SiO₂, c) FAS, d) SiO₂ + FAS

Figure 2: SEM images of studied samples: a) N, b) SiO₂, c) FAS, d) SiO₂ + FAS



Slika 3: IR ATR spektri proučevanih vzorcev: a) N, b) SiO₂, c) FAS, d) SiO₂ + FAS

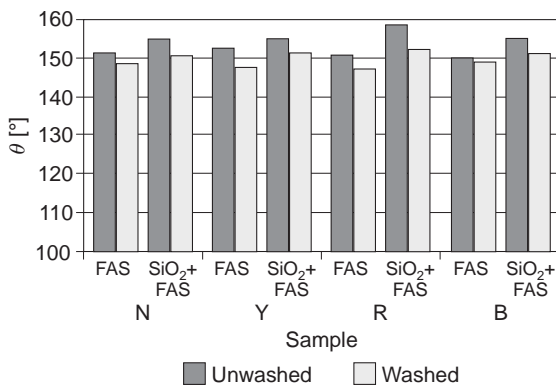
Figure 3: IR ATR spectra of studied samples: a) N, b) SiO₂, c) FAS, d) SiO₂ + FAS

Prisotnost apreture na bombažnih vzorcih smo dokazali z analizo FTIR ATR spektrov, ki so predstavljeni na sliki 3. Na spektrih so jasno vidni trakovi pri valovnih številih 1235, 1200 in 1145 cm^{-1} , ki pripadajo CF_2 in CF_3 skupinam stranskih perfluoriranih skupin v apreturnem filmu, medtem ko se trakovi, ki so značilni za osnovno polisiloksansko verigo zamrežene polimerne strukture, prekrivajo s trakovi, ki pripadajo prstnemu odtisu celuloze v območju valovnih števil 900–1200 cm^{-1} .

Funkcionalne lastnosti, kot je vodo- in oljeodbojnost nebarvanih in barvanih bombažnih vzorcev, obdelanih z apreturama FAS in $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$, pred pranjem in po njem, so predstavljene z rezultati meritev statičnih stičnih kotov vode (slika 4), kotov zdrsa vode (slika 5), statičnih stičnih kotov n-heksadekana (slika 6) in ocene oljeodbojnosti (preglednica 3). Tkanina, obdelana z nanodelci SiO_2 , je bila hidrofilna in zato dobro omočljiva tako za vodo kot za različna olja. Iz rezultatov, zbranih v sliki 4, je razvidno, da je apretura FAS zagotovila superhidrofobnost bombažne tkanine, karakterizirano s statičnim stičnim kotom vode, večjim od 150° . Predhodno barvanje vzorcev s proučevanimi barvili ni vplivalo na superhidrofobne lastnosti, dosežene z apreturo FAS, je pa nanje vplival predhodni nanos nanodelcev SiO_2 . Le-ta je superhidrofobnost proučevanih vzorcev dodatno povečal, saj so bili statični stični koti vode teh vzorcev v povprečju za 3,4 odstotka večji kot pri vzorcih, apretiranih z apreturo FAS. S predhodnim nanosom nanodelcev SiO_2 smo povečali hrapavost površine vlaken, kar je vplivalo na zmanjšanje stične površine med kapljo vode in substratom. Pranje vzorcev je vplivalo na zmanjšanje statičnih stičnih kotov vode, ki so pri vzorcih, apretiranih s FAS, padli pod vrednost 150° in tako izkazali le odlično hidrofobnost, niso pa zagotovili superhidrofobnosti. Le-ta se je po pranju ohranila le na vzorcih, predhodno apretiranih z nanodelci SiO_2 , kar dokazuje dobro pralno obstojnost apreture $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$.

