

Barbara Rajar, Neža Sukič, Sandra Krebelj, Andrea Malnig, Milenko Čubrilovič, Brigita Tomšič, Marija Gorjanc in Barbara Simončič
 Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, Snežniška 5, SI-1000 Ljubljana

Priprava večfunkcionalne odbojne in protimikrobno aktivne poliamidne 6 tkanine, predhodno obdelane s kisikovo plazmo

Preparation of Multifunctional Repellent and Antimicrobial Active Polyamide 6 Fabric Pretreated with Oxygen Plasma

Izvirni znanstveni članek/*Original Scientific Article*

Prispelo/Received 11-2015 • Sprejeto/Accepted 01-2016

Izvleček

Namen raziskave je bil oblikovati nove funkcionalne lastnosti na tkanini iz poliamidnih vlaken 6 (PA 6) z nanosom delcev AgCl s protimikrobno aktivnostjo in apreturo sol-gel z vodo- in oljeodbojnimi lastnostmi. Za povečanje adsorpcijskih lastnosti je bila PA 6-tkanina predhodno 30 sekund obdelana s kisikovo plazmo. Nanjo so bili *in situ* sintetizirani delci AgCl z dvakratnim zaporednim potopom tkanine v 0,5 mM raztopini AgNO₃ in NaCl. Po sušenju je bila nanosena 10-odstotna koncentracija vodo- in oljeodbojnega perfluoriranega trialkoksilana (FAS) po impregnirnem postopku. Za primerjavo je bila nanosena dvokomponentna apretura na PA 6-tkanino brez predhodne plazemske obdelave, pripravljene pa so bile tudi enokomponentne apreture pri enakih pogojih. Apretirani vzorci so bili petkrat prani v laundrometu pri 40 °C po standardni metodi, kjer eno pranje v aparatu ustreza petim gospodinjskim pranjem. Funkcionalne lastnosti apreture so bile določene na podlagi meritev stičnih kotov vode in n-heksadekana, kotov zdrsa kaplje vode in kvalitativne določitve rasti mikroorganizmov na vzorcih tkanine, pokapljanih s surovim mlekom. Iz rezultatov je razvidno, da sta plazemska obdelava in nanos apreture vplivala na morfološke in kemijske lastnosti vlaken. Na apretiranih vlaknih so bili jasno vidni delci AgCl, ki so nastali pri *in situ* sintezi srebrovih nanodelcev. Nanos sredstva FAS je vplival na povečanje stičnih kotov vode in n-heksadekana, kar je vodilo do hidrofobnosti in oleofobnosti tkanine. Apretirana tkanina ni imela samočistilnih lastnosti, saj so bili koti zdrsa vode večji od 10°. Prisotnost delcev AgCl na površini vlaken ni bistveno spremenila odbojnih lastnosti tkanine, je pa pomembno zmanjšala rast mikroorganizmov na vlaknih, kar se je odrazilo v manjšem smradu vzorcev, na katere je bilo nanoseno surovo mleko. Sredstvo FAS je upočasnilo sproščanje srebra v okolico, kar je povečalo pralno obstojnost delcev AgCl in protimikrobno aktivnost vlaken tudi po petkratnem zaporednem pranju. To je potrdilo vzajemno delovanje delcev AgCl in FAS-sredstva v kombinirani apreturi. Obdelava s plazmo ni vplivala na povečano adsorpcijo apreturnih kopeli, je pa izboljšala adhezijo proučevanih apretur na vlakna, s čimer je izboljšala njihovo pralno obstojnost na tkanini PA 6.

Ključne besede: poliamid 6, vodo- in oljeodbojnost, protimikrobnost, sol-gel, plazma, nanosrebro

Abstract

The aim of this study was to create the novel functional properties on polyamide 6 (PA 6) fabrics by the application of antimicrobially active AgCl particles and sol-gel finish with water- and oil-repellent properties. To increase adsorption abilities, the PA 6 fabric was treated by oxygen plasma for 30 seconds. Afterwards, in-situ synthesis of

AgCl particles was obtained by consecutive immersions of the fabric into 0.5mM solution of AgNO₃ and NaCl, repeated twice. After drying 10% concentration of water- and oil-repellent perfluorotrialkoxysilane (FAS) was applied on the PA 6 fabric using the impregnation method. For comparison, dual-component finish was also applied on a PA 6 fabric without plasma-treatment. Using the same conditions, one-component finishes were prepared as well. The finished samples were washed five-times in a Launderometer at 40°C according to the standard method, whereas one washing cycle corresponded to five domestic washings. Functional properties were determined by measuring static contact angles of water and n-hexadecane, sliding angles of water, and by qualitative evaluations of microorganisms' growths on the studied samples after deposition of raw milk. The results showed that plasma treatment and the application of finishes influenced the morphological and chemical properties of the fibres. AgCl particles, which were formed during in-situ synthesis, were clearly seen on the surfaces of the finished samples. The presence of FAS resulted in an increase of the static contact angles of the water and n-hexadecane, which led to the creation of hydrophobic and oleophobic properties of the fabric. The finished fabric did not show self-cleaning properties as sliding angles of water greater than 10° were obtained. The presence of the AgCl particles did not affect the repellent properties of the fabric but importantly influenced the growth reductions of the micro-organisms on the fibres, which resulted in less intensive odour of the samples after the deposition of raw milk. On the other hand, the presence of FAS decreased leaching of silver into the surroundings, which influenced the increase of the washing durability of the AgCl particles and was thus reflected in the antimicrobial activity of the fibres even after five consecutive washings. This confirmed the synergistic activity of AgCl particles and FAS in dual-component finishing. Plasma treatment did not influence the adsorption ability of the fabric but did improve the adhesion of the studied finishes and thus significantly enhanced their washing durability on the PA 6 fabric.

Keywords: polyamide 6, water- and oil-repellency, antimicrobial activity, sol-gel, plasma, nano silver

1 Uvod

V tekstilstvu je uvedba tehnologije sol-gel v plemenitilne procese omogočila izdelavo tekstilnih izdelkov s posebnimi funkcionalnimi lastnostmi in visoko dodano vrednostjo. Funkcionalne lastnosti pogojuje kemijska struktura organofunkcionalnih trialkoksisilanskih prekurzorjev, ki se uporabljajo kot osnovni gradniki tehnologije sol-gel. Njihov nanos na površino tekstilnih substratov omogoča oblikovanje različnih zaščitnih lastnosti, kot so npr. hidrofobnost in oleofobnost, protimikrobnost, ognjevarnost in termična stabilnost, električna prevodnost ter odpornost na drgnjenje, ki jih s klasičnimi postopki kemijske apreture ne moremo doseči. Naneseni iz raztopine (sola) na površino tekstilnih substratov prekurzorji sol-gel oblikujejo nanokompozitni tridimenzionalni zvezni polimerni film, ki ga odlikujeta trdnost keramike in elastičnost polimera, zaradi svoje ekstremne tankosti pa njihova prisotnost bistveno ne vpliva na spremembo prvotnih mehansko-fizikalnih lastnosti tekstilij. Pomembna prednost tehnologije sol-gel je tudi možnost večfunkcionalizacije, ki jo dosežemo z ustrežno izbiro kemijsko različnih prekurzorjev in tako iz ene same raztopine pripravimo apreturo, ki bo na tekstilu oblikovala več različnih zaščitnih lastnosti hkrati [1–4].

