



Univerza v Mariboru

Fakulteta za strojništvo

Smetanova ulica 17
2000 Maribor, Slovenija

ZAKLJUČNO POROČILO APLIKATIVNEGA RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

Šifra ARRS: L2-9249

Naslov: Razvoj nanoteksturiranih prej, tkanin in folij za tekstilne izdelke s toplotno in ognjevarno zaščito

Development of nanotextured yarns, fabrics and foils for textile products with heat and fire protection

Vodja projekta: Vanja Kokol, vanja.kokol@um.si

Ostali sodelujoči:

Tjaša Kolar, Vera Vivod, Polona Dobnik-Dubrovski, Jelka Geršak, Branka Mušič, Lucija Kobal, Martin Krečič, Franci Debelak, Matjaž Kolar, Ludvik Kumar

Obdobje: 01.07.2018 – 30.06.2021

Nosilna raziskovalna organizacija: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo

Raziskovalne organizacije – soizvajalke:

KOLEKTOR GROUP Vodenje in upravljanje d.o.o..

NANOTESLA INSTITUT- Razvojni center nanotehnologij na področju magnetnih materialov in kompozitov

PREDILNICA Litija d.o.o.

TEKSTINA tekstilna industrija d.o.o.

Maribor, September 2022



REZULTATI in DOSEŽKI RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

1. Povzetek

Osnovni cilj projekta je bil preučiti učinek okoljsko, toksikološko in cenovno sprejemljivejših nanodelcev / ND aluminijevega tri/mono hidroksida (ATH/AMH) kot alternative ogljikovim nanocevkam / CNT), ki bi kot zaviralci gorenja v kombinaciji s fosforiziranimi (pCNF) ali aminiranimi (aCNF) celuloznimi nanofibrili, izboljšali toplotno odpornost in termofiziološko udobje (t.j. dobro regulacijo toplote in vlage v stiku s kožo, in zračnostjo z namenom ohladiti telo in zmanjšati toploto s kopičenjem vlage tudi po nanosu vodoodbojnega / hidrofobnega polakrilatnega premaza / AP) ognjevarno-zaščitne tkanine brez izrazitega vpliva na zračnost, fleksibilnost in obstojnost. V ta namen smo najprej preučili toplotno stabilnost in termodinamično razgrajevanje različno velikih ND ATH/AMH in njihovih hibridov z mikrofibrilirano nanocelulozo (MFC) (t.j. sintetiziranih in-situ ali dispergiranih ex-situ), ki so pripravljene kot tankoslojni film izkazali potencialno uporabnost v fleksibilni optoelektroniki ali termoobčutljivi embalaži.

V nadaljevanju smo v sodelovanju s TEKSTINA d.o.o. raziskali vpliv nanosa ND ATH in CNT v kombinaciji s pCNF ali AP in različno perforacijo rotacijske šablone, pritiskom rakla in postopkom tiskanja na lastnosti tkanine. Zaradi sinergističnih učinkov pCNF in ATH ND, nanešenih enostransko in dvo-slojno na hrbtni/zunanji strani, je tkanina zadržala do 30 % visoko-intenzivnega toplotnega toka (21 kW/m^2), izkazala za $15 \text{ }^\circ\text{C}$ boljšo temperaturno stabilnost, 11 s daljši čas do vžiga, za 60% manjšo količino sproščene toplote in 75% dima, ter zaradi izrazito asimetrične omočljivosti (lice 36° , hrbet 121°) izkazala boljši (17-20%) prenos vodne pare in toplote. Tkanina, tiskana s pCNF na lični in naknadno CNT v AP na hrbtni strani, je izkazala, poleg izboljšane toplotne stabilnosti ($18 \text{ }^\circ\text{C}$), termofiziološkega udobja (25 % povišan prenos toplote, 17 % vodne pare) in asimetrične omočljivosti (lice 48° , hrbet 129°) tudi visoko UV-zaščito, brez spremembe barve; ter z električno prevodnostjo izkazala potencial uporabe v antistatični zaščiti, elektrostatični razelektritvi ter zaščiti pred elektromagnetnim sevanjem. V sodelovanju s KOLEKTOR d.o.o. smo z nanosom intumescentno aktivnih mikrododelcev ekspandirajočega grafena, dispergiranih v pCNF, ob za 10% manj sproščeni toploti dodatno izboljšali toplotno stabilnost tkanine za $40 \text{ }^\circ\text{C}$ in pretržno trdnost za 5-10 %, brez izrazitega poslabšanja zračnosti in termofizioloških lastnosti.