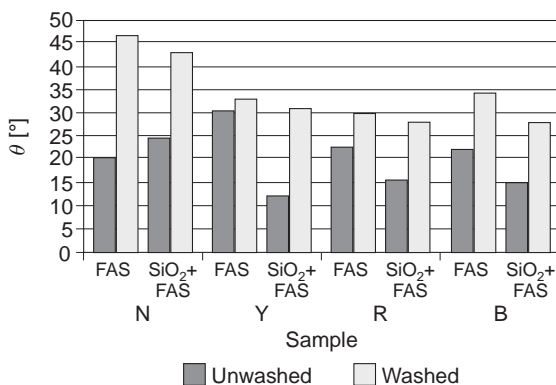
Kljub superhidrofobnosti na proučevanih vzorcih nismo dosegli »lotosovega efekta« (slika 5). Glede na to je bila kljub povečani hrapavosti površine vzorcev, apretiranih s $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$, adhezija med vlaknom in vodo previsoka, da bi zagotovila kot zdrsa vode, manjši od 10° , ter s tem samočistilnost proučevanih vzorcev [24]. Iz slike 5 je razvidno, da smo poleg velikega statičnega stičnega kota vode, ki je meril $155,5^\circ$, najmanjši kot zdrsa vode (12°) dosegli na vzorcu, ki je bil barvan z rumenim barvilom (Y)

in apretiran s $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$. Skladno z zmanjšanjem statičnega stičnega kota vode se je po pranju povečal tudi kot zdrsa vodne kaplje. Iz rezultatov je razvidno, da je primerjalno z nebarvanim vzorcem in ne glede na apreturo predhodno barvanje vplivalo na manjše povečanje kota zdrsa vodne kaplje.



Slika 4: Statični stični koti vode (θ) na nepranih in pranih vzorcih

Figure 4: Static contact angles of water (θ) on unwashed and washed samples



Slika 5: Koti zdrsa (α) na nepranih in pranih vzorcih

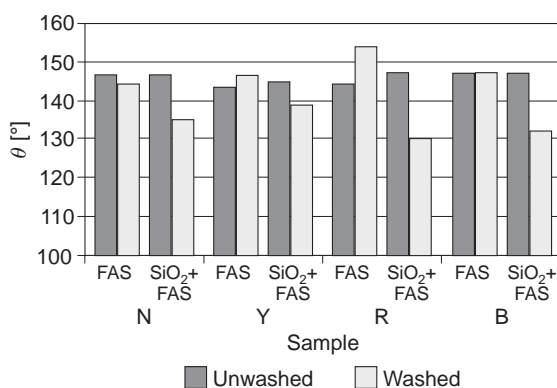
Figure 5: Sliding angles (α) on unwashed and washed samples

Vsi vzorci, ne glede na barvanje in prisotnost apretur FAS in $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$, imajo poleg odličnih hidrofobnih lastnosti tudi odlične oljeodbojne lastnosti (preglednica 3 in slika 6). Iz preglednice 3 je razvidno, da se površinska napetost vzorcev, obdelanih z apreturama FAS in $\text{SiO}_2 + \text{FAS}$, močno zniža, tako da jih popolnoma omočijo le n-alkani s površinskimi napetostmi, nižjimi od n-dodekana (ocena 5) oziroma n-dekana (ocena 6). Predhodno barvanje vzorcev oceno oljeodbojnosti celo poveča za polovico ocene. Po pranju se

Preglednica 3: Ocena oljeodbojnosti na nepranih in pranih vzorcih

Table 3: Oleophobicity rating on unwashed and washed samples

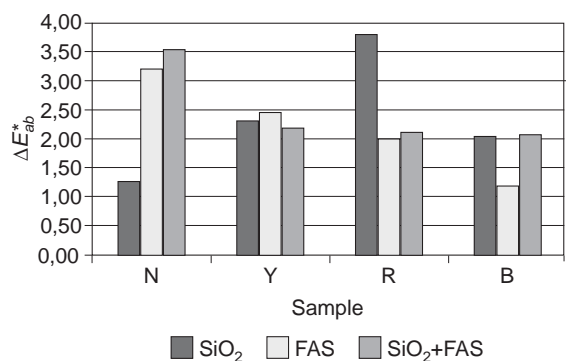
Colour	Finish	Oleophobicity	
		Unwashed	Washed
N	Without	0	0
	SiO ₂	0	0
	FAS	5-6	5-6
	SiO ₂ +FAS	5-6	4-5
Y	Without	0	0
	SiO ₂	0	0
	FAS	6	5
	SiO ₂ +FAS	5	4
R	Without	0	0
	SiO ₂	0	0
	FAS	6	5
	SiO ₂ +FAS	5-6	4
B	Without	0	0
	SiO ₂	0	0
	FAS	6	5
	SiO ₂ +FAS	5-6	4