Med večfunkcionalnimi lastnostmi, ki jih lahko dosežemo s tehnologijo sol-gel, je kombinacija vodo- in oljeodbojnosti ter protimikrobne aktivnosti izjemnega pomena, tako na področju tehničnih tekstilij kot tudi v oblačilni industriji. Za dosego odbojnih lastnosti se po postopku sol-gel uporabljajo trialkoksisilani s stranskimi perfluoroalkilnimi skupinami, ki so vodo- in oljeodbojne [1, 5]. Njihov nanos pomembno zmanjša površinsko energijo tekstilnih vlaken ter zagotovi oblikovanje površine z mikrodo nanostrukturirano hrapavostjo, kar vpliva na dosego superhidrofobnih, oleofobnih in samočistilnih lastnosti, opisanih s statičnim stičnim kotom vode, večjim od 150°, in kotom zdrsa vode, manjšim od 10°. Za dosego hkratnih vodo- in oljeodbojnih in protimikrobnih lastnosti lahko perfluoriran trialkoksisilan kombiniramo s protimikrobno aktivnimi prekurzorji sol-gel [6, 7], lahko pa tudi z vključitvijo nanodelcev različnih kovin in kovinskih oksidov [8, 9], med katerimi so srebrove spojine ene najboljše proučevanih protimikrobnih sredstev [10–12]. Le-te na trgu najdemo v različnih oblikah, največkrat kot težko topna sol, kot sta AgNO₃ in AgCl, elementarno nanosrebro različnih dimenzij ali kot koloidno srebro. Na površino tekstilnega materiala jih lahko nanesemo prek predhodno pripravljene stabilne disperzije oziroma koloidne raztopine ali

prek *in situ* sinteze srebrovih nanodelcev in srebrovih spojin neposredno na površini tekstilnih vlaken, pri čemer so v ospredju raziskave tako imenovane »zelene sinteze«, ki vključuje uporabo netoksičnih kemikalij, okolju prijaznih topil in obnovljivih materialov. V nasprotju z nanosom nanodelcev srebra in srebrovih spojin omogoča postopek sinteze *in situ* oblikovanje manjših delcev na površini tekstilnih vlaken, kot tudi njihovo enakomernejšo razporeditev [11–15].

Pri oblikovanju večfunkcionalnih zaščitnih lastnosti tekstilij je izjemno pomembno doseganje njihovih pralnih obstojnosti. Najsodobnejša tehnologija, ki zagotavlja povečanje adhezijskih sil med tekstilnimi vlakni in apreturnim filmom in s tem boljšo pralno obstojnost, je plazemska tehnologija. Pri obdelavi tekstilij se uporablja neravnovesna oz. "hladna" plazma, ki je delno ioniziran plin, plazma je tako imenovano četrto agregatno stanje [16, 17]. Takšna obdelava povzroči površinske reakcije le na nekaj nanometrih površine tekstilije, zato ne vpliva na poslabšanje prvotnih mehanskih lastnosti tekstilije. Pri plazemski obdelavi se na površini tekstilnega substrata najprej tvorijo aktivna mesta in nove funkcionalne skupine, ki spremenijo reaktivnost substrata. Z obdelovanjem substrata s plazmo prehajamo v območje jedkanja, ki vpliva na spremembo morfoloških lastnosti vlaken in oblikovanje mikro- do nanohrapavosti površine vlaken [17–20].

V tekstilstvu se poliamidna vlakna uporabljajo na različnih področjih, tako v oblačilni industriji, npr. v nogavičarski proizvodnji in za izdelavo oblačil za šport in prosti čas, kot tudi na področju tehničnih tekstilij za izdelavo pnevmatik in filtrov [20, 21]. Sodobne raziskave protimikrobnega plemenitjenja poliamidnih vlaken s srebrovimi spojinami so številne. Usmerjene so k aktiviranju površine vlaken s primernimi kemičnimi ali fizikalno-kemičnimi postopki, kar vodi k izboljšanju adhezije srebrovih nanodelcev na vlakna in s tem boljši pralni obstojnosti, ali pa k proučevanju možnosti dodajanja srebrovih spojin v predilno maso med postopkom predenja [11, 12]. Na področju raziskav aktiviranja površine poliamidnih vlaken stopajo v ospredje raziskave njihove predobdelave s plazmo, kjer so kot delovni plin uporabili zrak, kisik, dušik, amonijak, argon ali tetrafluorometan [21–29]. Pri tem je bilo ugotovljeno, da je učinkovitost plazemske obdelave poleg delovnih parametrov, kot so čas, tok in tlak obdelave, odvisna tudi od uporabljenega delovnega

plina, pri čemer je najučinkovitejši kisik, saj je na poliamidnih vlaknih povzročil najintenzivnejše morfološke spremembe, ki so se izrazile v obliki valov vzdolž vlaken, ter v največji meri izboljšal omočljivost vlaken, kot posledica nastajanja alkoholnih, karboksilnih, karbonilnih in eternih funkcionalnih skupin [23, 25]. Ne glede na uporabljeni delovni plin je obdelava poliamidnih vlaken s plazmo izkazala boljšo adsorpcijo srebrovih nanodelcev in bistveno izboljšala njihove pralne obstojnosti [24–26]. Enak učinek je bil dosežen tudi z uvedbo tehnologije sol-gel, pri čemer so delce srebrovega nitrata nanесли v kombinaciji s polisiloksanomsko matriko na podlagi heksadeciltrimetilamonijevega-p-toluensulfonata [29]. Raziskave vključitve srebra v predilno maso med postopkom predenja poliamidnih vlaken vključujejo uporabo nanodelcev elementarnega srebra, [30–32], ali pa vključitev kompozitnih nanodelcev srebrovega-trikalcijevega fosfata [33]. V predilno maso so bili dodani tudi nanodelci hidroksiapatita, ki naj bi bili nosilni material za srebrove katione pri poznejši obdelavi vlaken v vodni raztopini srebrovega nitrata [34]. Nedavno je bila raziskana tudi možnost *in situ* oblikovanja nanodelcev srebra vzdolž polimernih makromolekul PA 6, kar je bilo doseženo s 30-minutno obdelavo vlaken s kompleksom srebro/amonijak $[Ag(NO_3)_2]^+$, ki so ga sintetizirali z mešanjem vodnih raztopin srebrovega nitrata in natrijevega hidroksida ter raztapljanjem dobljene oborine v amonijaku [35]. Takšna obdelava je izkazala odlično biocidno aktivnost vlaken PA 6 tudi po 20-kratnem pranju, vendar je zaradi uporabe raztopine na podlagi visoko hlapljivega amonijaka njena industrijska uporaba dvomljiva. V nasprotju s številnimi raziskavami na področju protimikrobne funkcionalizacije s srebrom je raziskav s področja oblikovanja vodo- in oljeodbojnih lastnosti poliamidnih vlaken malo. V ta namen so bili uporabljeni različni alkil funkcionalizirani trialkoksisilanski sol-gel prekursorji z različno dolžino alkilne skupine, od C1 do C16, ter perfluoriran trialkoksisilan triethoksitridecafluorooktilsilan. Le-ti so na poliamidnih vlaknih zagotovili hidrofobne lastnosti s stičnim kotom vode v območju od 112 do 135°, medtem ko oljeodbojne lastnosti pri nanosu perfluoriranega trialkoksisilana niso bile raziskane [9, 36].

Iz pregleda literature raziskav na področju doseganja hkratnih protimikrobnih in vodo- ter oljeodbojnih lastnosti na poliamidnih vlaknih nismo zasledili.

Glede na to je bil namen raziskave oblikovati nove funkcionalne lastnosti na tkanini iz poliamidnih vlaken 6 prek ekološko sprejemljive *in situ* sinteze nanodelcev srebra s protimikrobno aktivnostjo in poznejšim nanosom apreture sol-gel na podlagi perfluoriranega trialkoksisilana z vodo- in oljeodbojnimi lastnostmi. Za povečanje adsorpcijskih lastnosti smo poliamidno tkanino 6 predhodno obdelali s kisikovo plazmo, pri čemer smo predvidevali, da bo takšna obdelava pomembno vplivala na izboljšanje pralnih obstojnosti funkcionalnih lastnosti.

2 Eksperimentalni del

2.1 Uporabljeni materiali

Uporabili smo 100-odstotno poliamidno 6 (PA 6) tkanino s ploščinsko maso 74g/m², ki smo jo pred tem 30 s termofiksirali v nevpetem stanju pri temperaturi 190 °C. Za *in situ* sintezo nanodelcev AgCl smo uporabili sol srebrovega nitrata ameriškega izdelovalca Sigma-Aldrich in sol natrijevega klorida italijanskega izdelovalca Carlo Erba. Za doseg vodo- in oljeodbojnih lastnosti smo uporabili sredstvo S-Guard F8815 slovenskega podjetja Chemcolor, ki je kemijsko perfluoriran trialkoksisilan (FAS).