Integriranje ND in/ali pCNF v viskozno vlakninsko kopreno s pršenjem med suhim pred-predenjem (v sodelovanju s PREDILNICA Litija d.o.o.) ni bilo izvedljivo zaradi izločanja ali lepljenja vlaken. Uspešno smo lahko integrirali izključno aCNF, ki pa zaradi nizkega deleža nanosa, ki je še omogočal izpredanje v prejo, ni imela vpliva na izboljšanje toplotne stabilnosti, smo pa dosegli učinkovito in pralno-obstojno protimikrobno zaščito.

2. Poročilo o uresničitvi predloženega programa dela na raziskovalnem projektu

Za doseglo posameznih **CILJEV projekta** smo definirali enega ali več **specifičnih znanstvenih in tehnoloških NAMENOV/NALOG (N)**, za katere smo v posameznih **Delovnih paketih (DP)** dosegli naslednje **REZULTATE (D)**:

CILJI doseženi v DP1 v skladu z N1 (Opredeliti tehnologije za sintezo Al in Mg hidroksidnih ND z izboljšano toplotno stabilnostjo) **in N2** (Pripraviti niz hibridov s celuloznimi nano/mikrofibrili (CNF, MFC) z dobro toplotno in potencialno ognjevarno zaščitnimi lastnostmi na osnovi različne kinetike in mehanizmov njihove razgradnje).

D1.1/N1 (**COBISS.SI-ID 73050371**) S sol-gel tehniko in hiperkritičnim postopkom sušenja z uporabo različnega razmerja vhodnih sestavin, dodatkov (ocetna kislina, protipenilec, deflokulant) in topil (voda, propanol) ali z obarjanjem Al soli v alkalni raztopini, in spreminjanjem reakcijskih pogojev (temperatura, čas) smo pripravili dve ključni skupini koloidnih disperzij Al tri- in mono-hidroksida (ATH/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ in AMH/ $\text{AlO}(\text{OH})$) različnih velikosti (ATH: 50 in 40 nm, AMH: 20 in 30 nm), kristalinične strukture (pretežno monoklinski gipsit ali metastabilni ortorombični boemit in bajerit) in posledično različnih specifičnih površin (ATH: 19 in $59 \text{ m}^2/\text{g}$, AMH: 385 in $378 \text{ m}^2/\text{g}$) in termodinamike razgrajevanja ob podobnem ostanku

pri 600 °C (65 - 69%). Termična razgradnja AMH je potekla v dveh korakih z 29 % izgube teže v območju med 250–320 °C zaradi transformaciji v Al₂O₃ in dodatnih 5 % v nadaljevanju. Nasprotno so se delci AMH razgrajevali postopoma in počasneje pri višjih temperaturah: 14–18 % teže se je izgubilo v območju med 25–200 °C zaradi topotaktične transformacije metastabilne bemitne faze (sproščanja vezane vode), nadaljnih 7 % v območju med 200–400 °C in dodatnih 9 % do 600 °C; kot termično stabilnejši so sprostil manj energije (876 - 752 J/g) v primerjavi z delci AMH (245 - 232 J/g).

D1.2/N2 (COBISS.SI-ID 73050371) Različno strukturirani ND ATH in MTH hibridizirani z MFC in s postopkom sušenja pripravljene kot tanko-slojni filmi, so že s 0.5 ut% dodatkom izboljšali toplotno stabilnost filma, tj. ohranili 20–23 % ostanka pri 600 °C in za 57 % znižali entalpijo (na 5.5–7.5 kJ/g). Pri tem se je film z ATH-40 nm ND razgradil v enostopenjskem procesu in sprostil do 20 % več energije med 300–400 °C v primerjavi s filmom pripravljenim z ND ATH-21 nm, ki je razpadel postopoma z eksotermnim vrhom pri 480 °C. Takšen film je bil zelo fleksibilen, optično prozoren (95 %) in mehansko trdnejši (5.7 GPa) z nižjo specifično toplotno kapaciteto (0.31–0.28 J/gK) v primerjavi z ostalimi (0.68–0.89 J/gK za ATH/MFC, 0.87–1.26 za čisti MFC).