Slika 6: Statični stični koti n-heksadekana (θ) na nepranih in pranih vzorcih

Figure 6: Static contact angles of n-hexadecane (θ) on unwashed and washed samples

ocena oljeodbojnosti pri večini vzorcev zniža za eno oceno, kar nakazuje na poslabšanje oljeodbojnih lastnosti. Iz slike 6 je razvidno, da n-heksadekan na vseh apretiranih vzorcih oblikuje zelo velike stične kote, večje od 143°. Prisotnost nanodelcev SiO₂ v kombinirani apreturi SiO₂ + FAS,



Slika 7: Barvne razlike (ΔE_{ab}^*) med neapretiranimi in apretiranimi vzorci

Figure 7: Colour differences (ΔE_{ab}^*) between untreated and finished samples

Preglednica 4: Vrednosti CIELAB barvnih koordinat za nepapretirane in apretirane vzorce

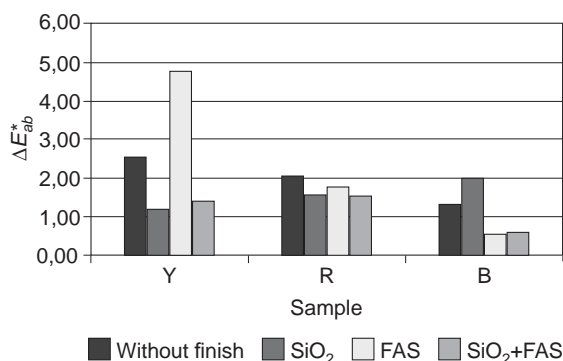
Table 4: CIELAB colour values for untreated and finished samples

Sample	L*	a*	b*
N	95.13	-0.16	1.73
N SiO ₂	95.16	-0.31	3.00
N FAS	94.42	-0.61	4.82
N SiO ₂ +FAS	94.69	-0.72	5.19
Y	65.21	37.61	77.43
Y SiO ₂	65.47	39.88	77.66
Y FAS	65.77	39.92	77.99
Y SiO ₂ +FAS	64.78	41.14	79.34
R	39.57	56.63	1.11
R SiO ₂	41.28	58.89	-1.42
R FAS	38.25	56.79	2.59
R SiO ₂ +FAS	39.52	58.30	-0.19
B	28.28	-8.82	-17.35
B SiO ₂	27.71	-9.10	-19.30
B FAS	27.37	-8.58	-16.60
B SiO ₂ +FAS	26.23	-9.03	-17.58

ki poveča hrapavost površine, bistveno ne vpliva na statični stični kot n-heksadekana. Statični stični koti n-heksadekana se po pranju nekoliko zmanjšajo, a ostanejo večji od 130°. To je v skladu z ocenami oljeodbojnosti v preglednici 3.

Vpliv obdelave barvanih vzorcev z apreturami smo proučili z meritvami CIELAB barvnih koordinat in izračunom barvne razlike (ΔE_{ab}^*). Rezultati barvnih razlik med neapretiranimi in apretiranimi vzorci za nebarvan vzorec in z reaktivnimi barvili barvane vzorce so predstavljeni na sliki 7. Iz rezultatov je razvidno, da prisotnost apreture vpliva na spremembo barve vzorcev ne glede na to, ali so bili barvani ali ne. V vseh primerih je ΔE_{ab}^* višja od 1, kar pomeni, da je barvna razlika vidna s prostim očesom. Največja barvna razlika med neapretiranim in apretiranim vzorcem je pri obdelavi s FAS in SiO_2 +FAS za nebarvan vzorec ter pri obdelavi z nanodelci SiO_2 za vzorec, barvan z rdečim barvilom. Vrednosti CIELAB barvnih koordinat (preglednica 4) kažejo, da nanos apreture FAS na nebarvane in barvane vzorce povzroči, da vzorci postanejo temnejši (barvna komponenta L^* se zniža) in bolj rumeni (barvna koordinata b^* se poveša). Potemnitev in porumenitev vzorcev smo opazili tudi vizualno, predvsem na nebarvanih vzorcih. Obdelava bombažnih vzorcev z nanodelci SiO_2 pa zelo različno vpliva na spremembo CIELAB barvnih koordinat. Razlog bi bil lahko v različni velikosti nanosenih delcev. Velikost nanodelcev polprevodnikov, med katerimi je tudi SiO_2 , močno vpliva na optične lastnosti. Z manjšanjem velikosti delcev se optični absorpcijski spekter premakne k manjšim valovnim dolžinam [25]. Kot je razvidno iz SEM-posnetkov, se na površini vlaken nahajajo večji in manjši nanodelci SiO_2 . Njihova razporeditev na barvanih vzorcih vpliva na barvo vzorca. Več ko je manjših delcev na površini vlaken, bolj moder bo vzorec (vzorec B SiO_2 in R SiO_2), več ko je večjih delcev na površini vlaken, bolj bo vzorec rumen (N SiO_2) oziroma rdeč (Y SiO_2).