2.2 Obdelava s plazmo

Proučevane vzorce tkanine PA 6 smo obdelali v kisikovi nizkotlačni šibko ionizirani plazmi, ki smo jo ustvarili z radiofrekvenčno razelektrivjo prek induktivno sklopljene tuljave, ki je bila povezana z radiofrekvenčnim generatorjem, pri frekvenci 27,12 MHz in moči 400 W. Razelektritvena posoda (115 mm × 400 mm) je bila izdelana iz stekla Pyrex in obdana z bakreno tuljavo s trinajstimi ovoji. Tuljava je bila vodno hlajena. Vzorec tkanine PA 6 smo namestili na stekleno stojalo v razelektritveni posodi in z rotacijsko vakuumsko črpalko dosegli nizek tlak. Obdelava vzorcev s plazmo je potekala 30 s pri električnem toku 0,3 A in tlaku 50 Pa. Vzorci so bili obdelani na Institutu Jožef Stefan, na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko.

2.3 Apretiranje

Na neobdelane in s plazmo obdelane vzorce tkanine PA 6 smo *in situ* sintetizirali nanodelce AgCl ter jih pozneje apretirali s sredstvom FAS. Za določitev medsebojne vpliva med sintetiziranimi nanodelci

in FAS smo vzorce apretirali tudi z enokomponentnima apreturama, torej le z AgCl in le z FAS.

In situ sintezo nanodelcev AgCl smo izvedli z izmeničnim dvakratnim potopom vzorcev tkanine PA 6 v vodno raztopino 0,05 mM AgNO₃ in 0,05 mM NaCl. Vsak potop vzorca je potekal pri sobni temperaturi 30 min ob stalnem mešanju. Kopelno razmerje med raztopino in vzorcem je bilo 1 : 50. Po vsakem potopu smo vzorec oželi na dvovaljčnem fularju s 100-odstotnim ožemalnim učinkom. Vzorce smo nato posušili na zraku.

Na proučevane vzorce smo nanесли vodo- in oljeodbojno apreturo FAS. Nanesli smo jo po impregnirnem postopku s polnim omakanjem in ožemanjem z 80-odstotnim ožemalnim učinkom. Sledila sta enominutno sušenje pri 100 °C in 5-minutna kondenzacija pri temperaturi 150 °C. Fazi sušenja in kondenzacije smo izvedli na razpenjalnem laboratorijskem sušilniku (Ernest Benz). Po apretiranju smo vzorce pustili odležati 14 dni v suhem prostoru pri sobni temperaturi, s čimer smo dosegli popolno zamreženje apreturnega filma FAS. V preglednici 1 so zbrane oznake vzorcev glede na obdelavo.

Preglednica 1: Oznake vzorcev tkanine PA 6 in njihov opis glede na obdelavo

Vzorec	Opis obdelave vzorca
UN_PA	Neobdelan in neapretiran vzorec
P_PA	Vzorec, obdelan s plazmo
PA_Ag	Vzorec, apretiran z <i>in situ</i> sintetiziranimi delci AgCl
PA_FAS	Vzorec, apretiran z vodo- in oljeodbojno apreturo
PA_Ag+FAS	Vzorec, apretiran z <i>in situ</i> sintetiziranimi delci AgCl ter vodo- in oljeodbojno apreturo
P_PA-Ag	Vzorec, obdelan s plazmo ter apretiran z <i>in situ</i> sintetiziranimi delci AgCl
P_PA-FAS	Vzorec, obdelan s plazmo ter apretiran z vodo- in oljeodbojno apreturo
P_PA-Ag+FAS	Vzorec, obdelan s plazmo ter apretiran z <i>in situ</i> sintetiziranimi delci AgCl in vodo- in oljeodbojno apreturo

Table 1: Sample identification according to their treatment

Sample	Description of the sample according to the treatment
UN_PA	Untreated and unfinished sample
P_PA	Sample treated with plasma
PA_Ag	Sample finished by in-situ synthesized AgCl particles
PA_FAS	Sample finished by water- and oil-repellent finish
PA_Ag+FAS	Sample finished by in-situ synthesised AgCl particles and water- and oil-repellent finish
P_PA-Ag	Sample treated with plasma and finished by in situ synthesised AgCl particles
P_PA-FAS	Sample treated with plasma and finished by water- and oil-repellent finish
P_PA-Ag+FAS	Sample treated with plasma and finished by in-situ synthesised AgCl particles and water- and oil-repellent finish

2.4 Pranje

Proučevane vzorce smo v skladu s standardno metodo SIST EN ISO 105-C06:2012 petkrat prali v laundrometru. Vzorce smo narezali v obliki trakov 10×4 cm in jih 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. Vzorce smo po pranju dvakrat sprali pod tekočo vodo in jih posušili na zraku pri sobni temperaturi.

2.5 Metode preiskav

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

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

Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FT-IR)

FT-IR spektroskopijo proučevanih poliamidnih vzorcev smo izvedli z metodo FT-IR ATR na spektrofotometru FT-IR 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 na nepranih in večkrat pranih vzorcih smo opravili na goniometru DSA 100 (Krüss, Nemčija). Na različna mesta vzorca smo nanašali kaplje vode v velikosti 5 μl . Stične kote smo določili z uporabo modela Young-Laplace. Na vsakem vzorcu tkanine smo opravili vsaj 10 meritev stičnih kotov pri sobni temperaturi. Kot rezultat smo podali srednjo vrednost kota, θ , ki smo ga določili po 30 sekundah merjenja.

Statični stični koti

Koti zdrsa

Test je potekal tako, da smo vzorce tkanine pritrdili na nagibni nosilec, na vodoravno ležeči vzorec nanesli kapljo vode volumna μl in postopoma večali naklon nosilca. Kot zdrsa, α , smo izmerili pri kritičnem naklonu nosilca, pri katerem se je kaplja vode skotalila s površine tkanine.

Koti zdrsa

Ocena intenzitete neprijetnega vonja

Oceno intenzitete neprijetnega vonja, ki se je razvil po nanosu surovega mleka na proučevane vzorce, smo določili z namenom, da bi na posreden način proučili protimikrobno delovanje delcev AgCl. Proučevane neprane in petkrat prane vzorce smo položili v tehtič ter nanje na različna mesta nakapljali pet kapljic surovega mleka. Tehtič smo zaprli ter vzorce inkubirali 72 ur pri sobni temperaturi. Po inkubaciji smo ocenili intenziteto vonja surovega mleka na vzorcih, ki je odraz rasti mikroorganizmov. Oceno vonja smo podali na lestvici 1–5, kjer ocena 1 pomeni neizrazit vonj, ocena 5 pa močan in intenziven vonj. Za vsak vzorec je oceno vonja podalo deset ocenjevalcev, ki niso bili seznanjeni z obdelavo vzorcev.