CILJI doseženi v DS2 v skladu z N3 (Opredeliti tehnologijo za trajno funkcionalizacijo površine tkanine z izboljšano toplotno/ognjevarno zaščito in zmanjšanjem prenosa toplote, ob izboljšanjem upravljanju vlage in mehanski trdnosti ter brez zmanjšanja zračnosti) in **N5** (Opredeliti tehnologijo za izdelavo ekspandirajoče polimerne folije z izboljšano toplotno/ognjevarno zaščito z dodatkom delcev ATH, ter laminiranje le te s tkanino za dosego učinkovite in stabilne toplotno izolativne in ognjevarno odporne zaščite).

D2.1/N3 Preliminarna študija preučevanja nanosa MFC s perforirano šablono pri različnih pogojih in načinih tiskanja, in glede na gostoto/debelino tkanine, so pokazali, da MFC zagotavlja enoten in ponovljiv tisk ob dodatku 5 ut/ut% HEC, kar omogoča homogeno vzorčenje z dobrim oprijemom, pri čemer je količina nanosa MFC odvisna od pritiska rakla in strukture tkanine oz. njegovega vtiska in sozamerženje z naknadno nanešenim poliakrilatom/AP (COBISS.SI-ID 63900675). Ker se viskoznost MFC generalno povečuje z nabojem na površini fibrilov in ne z njihovo naraščajočo koncentracijo, kar tudi zmanjša interakcije med fibrili in posledično njihovo agregiranje, ter zaradi večje sposobnosti zadrževanja vode in površinskih napetosti izboljša njihovo tečenje, in viskoelastičnost, kakor tudi okrevanje po deformaciji (COBISS.SI-ID 116826627), smo uporabili temperaturno stabilnejšo fosforizirano CNF (pCNF). Ovrednotili smo njeno odtisljivost brez ali z dodatkom ATH ND (COBISS.SI-ID 103067139) in pred-suspendiranih enoslojnih CNT (COBISS.SI-ID 87321091), kakor tudi odtisljivost AP brez in z dodatkom ND ATH ali CNT, stabilnost nanosov (obstoječnosti po pranju pri 60 °C, ISO 6330:2012) v odvisnosti od koncentracije dodatka ATH ND (1.7–6.7 ut%) ali CNT (0.1–0.4 ut%) in parametrov tiskanja. Uporabili smo dvo-votkovno ognjevarno tkanino podjetja TEKSTINA d.o.o. mase ~145 g/m² (ISO 3801), izdelano iz mešanice meta aramida in viskoze FR Lenzing v razmerju 34/34 % - prevladujočimi v smeri osnove in na hrbtne strani (med nošenjem obrnjeni navzven) ter viskozni filamentni (32 %) - prevladujočimi v smeri votka na lični strani (obrnjeni proti uporabniku). Odtisljivost smo varirali s perforacijo Ni-rotacijske šablone (t.j. 60 ali 135 mesh z 14 ali 22% odprtostjo, 161 ali 88 µm premera por, in 100 ali 120 µm debelino šablone), hitrostjo (~6 m/min) in pritiskom (ročno nastavljen na st. 2 ali 6) 15 mm debelega jeklenega rakla, ter glede na pogoje sušenja in fiksiranja (t.j. zamreženja AP; med 100–120 in 170 °C, 2–4 min) z uporabo Laboratorijske tiskarske mize Zimmer in sušilne komore s kroženjem zraka. S kombinacijo ATH ND ali CNT in pCNF smo želeli izboljšati termofiziološko udobje tkanine pri izpostavljenosti visoko intenzivni toploti med nošenjem, ob istočasnem doseganju voodbojnosti zunanje/hrbtne strani brez poslabšanja toplotno-obstoječnosti in ognjevarnih lastnosti. V ta namen je bila lična ali hrbtne površine tkanine najprej natisnjena s pCNF (brez ali z dodatkom ATH ND ali CNT), čemur je sledil nanos akrilatne paste (AP) na hrbtne strani (z ali brez dodatka ATH ND ali CNT) z namenom ohraniti lično stran hidrofilno in hrbtne stran hidrofobno (vodo-odbojno), v skladu s preliminarno študijo uporabljene MFC (COBISS.SI-ID 63900675). Preučili smo vpliv nanosa na spremembo debeline (ISO 5084:1996), mase in krčenja (ISO 5077:2007), penetracije