Po pranju so za barvane vzorce brez apreture barvne razlike večje kot 1, in sicer največja ΔE_{ab}^* je izračunana pri vzorcu, barvanem z rumenim barvilom, in najmanjša pri vzorcu, barvanem z modrim barvilom (slika 7). Vizualne ocene se ne skladajo z izračunanimi vrednostmi (preglednica 4), saj je vizualna ocena subjektivna in nanjo vpliva relativna spektralna občutljivost očesa [26]. Najboljše pralne obstojnosti, z $\Delta E_{ab}^* < 1$, so dobljene pri vzorcu, barvanem z modrim barvilom in obdelanim z apreturama FAS in SiO_2 + FAS. Visoke ΔE_{ab}^* med osvetljevanimi in neosvetljevanimi vzorci kažejo na slabe obstojnosti na umetno osvetljevanje (slika 8). Še posebej slaba obstojnost na umetno svetlobo je izražena pri vzorcu Y FAS.



Slika 8: Barvne razlike (ΔE_{ab}^*) med nepranimi in pranimi vzorci

Figure 8: Colour differences (ΔE_{ab}^*) between unwashed and washed samples

Preglednica 5: Vizualne ocene neapretiranih in apretiranih barvanih vzorcev po pranju

Table 5: Visual ratings of untreated and finished dyed samples after washing

Colour	Finish	Grey scale rating		
		Colour change	Staining of adjacent fabric	
			CO	WO
Y	Without	4-5	4	4-5
	SiO_2	5	5	5
	FAS	4	4	5
	SiO_2 +FAS	5	3	4
R	Without	5	5	4-5
	SiO_2	4	5	5
	FAS	4	4	5
	SiO_2 +FAS	4-5	3	5
B	Without	5	5	3-4
	SiO_2	3-4	5	5
	FAS	4	4	4
	SiO_2 +FAS	5	3	5

4 Sklepi

Raziskava je obsegala proučevanje vpliva barvanja z rumenim, rdečim in modrim barvilom Avitera SE na funkcionalne lastnosti bombažnih tkanin, apretiranih z nanodelci SiO_2 (SiO_2), vodo- in oljeodbojno apreturo (FAS) ter s kombinacijo obeh (SiO_2 +

FAS). Hkrati je bil proučevan tudi vpliv nanosenih apretur na spremembo barve barvnih vzorcev. Prisotnost različnih apretur na bombažnih vzorcih je bila dokazana in potrjena z analizo FTIR, kjer so bili jasno vidni trakovi, ki pripadajo CF_2 in CF_3 skupinam stranskih perfluoriranih skupin v apreturnem filmu. Uspešnost nanosa nanodelcev SiO_2 na bombažne tkanine je bila potrjena z analizo SEM, kjer je bilo razvidno, da tkanine vsebujejo različne velikosti nanodelcev. Razporeditev nanodelcev je vplivala na spremembo barve vzorcev na bolj modro, rumeno oziroma rdečo. Tudi apretura FAS je vplivala na spremembo barve vzorcev, in sicer so vzorci postali temnejši in bolj rumeni. Izkazalo se je, da prisotnost apretur vpliva tudi na poslabšanje barvnih obstojnosti pranih in osvetljevanih vzorcev. Kljub temu so imeli vzorci odlične vodo- in oljeodbojne lastnosti, ki so se ohranile tudi po pranju. Apretura FAS je zagotovila superhidrofobne in oljeodbojne lastnosti, kombinirana apretura SiO_2 + FAS pa je superhidrofobnost dodatno povečala. Kljub povečani hrapavosti površine vzorcev pa ni zagotovila samočistilnih lastnosti. Iz rezultatov raziskave je tudi razvidno, da predhodno barvanje sinergistično vpliva na funkcionalne lastnosti apreture FAS in SiO_2 + FAS.