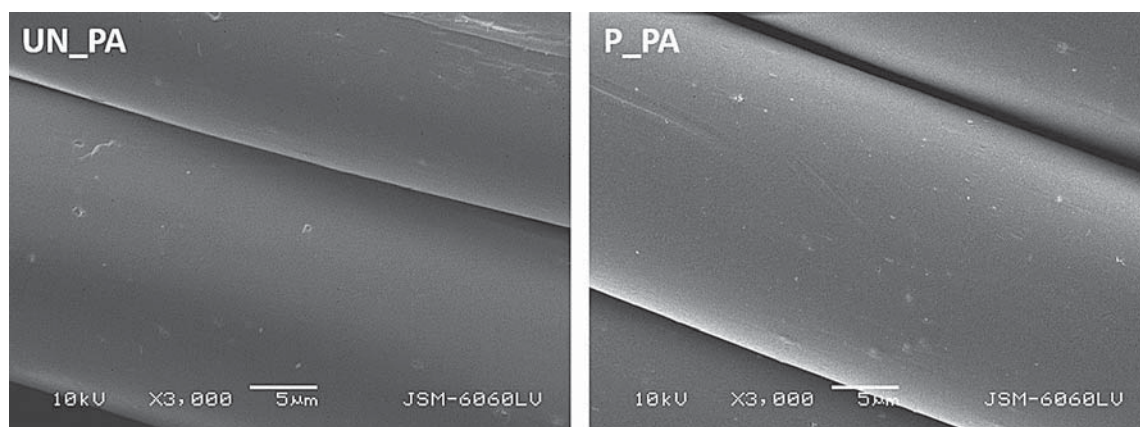
Ocena intenzitete neprijetnega vonja

3 Rezultati z razpravo

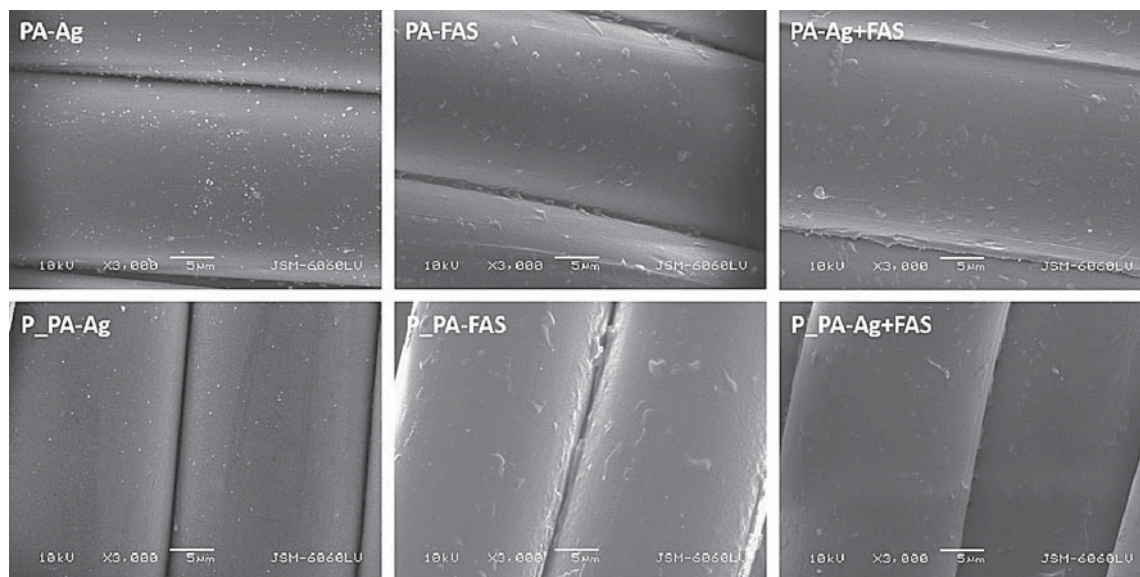
SEM-posnetki neobdelanih vzorcev in vzorcev, obdelanih s plazmo, pred nanosom AgCl in FAS in po njem so prikazani na slikah 1 in 2. V nasprotju s pričakovanji učinkov plazme kot povečanje hrpačnosti površine PA-vlaken na podlagi SEM-posnetkov nismo opazili, saj je razvidna gladka površina

vlaknen obeh proučevanih tkanin UN_PA in P_PA (slika 1). Opaziti je mogoče le prisotnost delcev krogelne oblike z velikostjo 1–2 μm , najverjetneje kot posledica prisotnosti različnih aditivov, ki se dodajajo v predilno maso med predenjem. Iz slike 2 je razvidno, da je nanos apretur AgCl in FAS močno vplival na spremembo morfoloških lastnosti vlaknen PA 6. Na površini vzorcev UN_PA-Ag in PT_PA-Ag je namreč opazna prisotnost manjših in nekoliko večjih delcev AgCl, velikih od 100 nm do 500 nm. Enakomerna razporeditev delcev AgCl je povečala hrapavost vlaknen PA 6. Iz primerjave SEM-posnetkov

kov vzorcev PA-Ag in P_PA-Ag lahko rečemo, da je na površini vlaknen, obdelanih s plazmo, razvidna manjša koncentracija večjih delcev AgCl, medtem ko so manjši delci prisotni večinoma v medprostorih vlaknen. Obdelava tkanine PA 6 z apreturo FAS je prav tako vplivala na povečanje hrapavosti, ta pa je bila večinoma odraz izboklin nepravilnih oblik, ki so se tvorile med zamreženjem nanokompozitnega filma. Iz primerjave SEM-posnetkov neobdelanih vzorcev in vzorcev, obdelanih s plazmo PA-Ag in P_PA-Ag ter PA-Ag+FAS in P_PA-Ag+FAS, pa je razvidna manjša prisotnost delcev AgCl na površini



Slika 1: Posnetka SEM tkanine PA 6 pred obdelavo s plazmo UN_PA in po njej (P_PA)
Figure 1: SEM images of PA 6 fabrics before (UN_PA) and after treatment with plasma (P_PA)



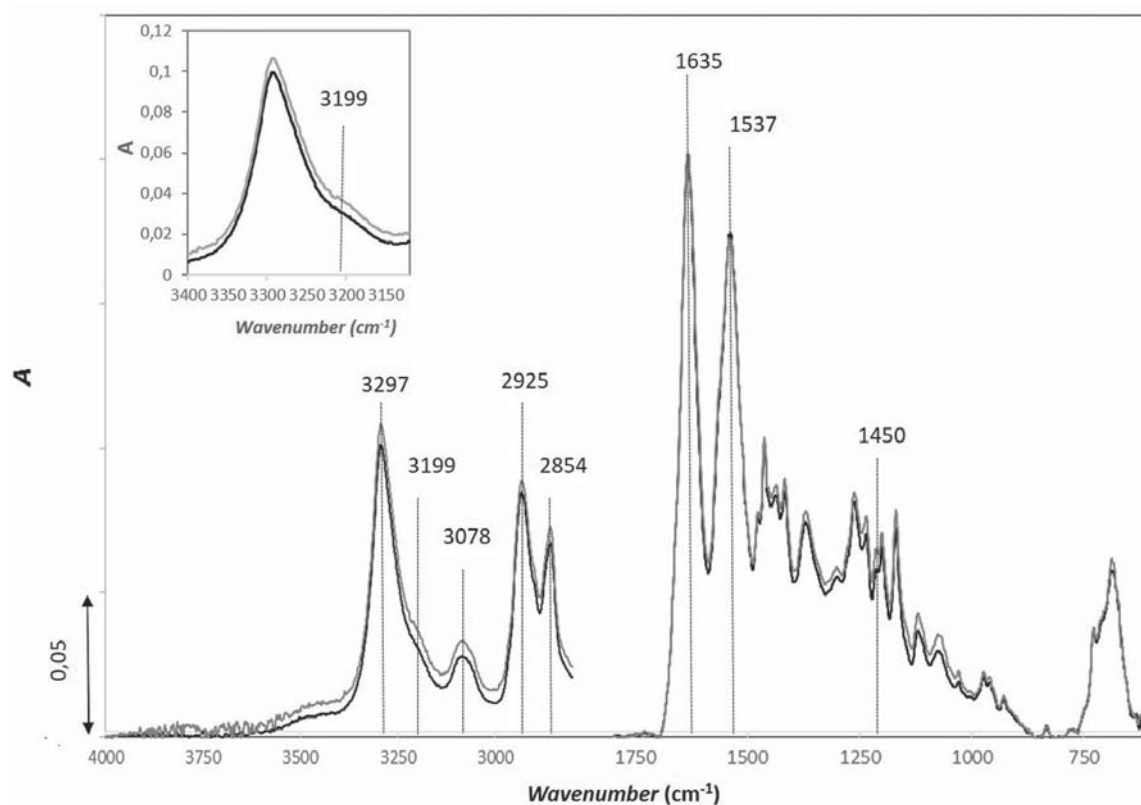
Slika 2: Posnetki SEM neobdelanih in s plazmo obdelanih proučevanih vzorcev po nanosu apretur AgCl in FAS
Figure 2: SEM images of the untreated and plasma-treated samples after the applications of the AgCl and FAS finishes

vlaknen, obdelanih z dvokomponentno apreturo, kar je najverjetneje posledica poznejšega nanosa apreture FAS, ki je oplaščil delce AgCl.