nanosa in mikrostrukturo/porazdelitev nanosa (SEM), zračno prepustnost (ISO 9237:1995), prepustnost za vodno paro in toploto (iz lične strani, ISO 11092:2014), omočljivost (obe strani, ASTM D5725-99), toplotno stabilnost in sproščanje toplote (TGA/DSC) ter vnetljivost in gorenje (hrbna stran, ISO 15.025), natezno in pretržno trdnost po osnovi in votku (ISO 13.934-1, ISO 13.937-2) in odpornost na drgnjenje (lična stran, ISO 12947-2-4). V primeru uporabe CNC smo preučili tudi vpliv nanosa na obarvanost (K/S in CIElab), UV zaščito (EN 13758-1) in električno prevodnost tkanine. Da bi posnemali okolje v resničnih in ekstremnih pogojih uporabe/nošenja oz. učinkovitost nanosa na zaščito pred visokointenzivnim prenosom toplote smo hrbtno stran tkanine neposredno izpostavili temperaturam med 303°C (5 kW/m²) in 565°C (21 kW/m²) in merili njeno prepustnost.

Rezultati so pokazali (COBISS.SI-ID 103067139), da so lastnosti tkanine primarno odvisne od količine nanosa in vtiska v tkanino (odvisno od poroznosti šablone in načina nanosa ATH ND, tj. s AP ali pCNF) in sekundarno od načina pred-nanosa pCNF, ki sicer vpliva na kinetiko adsorpcije vlage/tekočine in njenega prenosa skozi tkanino oz. širjenje na površini. Z nanosom pCNF pred AP na isti/hrbni strani tkanine (dvo-slojno) in uporabe šablone z večjo perforacijo (135 mesh) s točkovno manjšim in bolj gosto razporejenim nanosom ter površinsko tanjšim in bolj vtisnjenim odtisom je bil učinek prenosa vlage najbolj izrazit zaradi asimetrične omočljivosti tkanine, tj. hidrofilne lične (s kontaktnim kotom <60 °) in hidrofobne hrbtne (≥ 120°) strani. Ta učinke se je dodatno izboljšal z dodatkom (6.7 ut%) nanoporoznih ATH ND. Z nanosom pCNF smo tako ohranili lično stran tkanine hidrofilno, in s tem izboljšali njeno površinsko omočenje (55 %) ter odpornost proti drgnjenju, medtem, ko so ATH ND izboljšali prenos vlage (13 %) in toplote (12 %) iz lične na hrbtno stran in tako dodatno prispevali k boljšemu udobju pri nošenju. S sinergističnim delovanjem obeh (endotermalno razgradnjo ATH ND in dobro toplotno/kisikovo prevodnimi pCNF) smo prav tako izboljšali toplotno zaščitne lastnosti tkanine, t.j. nastajanje plasti ogljikove pregrade s tvorbo Al₂O₃, pri čemer je pCNF dodatno spodbujala zoglenitev, oboje pa je zmanjšalo kopičenje toplote in nastajanje dima za 75 %. V primerjavi z neobdelanim vzorcem se je temperatura začetka razgrajevanja viskoznega deleža tkanine (med 230-310°) zvišala za 15°C, tkanina je zadržala do 30 % več visoko-intenzivnega toplotnega toka (21 kW/m²), podaljšal se je čas do vžiga za 11 sec, za do 60% se je zmanjšala skupna sproščena toplota.

V primeru uporabe CNT (COBISS.SI-ID 87321091) in pCNF je bil učinek delovanja optimalen pri nanosih z manj perforirano šablono (60 mesh) in obojestransko potiskani tkanini (t.j. lične s pCNF in hrbtne s 0.4 ut% CNT dodanimi v AP). Takšen nanos je povečal prenos toplote za 25 %, začetek temperature razgrajevanja viskoze se je premaknil za 18 °C proti višji vrednosti, izboljšala se je UV zaščita (UPF 109) brez spremembe barve tkanine na hrbni strani (dE < 5). Takšna obdelava je vplivala tudi na povečan prenos vodne pare (17 %), manjše navzemanje vode (39 %) in asimetrično omočljivost tkanine z hidrofilno lično (kontaktni kot 46 °) in hidrofobno hrbtno (129 °) stranjo. Povečala se je natezna (16 %) in pretržna trdnost (39 %) tkanine v smeri osnove, brez poslabšanja obstojnosti na drgnjenje. Stran tkanine potiskane s CNT je izkazovala električno prevodnost, občutljivo na pritisk (do 4.9·10⁻⁴ S/cm na 12.0·10⁻⁴ S/cm pri 2 barih), v vrednostih, ki so potrebni za doseganje antistatične zaščite, elektrostatične razelektritve ali zaščite pred elektromagnetnim sevanjem.