Zahvala

Raziskava je bila opravljena v sklopu predmeta *Napredni postopki plemenitenja na podiplomskem študiju Načrtovanja tekstilij in oblačil in raziskav v okviru Programske skupine P2-0213 Tekstilije in ekologija*. Avtorji se zahvaljujejo Mileni Zorko, mladi raziskovalki Kemijskega inštituta Laboratorija za spektroskopijo materialov za sintezo nanodelcev silicijevega dioksida.

Viri

1. SONG, Junlong, ROJAS, Orlando Jose. Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review. *Nordic pulp & paper research journal*, 2013, **28**(2), 216–238, doi: 10.3183/NPPRJ-2013-28-02-p216-238.
2. WANG, Shing Dar, LIN, Bai Jun, HSIEH, Chien Cheng, LIN, Chao Chieh. Application of superhydrophobic sol gel on canvas. *Applied surface science*, 2014, **307**, 101–108, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.03.173.
3. HEINONEN, Saara, HUTTUNEN-SAARIVIRTA, Elina, NIKKANEN, Juha-Pekka, RAULIO, Mari, PRIHA, Outi, LAAKSO, Jarmo, STORGARDS, Erna, LEVANEN, Erkki. Antibacterial properties and chemical stability of superhydrophobic silver-containing surface produced by sol-gel route. *Colloids and surfaces a-physical and engineering aspects*, 2014, **453**, 149–161, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.037.
4. VASILJEVIĆ, Jelena, TOMŠIČ, Brigita, JERMAN, Ivan, OREL, Boris, JAKŠA, Gregor, KOVAČ Janez, SIMONČIČ, Barbara. Multifunctional superhydrophobic/oleophobic and flame-retardant cellulose fibres with improved ice-releasing properties and passive antibacterial activity prepared via the sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, 2014, **70**(3), 385–399, doi: 10.1007/s10971-014-3294-8.
5. HOEFNAGELS, H. F., WU, D., de WITH, G., MING, W. Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles. *Langmuir*, 2007, **23**(26), 13158–13163, doi: 10.1021/la702174x.
6. GHOSH, Nilmoni, SINGH, Amit Vikram, VAI-DYA, Ashish Anant. Water-based layer-by-layer surface chemical modification of biomimetic materials: oil repellency. *ACS Applied materials & interfaces*, 2013, **5**(18), 8869–8874, doi: 10.1021/am401766z.
7. LIU, Quanyong, ZHANG, Liqun, JIANG, Lei. Biomimetic preparation of elastomeric fibers with micro/nano structures on the surfaces. *Progress in natural science-Materials international*, 2012, **22**(5), 493–501, doi: 10.1016/j.pnsc.2012.08.002.
8. SAS, Iurii, GORGA, Russell E., JOINES, Jeff A., THONEY, Kristin A. Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning. *Journal of polymer science part B - Polymer physics*, 2012, **50**(12), 824–845, doi: 10.1002/polb.23070.
9. SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, OREL, Boris, JERMAN, Ivan. Tekstilija kot navdih iz narave. *Tekstilec*, 2010, **53**(10/12), 294–306.
10. VASILJEVIĆ, Jelena, GORJANC, Marija, TOMŠIČ, Brigita, OREL, Boris, JERMAN, Ivan, MOZETIČ, Miran, VESEL, Alenka, SIMONČIČ, Barbara. The surface modification of cellulose fibres to create super-hydrophobic, oleophobic and self-cleaning properties. *Cellulose*,