Vpliv plazemske predobdelave in prisotnost apreturnih sredstev na kemijske lastnosti vlaknen PA 6 smo določili s spektroskopijo FT-IR. Na sliki 3 sta prikazana spektra ATR IR neobdelane in s plazmo obdelane tkanine PA 6. Na spektru surove tkanine PA 6 so dobro razvidni absorpcijski vrhovi pri 3297, 3078 ter 1635 in 1537 cm^{-1} , značilni za nihanja sekundarnih NH-skupin, ter C=O razteznih vibracij Amida I in deformacijskih vibracij N-H Amida II. Dobro so razvidni tudi absorpcijski trakovi pri 2925 in 2854 cm^{-1} , značilni za CH-vibracije makromolekule PA 6, ter absorpcijski trakovi v spektralnem območju 1500–900 cm^{-1} , značilni za CH_2 deformacijska nihanja in nihanja skeleta verige C-C [37]. Iz primerjave spektrov tkanine PA 6 pred obdelavo s plazmo in po njej je razvidno, da so vsi absorpcijski

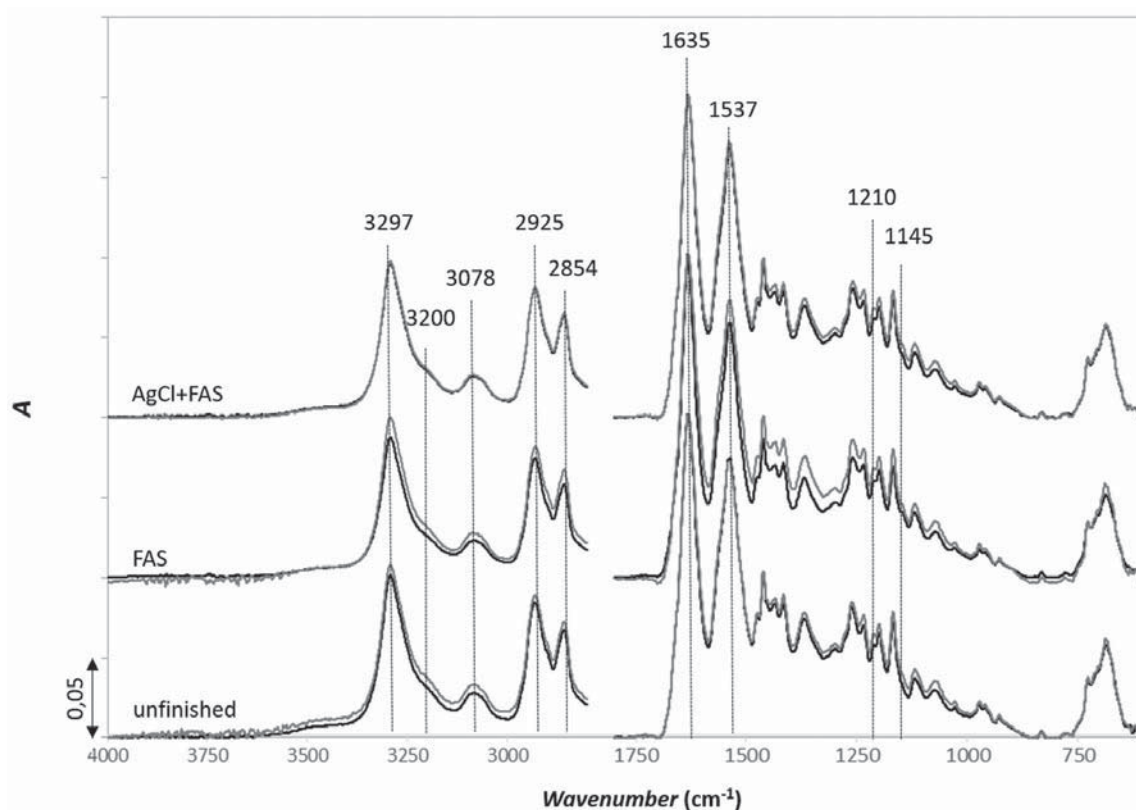
trakovi, značilni za vzorec UN_PA, vidni tudi na spektru ATR IR vzorca P_PA po obdelavi s plazmo. Poleg tega je viden tudi nastanek šibkega absorpcijskega traku pri 3199 cm^{-1} , ki je najverjetneje posledica vibracij N-H...OH in OH. Iz tega lahko sklepamo, da je plazemska obdelava povečala hidrofilnosti tkanine PA 6.

Na sliki 4 so prikazani IR ATR-spektri neobdelanih in s plazmo obdelanih tkanin PA 6 po nanosu enokomponentne in dvokomponentne apreture FAS in FAS+AgCl. IR ATR-spektri tkanine PA 6 pred obdelavo s plazmo in po njej ter poznejšem *in situ* nanosu nanodelcev AgCl niso prikazani, saj se nanodelci na površino vlaknen vežejo zgolj s fizikalnimi silami in tako ne spremenijo kemijske strukture PA 6. Na podlagi predhodnih raziskav vodo- in oljeodbojne funkcionalizacije bombažne tkanine z apreturnim sredstvom FAS, kjer smo z IR spektroskopijo intenzivno proučevali kemijsko strukturo sredstva



Slika 3: Spektra FT-IR neobdelane tkanine PA 6 (UN_PA; črna črta) in tkanine PA 6, obdelane s plazmo (P_PA; siva črta). Insert: izsek FT-IR spektrov vzorca UN_PA (črna črta) in vzorca P_PA (siva črta) v spektralnem območju 3400–3150.

Figure 3: FT-IR spectra of untreated PA 6 fabric (UN_PA; black line) and PA 6 plasma-treated fabric (P_PA; grey line). Insert: FT-IR spectra of the UN_PA and P_PA samples in the 3400–3150 cm^{-1} spectral region



Slika 4: Spektri FT-IR, proučevani s plazmo neobdelanih (črna črta) in s plazmo obdelanih (siva črta) vzorcev tkanine PA 6 pred funkcionalizacijo s FAS in AgCl+FAS in po njej

Figure 4: FT-IR spectra of the studied untreated (black line) and plasma-treated (grey line) PA 6 fabric samples before and after application of FAS and AgCl+FAS finishes

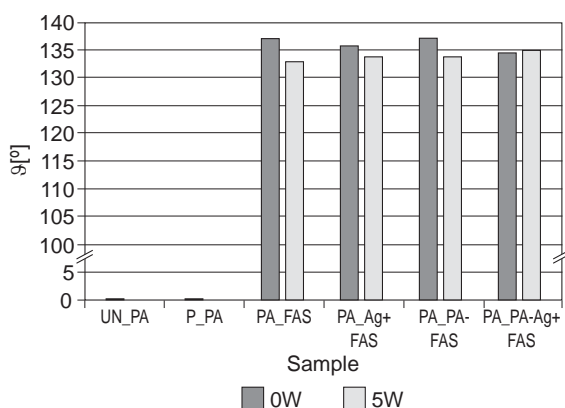
FAS, kot tudi bombažnih tkanin po njegovem nanosu, smo dokazali, da je prisotnost sredstva FAS dobro razvidna z oblikovanjem absorpcijskih trakov pri 1235, 1200 in 1145 cm^{-1} , ki nastanejo kot posledica deformacijskih vibracij skupin CF_2 in CF_3 [8]. V nasprotju z našimi pričakovanji na neobdelanih in s plazmo obdelanih vzorcih PA_FAS in PA_AgCl+FAS absorpcijskih trakov pri 1245, 1237 in 1200 cm^{-1} nismo opazili, saj le-ti sovpadajo z absorpcijskimi trakovi PA 6. Prisotnost FAS nanokompozitnega filma dokazuje le nastanek absorpcijskega traku nizke intenzitete pri 1145 cm^{-1} .