D2.3 in 2.4/N5 (objava v pripravi) Pripravili smo delce ekspandirajolega grafena (EG) različnih velikosti (270mesh/50µm in 50mesh/300µm) brez ali z dodatkom hidroksietil-celuloze (HEC) v masnem razmerju 4:1 ter plastifikatorja. EG delce smo dispergirali direktno v AP (100 dPa s) ali pCNF, brez ali z dodatkom ATH ND (40-50 ali 70-95 dPa s) in jih nanесли na površino tkanine s rotacijsko šablono (60 mesh) pri pritisku 6, v eno-slojnem ali dvo-slojnem postopku. Dvo-slojno potiskana tkanina s kombinacijo EG in pCNF v prvem nanosu je izkazala bolj postopen razpad nad 400°C in premik eksotermnega vrha za okrog 40 °C (pri 561 °C) ob do 10 % manj sproščene toplote v primerjavi z ostalimi vzorci, izboljšano pretržni trdnost po osnovi (10%) in votku (5%), brez poslabšanja zračnost in termofizioloških lastnosti, ter izkazala pasivno ognjevarno zaščito.

CILJI doseženi v DS3 v skladu z N6 (Prikazati tehnološko izvedljivost proizvodnje posameznih izdelkov / prototipov; prepoznavanje širšega nabora aplikacij). Izdelava

najobetavnejših ND ATH/MDH, kakor tudi vsi laboratorijski poizkusi tiskanja tkanine (prototipi), so bili izvedeni v skladu z obstoječimi tehnološkimi procesi in proizvodnjimi postopki, da bi omogočili njihovo izvedljivost in hiter preiskus validiranja na pilotnem ali industrijskem nivoju ter ugotavljanje tržnega potenciala. Pridobljena in publicirana znanja bodo uporabna tudi na drugih področjih razvoja obnovljivih/reciklirajočih materialov izdelkov in tehnoloških sektorjih, kot npr. v transportu, gradbeništvu, elektroniki, elektrotehniki, filtraciji, lesni, embalažni in papirni industriji.

CILJI doseženi v DS4 v skladu z N7 (Pripraviti osnovni načrt za nadaljnjo izkoriščanje najbolj obetavnih produktov in tehnologij) in N8 (Razširjanje ne-zaščitenih rezultatov). Nadaljnje izkoriščanje je vezano na možnost testiranja na višjem TRL, širjenje rezultatov pa na tehnologijo tiskanja podobnih in drugih obnovljivih nanomaterialov v okviru novih projektnih prijav, kar bi omogočila industrijsko proizvodnjo in/ali razvoj novih produktov. Interno ne-zaščiteni rezultati so javno objavljeni in predstavljeni na konferencah in spletnih portalih.

Določeni cilji, odvisno od dobljenih rezultatov, so bili delno izvedeni, in sicer:

Doseganje CILJEV v DP1 v skladu s N1 in N2:

Pripravo Mg hidroksidnih delcev nismo optimirali zaradi uspešno izdelanih in testiranih ATH in MTH ND. Pri tem postopki izdelave ATH/MTH ND ob prisotnosti nanofibrilirane ali nanokristalinične celuloze, niso dali boljše dispergiraniosti delcev niti tvorili kristalinično strukturo z višjo temperaturno stabilnostjo, kot smo predvidevali, zato jih nismo uporabili v nadaljevanju, temveč smo jih direktno dispergirali z željeno NC (tj MFC v primeru izdelave in testiranja filmov, in pCNF v primeru funkcionalizacije tkanine) s postopkom mešanja. Zaradi agregiranja amino-funkcionalizirane CNF v vodnem mediju in problemom z mašenjem šablone pri tiskanju, le te prav tako nismo uporabili v nadaljnjih postopkih obdelave tkanine.