- 2013, **20**(1), 277–289, doi: 10.1007/s10570-012-9812-3.
11. GORJANC, Marija, JAZBEC, Katja, MALOPRAV, Anja, GODEC, Petra, FORTE TAVČER, Petra, SIMONČIČ, Barbara. Oblikovanje lotosovega efekta« na bombažni tkanini s plazmo, encimi in apreturo sol-gel. *Tekstilec*, 2012, **55**(3), 206–214.
 12. OREL, Boris, JERMAN, Ivan, VILČNIK, Andrej, TOMŠIČ, Brigita, SIMONČIČ, Barbara. Sol-gel postopki kot izziv pri proizvodnji tekstilij = Sol-gel processes as a challenge in textile production. V *Zbornik prispevkov : 38. simpozij o novostih v tekstilstvu in 3. simpozij o novostih v grafiki, Ljubljana, 21. junij 2007*. SIMONČIČ, Barbara (ur.), HLADNIK, Aleš (ur.), JAVORŠEK, Dejana (ur.). Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2007, str. 3–15.
 13. YEN, Ming-Shien, KUO, Mu-Cheng and CHEN, Chien-Wen. Characterisation of sol-gel based hybrid silicon dioxide/heteroarylthiazole dyes on polyamide fabric. *Coloration technology*, 2012, **128**(4), 276–282, doi: 10.1111/j.1478-4408.2012.00375.x.
 14. VERONOVSKI, Nika, HRIBERNIK, Silvo, SFI-LIGOJ SMOLE, Majda. Funkcionalizacija tekstilij z nano TiO₂ in SiO₂ prevlekami. *Tekstilec*, 2008, **51**(10–12), 300–318.
 15. MAHLTIG, Boris, KNITTEL, Dierk, SCHOLLMMEYER, E, BOTTCHEER, H. Incorporation of triarylmethane dyes into sol-gel matrices deposited on textiles. *Journal of sol-gel science and technology*, 2004, **31**(1–3), 293–297, doi: 10.1023/B:JSST.0000048006.70681.7c.
 16. AĞIT, Aysun Cireli, ONAR, Nurhan. Leaching and fastness behavior of cotton fabrics dyed with different type of dyes using sol-gel process. *Journal of applied polymer science*, 2008, **109**(1), 97–105, doi: 10.1002/app.27284.
 17. KISSA, E. Repellent finishes. V *Handbook of fiber science and technology: Volume II, Chemical processing of fibers and fabrics: Functional finishes, Part B*. New York : Marcel Dekker, 1984, 144–204.
 18. SCHRAMM, Christian, RINDERER, Beate. Dyeing and DP treatment of sol-gel pre-treated cotton fabrics. *Fibers and polymers*, 2011, **12**(2), 226–232, doi: 10.1007/s12221-011-0226-x.
 19. XU, Lihui, CAI, Zaisheng, SHEN, Yong, WANG, Liming, DING, Ying. Facile preparation of superhydrophobic polyester surfaces with fluoropolymer/SiO₂ nanocomposites based on vinyl nanosilica hydrosols. *Journal of applied polymer science*, 2014, **131**(11), art. no. 40340, doi: 10.1002/app.40340.
 20. YIN, Yunjie, WANG, Chaoxia. Sol-gel synthesis and characterizations of organically modified silica coatings on knitted cellulose for fixation applications. *Progress in organic coatings*, 2012, **73**(1), 14–18, doi: 10.1016/j.porgcoat.2011.08.013.
 21. GORJANC, Marija in GORENŠEK Marija. Vpliv barvanja bombaža z reaktivnim barvilom na adsorpcijo srebra, *Tekstilec*, 2011, **54**(10–12), 228–237.
 22. HOU, Aiqin, YU, Yanhong, CHEN, Huawei. Uniform dispersion of silica nanoparticles on dyed cellulose surface by sol-gel method. *Carbohydrate polymers*, 2010, **79**(3), 578–583, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.09.004.
 23. FARAHMANDJOU, Majid, KHALILI, P. Study of nano SiO₂/TiO₂ superhydrophobic self-cleaning surface produced by sol-gel. *Australian journal of basic and applied sciences*, 2013, **7**(6), 462–465.
 24. SIMONČIČ, Barbara, HADŽIĆ, Samira, VASILJEVIĆ, Jelena, ČERNE, Lidija, TOMŠIČ, Brigita, JERMAN, Ivan, OREL, Boris, MEDVED, Jožef. Tailoring of multifunctional cellulose fibres with "lotus effect" and flame retardant properties. *Cellulose*, 2014, **21**(1), 595–605, doi: 10.1007/s10570-013-0103-4.
 25. OWENS, Frank J., POOLE, Charles P. *The physics and chemistry of nanosolids*. Hoboken, N. J. : Wiley-Interscience, cop., 2008, 539 str.
 26. JELER, Slava, KUMAR, Marko, TIŠLER, Vesna, BOŽIČ, Dušan. *Interdisciplinarnost barve. Del I.: V znanosti*. 2001, Maribor : DKS, 384 str.