Vodo- in oljeodbojne funkcionalne lastnosti proučevanih vzorcev smo proučili z merjenjem stičnih kotov vode in kota zdrsa vodne kapljice in z meritvami stičnih kotov n-heksadekana. Po pričakovanju neapretiran vzorec in vzorec, obdelan s plazmo, nista izkazala hidrofobnih lastnosti in s tem statičnega stičnega kota, večjega od 90°, kar pomeni, da je voda pronicala v porozno strukturo poliamidne

tkanine in omočila vlakna. V tem primeru je bil stični kot vode na površini tekstilnih vlaken, določen po 30 s, enak 0°. Nanos aperture FAS je povečal hidrofobnost tkanine PA 6 (slika 5), vendar ne v tolikšni meri, da bi bila dosežena superhidrofobnost in stični kot vode večji od 150°, kot se je izkazalo v naših predhodnih raziskavah, ko smo FAS nanесли na bombažno tkanino [6, 8, 38]. Sklepamo, da je razlog slabše navzemanje aperturne kopeli na tkanino PA 6, zaradi česar so bile posledično dosežene nižje vodoodbojne lastnosti tkanine PA 6 kot pri bombažni tkanini. Kljub temu je prisotnost aperture FAS dala odlične vodoodbojne lastnosti tkanine PA 6, izkazane s stičnim kotom vode 137°. Ti rezultati so primerljivi s tistimi, ki jih je na tkanini PA po nanosu trietoksitridekafluorooktil silana dobil Mahltig s sodelavci [9]. Primerjava dobljenih hidrofobnih lastnosti neobdelanega in s plazmo obdelanega vzorca PA_FAS in P_PA-FAS nakazuje, da predobdelava s plazmo ni bistveno vplivala na povečanje

navzemanja apreture FAS, saj se stična kota vode med vzorcema nista razlikovala. Prisotnost delcev AgCl kljub povečani hrapavosti površine vlaken PA 6 prav tako ni bistveno vplivala na spremembo hidrofobnih lastnosti apreture FAS tako pri vzorcu PA_Ag+FAS, kot tudi pri P_PA-Ag+FAS.

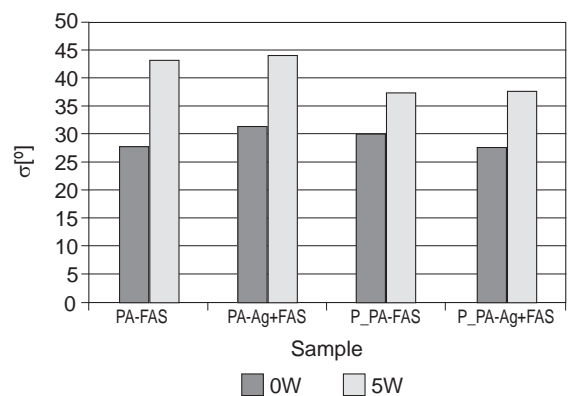
Ugodni učinek plazemske obdelave se je izkazal po večkratnem zaporednem pranju proučevanih vzorcev. Medtem ko so se stični koti vode zmanjšali za 3,02 odstotka po petkratnem pranju vzorca PA_FAS in za 1,43 odstotka po petkratnem pranju vzorca PA_Ag+FAS, so se pri vzorcu, obdelanem s plazmo P_PA-FAS, stični koti vode zmanjšali le za 2,48 odstotka, medtem ko so se po petkratnem pranju vzorca P_PA-Ag+FAS celo malenkostno povečali.



Slika 5: Statični stični koti vode (θ), določeni na proučevanih nepranih (0W) in petkrat pranih (5W) vzorcih
Figure 5: Static contact angles of water (θ) determined on the studied unwashed (0W) and five-times washed (5W) samples

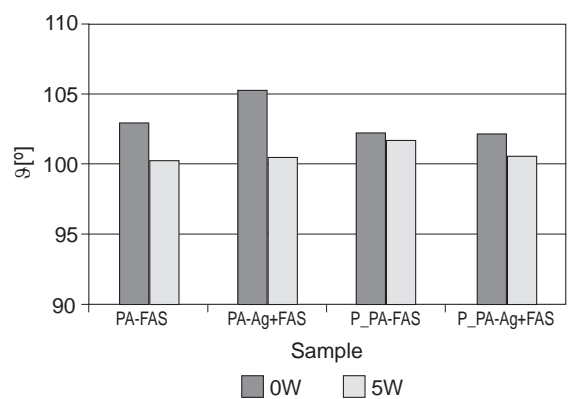
Zmanjšanje površinske proste energije tkanine PA 6 zaradi nanosa FAS je vplivalo tudi na kot zdrsa vodne kaplje. Iz slike 6 je razvidno, da so se le-ti na vseh proučevanih vzorcih gibali v območju 27–31°, pri čemer je bil najmanjši kot zdrsa vodne kaplje dosežen na vzorcu P_PA-Ag+FAS. Kljub povečani hrapavosti površine vlaken PA 6 je bila adhezija med kapljico vode in površino vlakna prevelika, da bi dosegli »lotosov efekt«, ki ga pogojuje kot zdrsa vode, manjši od 10°. Po večkratnem pranju se je zaradi delne odstranitve apreturnega filma FAS in preorientacije perfluoriranih skupin adhezija med kapljico vode in površino vlaken PA 6 povečala pri vseh proučevanih vzorcih. Iz primerjave rezultatov, dobljenih na neobdelanih in s plazmo obdelanih

vzorcih, se je znova izkazal ugodni učinek plazme na pralno obstojnost apreture. Kot zdrsa vodne kaplje se je namreč najmanj povečal na vzorcih P_PA-FAS in P_PA-Ag+FAS, ki so izkazali vrednosti okrog 37°, medtem ko so koti zdrsa vodne kaplje na predhodno neobdelanih vzorcih presegli vrednost 40°.



Slika 6: Koti zdrsa vodne kaplje (α) s površine proučevanih nepranih (0W) in petkrat pranih (5W) vzorcev
Figure 6: Sliding angles of a water droplet (α) from the surface of the studied unwashed (0W) and five-times washed (5W) samples

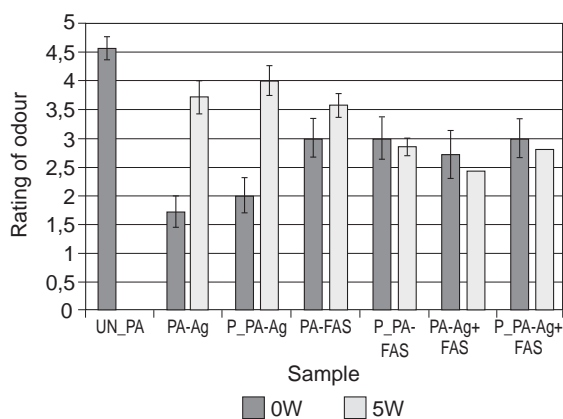
Nanos apreture FAS je poleg hidrofobnosti dal tudi oleofobne lastnosti tkanine PA 6, saj so bili na vseh proučevanih vzorcih doseženi stični koti n-heksadekana nekoliko večji od 100° (slika 7). Medtem ko obdelava s plazmo ni bistveno vplivala na spremembo oleofobnosti, pa se je tudi pri meritvah stičnih



Slika 7: Statični stični koti n-heksadekana (θ), določeni na proučevanih nepranih (0W) in petkrat pranih (5W) vzorcih
Figure 7: Static contact angles of n-hexadecane (θ) determined on the studied unwashed (0W) and five-times washed (5W) samples

kotov n-heksadekana izkazala boljša pralna obstojnost in s tem tudi višja oleofobnost petkrat pranih vzorcev P_PA-FAS in P_PA-Ag+FAS. Po petkratnem pranju se je namreč stični kot n-heksadekana zmanjšal le za 0,48 odstotka na vzorcu P_PA-FAS in za 1,58 odstotka na vzorcu P_PA-Ag+FAS, na vzorcih PA-FAS in PA-Ag+FAS, pa kar za 2,54 in 4,58 odstotka.

Protimikrobno aktivnost nanosenih nanodelcev srebra na proučevanih vzorcih smo določili kvalitativno z določitvijo intenzivnosti neprijetnega vonja in s tem posledično rasti mikroorganizmov v kaplji surovega mleka, pokapljeni po površini vzorcev. Ker je protimikrobno delovanje srebra pogojeno s postopnim sproščanjem srebrovih nanodelcev in srebrovih kationov v okolico, smo predvidevali, da bodo ti učinkovito zavrli rast mikroorganizmov v surovem mleku, kar bo zavrlo nastanek neprijetnega vonja. Na podlagi rezultatov, prikazanih na sliki 8, je razvidno, da se je najbolj intenziven vonj razvil na neapretiranem vzorcu UN_PA. V skladu s pričakovanji se je učinkovita protimikrobna aktivnost nanosenih delcev srebra odrazila v komaj zaznavnem vonju vzorcev PA-Ag in P_PA-Ag, medtem ko se je smrad intenzivneje razvil na vzorcih PA-Ag+FAS in P_PA-Ag+FAS, pozneje apretiranih s FAS. Na podlagi rezultatov naše predhodne raziskave [8] lahko te rezultate razložimo takole: nanokompozitni film FAS, ki je oplasil nanodelce Ag, je nekoliko zavrl sproščanje srebrovih nanodelcev v okolico, prav tako pa je zaradi svoje hidrofobne narave vplival na počasnejše nastajanje srebrovih kationov, ki se oblikujejo na površini nanodelcev le pod vplivom vlage. Pozitivni učinek upočasnjene sproščanja srebra zaradi prisotnosti nanokompozitnega filma FAS se je izkazal po petkratnem zaporednem pranju proučevanih vzorcev. Ker so bili delci AgCl na površini vlaken PA 6 vezani zgolj s fizikalnimi silami, je pranje vplivalo na odstranitev srebrovih nanodelcev s površine vlaken in s tem na povečan razvoj smrada na petkrat pranih vzorcih PA-Ag in P_PA-Ag, pri čemer je bila na teh vzorcih dosežena ocena smrada 3,7–4. V nasprotju s tem pa je matrica FAS zadržala srebrove nanodelce na površini vlaken, zaradi česar se je intenziteta vonja po pranih vzorcih PA-Ag+FAS in P_PA-Ag+FAS celo nekoliko zmanjšala. Ti rezultati potrjujejo vzajemno delovanje delcev AgCl in FAS v dvokomponentni apreturi, kar je pogoj za oblikovanje večfunkcionalnih zaščitnih lastnosti tekstilij.



Slika 8: Ocena intenzivnosti neprijetnega vonja kaplje mleka na proučevanih nepranih in petkrat pranih vzorcih, določena 72 ur po nanosu (ocena 1: ni zaznavnega vonja, ocena 5: intenziven vonj)

Figure 8: Rating of odour developed after 72 h exposure of milk droplets on the studied unwashed (0W) and five-times washed (5W) samples (grade 1: no perceptible odour; grade 5: intensive odour)

4 Sklepi

Plazemska obdelava in nanos aperture AgCl in FAS sta vplivala na spremembo morfoloških in kemijskih lastnosti tkanine PA 6. Postopek sinteze *in situ* je vplival na oblikovanje delcev AgCl različnih dimenzij, pri čemer je bila na površini s plazmo neobdelanega vzorca opazna večja intenziteta delcev večjih dimenzij v primerjavi s plazemsko obdelanim vzorcem. Medtem ko je obdelava s plazmo vplivala na nastanek absorpcijskega traku pri 3199, ki je najverjetneje posledica vibracij N–H...OH in OH, je bila prisotnost apreturnega sredstva FAS potrjena z nastankom absorpcijskega traku pri 1445 cm^{-1} , kot posledica vibracij CF_2 in CF_3 . Apertura FAS je zagotovila hidrofobne in oleofobne lastnosti tkanine PA 6, pri čemer prisotnost delcev AgCl na površini vlaken ni bistveno spremenila odbojnih lastnosti tkanine. Kljub povečani hrpačnosti zaradi nanosa AgCl in FAS na proučevanih tkaninah niso bile dosežene samočistilne lastnosti, saj je bil kot zdrsa vodne kaplje večji od 10° . *In situ* sintetizirani delci AgCl so pomembno zmanjšali rast mikroorganizmov v surovem mleku, pokapljanem po proučevanih vzorcih, in s tem zavrl razvoj neprijetnih vonjav. Prisotnost FAS v dvokomponentni apreturi je sicer vplivala na počasnejše

sproščanje srebra v okolico, a je s tem vplivala na boljšo pralno obstojnost delcev AgCl, s čimer je bilo izkazano sinergistično delovanje med AgCl in sredstvom FAS. Plazemska predobdelava ni bistveno vplivala na povečano adsorpcijo apretur in s tem na dosego boljših odbojnih in protimikrobnih lastnosti, je pa pomembno vplivala na izboljšanje pralnih obstojnosti proučevanih apretur, saj se funkcionalne zaščitne lastnosti s plazmo predobdelanih vzorcev tudi po petkratnem zaporednem pranju niso bistveno spremenile.

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 zahvaljujemo zaposlenim na Odseku za tehnologijo površin in optoelektroniko Instituta Jožef Stefan, da so nam omogočili delo na plazmi.

Viri

- SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, OREL, Boris, JERMAN, Ivan. Tekstilija kot navdih iz narave. *Tekstilec*, 2010, **5**(10/12), 294–306.
- SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, VASILJEVIĆ, Jelena. Nanokompozitna apretura sol-gel. *Tekstilec*, 2013, **56**(2), 159–165.
- BRINKER, C. Jeffrey, SCHERER, W. George. *Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego : Academic Press, 1990, 908 str.
- Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*. Uredila Hari Singh NALWA. Stevenson Ranch : American Scientific Publisher, 2003, 386 str.
- SIMONČIČ, Barbara. Hydrophobic & oleophobic protection. V: BISCHOF VUKUŠIČ, Sandra (ur.). *Functional protective textiles*. Zagreb: University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, 2012, 145–170.
- SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, ČERNE, Lidija, OREL, Boris, JERMAN, Ivan, KOVAČ, Janez, ŽERJAV, Metka, SIMONČIČ, Andrej. Multifunctional water and oil repellent and antimicrobial properties of finished cotton: influence of sol-gel finishing procedure. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, **61**(2), 340–354, doi: 10.1007/s10971-011-2633-2.
- VASILJEVIĆ, Jelena, TOMŠIČ, Brigita, JERMAN, Ivan, OREL, Boris, JAKŠA, Gregor, SIMONČIČ, Barbara. Novel multifunctional water- and oil- repellent, antibacterial, and flame-retardant cellulose fibres created by the sol-gel process. *Cellulose*, 2014, **21**(4), 2611–2623, doi: 10.1007/s10570-014-0293-4.
- TOMŠIČ, Brigita, SIMONČIČ, Barbara, OREL, Boris, ČERNE, Lidija, FORTE-TAVČER, Petra, ZORKO, Mateja, JERMAN, Ivan, VILČNIK, Aljaž, KOVAČ, Janez. Sol-gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, **47**(1), 44–57, doi: 10.1007/s10971-008-1732-1.
- MAHLTIG, Boris, FISCHER Anja. Inorganic/organic polymer coatings for textiles to realize water repellent and antimicrobial properties –A study with respect to textile comfort. *Journal of Polymer Science Part B-polymer Physics*, 2010, **48**(14), 1562–1568, doi: 10.1002/polb.22051.
- SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita. Structures of novel antimicrobial agents for textiles. *Textile Research Journal*, 2010, **80**(16), 17212–1737, doi: 10.1177/0040517510363193.
- SIMONČIČ, Barbara, KLEMENČIČ, Danijela. Preparation and performance of silver as an antimicrobial agent for textiles : a review. *Textile Research Journal*, 2015, **86**(29), 210–223, doi: 10.1177/0040517515586157.
- RADETIĆ, Maja. Functionalization of textile materials with silver nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 2013, **48**(1), 95–107, doi: 10.1007/s10853-012-6677-7.
- LEMENČIČ, Danijela, TOMŠIČ, Brigita, KOVAČ, Franci, SIMONČIČ, Barbara. Antimicrobial cotton fibres prepared by in situ synthesis of AgCl into a silica matrix. *Cellulose*, 2012, **19**(5), 1715–1729, doi: 10.1007/s10570-012-9735-z.
- KLEMENČIČ, Danijela, TOMŠIČ, Brigita, KOVAČ, Franci, ŽERJAV, Metka, SIMONČIČ, Andrej, SIMONČIČ, Barbara. Antimicrobial wool, polyester and a wool/polyester blend created by silver particles embedded in a silica matrix. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2013, **111**(1), 517–522, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.06.044.
- LEMENČIČ, Danijela, TOMŠIČ, Brigita, KOVAČ, Franci, ŽERJAV, Metka, SIMONČIČ,

- Andrej, SIMONČIČ, Barbara. Preparation of novel fibre-silica-Ag composites: the influence of fibre structure on sorption capacity and antimicrobial activity. *Journal of Materials Science*, 2014, **49**(10), 3785–3794, doi: 10.1007/s10853-014-8090-x.
16. GORJANC, Marija, GORENŠEK, Marija. Cotton functionalization with plasma. *Tekstil*, 2010, **59**(1/2), 11–19.
 17. CANAL, Cristina. Low temperature plasma treatments of textiles. *Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials*, 2008, **38**(4), 244–251.
 18. GORJANC, Marija, BUKOŠEK, Vili, GORENŠEK, Marija, VESEL, Alenka. The influence of water vapor plasma treatment on specific properties of bleached and mercerized cotton fabric. *Textile Research Journal*, 2010, **80**(6), 557–567, doi: 10.1177/0040517509348330.
 19. GORENŠEK, Marija, GORJANC, Marija, KOVAČ, Janez. Preiskava kemijskih sprememb na površini PET pletiva z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo po obdelavi s korona plazmo in po staranju pletiva. *Tekstilec*, 2010, **53**(4/6), 103–112.
 20. GORJANC, Marija, KOVAČ, Janez, GORENŠEK, Marija. Rentgenska fotoelektronska spektroskopija za določanje kemijskih sprememb na površini bombaža po obdelavi s korona in nizkotlačno plazmo. *Tekstilec*, 2010, **53**(7/9), 194–204.
 21. RIJAVEC, Tatjana. *Tekstilne surovine. Osnove*. Ljubljana : Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 2000, 145 str.
 22. GRUZSKA, I., LEWANDOWSKI, S., BENKO, E., PERZYNA, M. Structure and mechanical properties of polyamid fibres. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2005, **13**(5/53), 133–136.
 23. YIP, Joanne, CHAN, Kwong, SIN, Kwan Moon, LAU, Kai Shui. Low temperature plasma-treated nylon fabrics. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **123**(1), 5–12, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00024-9.
 24. ILIĆ, Vesna, ŠAPONJIĆ, Zoran, VODNIK, Vesna, MOLINA, Ricardo, DIMITRIJEVIĆ, Suzana, JOVANČIĆ, Petar, NEDELJKOVIĆ, Jovan, RADETIĆ, Maja. Antifungal efficiency of corona pretreated polyester and polyamide fabrics loaded with Ag nanoparticles. *Journal of Material Sciences*, 2009, **44**(15), 3983–3990, doi: 10.1007/s10853-009-3547-z.
 25. RASLAN, W. M., EL-KHATIB, E. M., EL-HALWAGY, A. A., GHALAB, S. Low temperature plasma/metal salts treatments for improving some properties of polyamide 6 fibers. *Journal of Industrial Textiles*, 2011, **40**(3), 246–260, doi: 10.1177/1528083710371488.
 26. ZILLE, Andrea, FERNANDES, M. Margarida, FRANCESKO, Antonio, TZANOV, Tzanko, FERNANDE, S. Marta, FERNANDO, R. Oliveira, ALMEIDA, Luís, AMORIM, Teresa, CARNEIRO, Noémia, ESTEVES, F. Maria, SOUTO, P. António. Size and aging effects on antimicrobial efficiency of silver nanoparticles coated on polyamide fabrics activated by atmospheric DBD plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(25), 13731–13744, doi: .10.1021/acsami.5b04340.
 27. HAJI, Aminoddin, SHOUSHARIB, Mousavi Ahmad, MIRAFSHARB, Maryam. Natural dyeing and antibacterial activity of atmospheric-plasma-treated nylon 6 fabric. *Coloration Technology*, 2013, **130**(1), 37–42, doi: 10.1111/cote.12060.
 28. NOVÁK, I., POPELKA, A., VALENTÍN, M., CHODÁK I., ŠPÍRKOVÁ, M., TÓTH, A., KLEINOVÁ, A., SEDLIČEK, J., LEHOCKÝ, M., MARŔONEK, M. Surface behavior of polyamide 6 modified by barrier plasma in oxygen and nitrogen. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2014, **19**(1), 31–38, doi: 10.1080/1023666x.2014.850907.
 29. MAHLTIG, Boris, TEXTOR, Torsten. Silver containing sol-gel coatings on polyamide fabrics as antimicrobial finish-description of a technical application process for wash permanent antimicrobial effect. *Fibres and Polymers*, 2010, **11**(8), 1152–1158, doi: 10.1007/s12221-010-1152-z.
 30. DAMM, Cornelia, MÜNSTEDT, Helmut, RÖSCH, Alfons. Long-term antimicrobial polyamide 6/silver-nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(25), 6067–6073, doi:10.1007/s10853-006-1158-5.
 31. DAMM, Cornelia, MÜNSTEDT, Helmut, RÖSCH, Alfons. The antimicrobial efficacy of polyamide 6/silver-nano- and microcomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, **108**(1), 61–66, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.09.002.
 32. EREM, Aysin Dural, OZCAN, Gulay, SKRIFVARIS, Mikael, CAKMAK, Mukerrem. In vitro

- assessment of antimicrobial activity and characteristics of polyamide 6/silver nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*, 2013, **14**(9), 1415–1421, doi: 10.1007/s12221-013-1415-6.
33. GERBER, Lukas C., MOHN, Dirk, FORTUNATO, Giuseppino, ASTASOV-FRAUENHOFFER, Monika, IMFELD, Thomas, WALTIMO, Tuomas, ZEHNDER, Matthias, STARK, Wendelin J. Incorporation of reactive silver-tricalcium phosphate nanoparticles into polyamide 6 allows preparation of self-disinfecting fibers. *Polymer Engineering & Science*, 2011, **51**(1), 71–77, doi: 10.1002/pen.21779.
34. LEE, Duk Hyung, MIN, Byung Gil. Preparation and antibacterial properties of nanocomposite fibers made of polyamide 6 and silver-doped hydroxyapatite. *Fibers and Polymers*, 2014, **15**(9), 1921–1926, doi: 10.1007/s12221-014-1921-1.
35. MONTAZER, Majid, SHAMEI, Ali, ALIMOHAMMADI, Farbod. Synthesis of nanosilver on polyamide fabric using silver/ammonia complex. *Materials Science and Engineering C*, 2014, **38**, 170–176, doi: 10.1016/j.msec.2014.01.044.
36. MAHLTIG, Boris, BÖTTCHER, Horsten. Modified silica sol coatings for water-repellent textiles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, **27**(1), 43–52, doi: 10.1023/a:1022627926243.
37. SOCRATES, George. *Infrared and raman characteristic group frequencies*. Chister, New York, Weinheim, Toronto, Brisbane, Singapore : John Wiley & Sons, 2004, 347 str.
38. GORJANC, Marija, TOMŠIČ, Brigita, MANDELJ, Tina, KURENT, Rahela, ZDOVC, Kristina, DREVENŠEK, Katarina, PAJSAR, Nina, KERT, Mateja, SIMONČIČ, Barbara. Oblikovanje superhidrofobne in oleofobne bombažne tkanine, po-barvane z reaktivnimi barvili. *Tekstilec*, 2014, **57**(4), 273–282, doi: 10.14502/Tekstilec2014.57.273–282.