Doseganje CILJEV v DS2 v skladu z N3, N4 in N5:

D2.1/N3 Za doseganje dobre, kontinuirne in ponovljive odtisljivosti visoko viskozne suspenzije CNF/MFC (tj. enakomernost nanosa z dobrim oprijemom na površino tkanine ter homogeno razporejenimi odtisi) so poleg površinskih lastnosti CNF/MFC (hidrofilnost, interakcije s površino tkanine), parametrov tiskanja (hitrost in pritisk rakla) in šablone (velikost in porazdelitev por, višina), izredno pomembne tudi dovolj visoka začetna viskoznost (20-100 dPas), dobro zadrževanje vode in sposobnost tečenje s povrnitvijo strukture v prvotno stanje po deformaciji, kar omogoči njihov gladek prenos skozi sito šablone brez mašitve por ter ponovljivost nanosa v kontinuirnem industrijskem procesu. V takšnem procesu je tiskarska suspenzija namreč izpostavljena kompleksnim strižnim in rotacijskim obremenitvam s širokim razponom strižnih hitrosti in napetosti, ki segajo do 1000 s^{-1} (pri rotacijski) oz. do 100 % (pri oscilacijski obremenitvi), ki smo jih preučili z različnimi reološkimi parametri za visoko koncentrirano (1.5 wt%) suspenzijo MFC (značilne po visoko aglomeriranih fibrilih z relativno nizko sposobnostjo zadrževanja vode), pripravljene brez in z dodatkom različnega masnega deleža (5-10-20 % glede na MFC) vodotopnih polimerov (hidroksilne/HEC in karboksimetil/CMC celuloze različnih molekulskih mas/MW in stopnje substitucije/SD) z izvajanjem enakomernega strižnega rotacijskega (viskoznost glede na strižno hitrost) in oscilatornega (viskoelastičnega) toka v amplitudnih oz. frekvenčnih testih (**COBISS.SI-ID 116826627**). Z določanjem strižnega modula lahko ovrednotimo deaglomeracijo fibrilov in njihovo orientacijo med strižno obremenitvijo, medtem, ko mejo tečenja opredelimo enakomernost nanosa kot tudi stabilnost po nanosu. V ta namen smo najprej z različnimi reološkimi parametri, kot so ničelna strižna viskoznost (η_0), točka tečenja (τ_y), močnostni parametri (K, N), točka pretoka ($G'=G''$) in kot faznega premika ($\tan\delta=G''/G'$) sistematsko ovrednotili obnašanje različno pripravljenih suspenzij MFC. Poleg tega smo ocenili lastnosti zadrževanja vode in površinske napetosti takšnih suspenzij. Izkazalo se je, da so vodotopni polimeri izboljšali togost pretoka in sposobnost zadrževanja vode visoko razvejanih (flokuliranih), polidisperznih in nehomogeno suspendiranih fibrilov, s čimer so spremenili in nadzorali tudi njihovo reološko obnašanje. / Suspenzija čistega MFC je pokazala visoko

viskoznost pri nižji strižni napetosti in enakomerno tečenje pri višjih z dvema območjema deflokulacije fibrilov ter njihovo orientacijo/poravnavo v smeri obremenitve. Takšno obnašanje se je bistveno zmanjšano z dodatkom HEC z visoko MW ali skoraj popolnoma odpravilo s CMC srednje MW ali višje DS, kar je dalo suspenzije z višjo in bolj stabilno viskoznostjo pri naraščajočih strižnih obremenitvah ter bolj linearno zmanjševanje le te z ireverzibilnim obnašanjem po odstranitvi strižne obremenitve pri višjih strižnih napetostih. Prisotne karboksilne skupine na CMC so zmanjšale interakcije med fibrili in posledično njihovo agregiranje ob istočasnem povečanju trdnosti gelaste strukture suspenzije MFC, kar je zaradi večje sposobnosti zadrževanja vode in površinskih napetosti izboljšalo njeno pretočnost in viskoelastičnost, kakor tudi okrevanje po deformaciji.

Tiskanje AMH ND ni bilo uspešno zaradi ne-vodnega medija in bi zahetvalo dodatne raziskave.

D2.2/N4 (Opredeliti tehnologijo za **izdelavo viskozne preje** s integriranjem ATH/AMP delcev v vlakninsko kopreno med suhim predenjem, za izboljšanje njene trdnost in toplotne odpornosti) / Zaradi nedoseganja količinsko zadostnega in stabilnega (integriranega) nanosa ATH/AMH ND na viskozno kopreno s pršenjem (v skladu z industrijsko-relevantnim postopkom), in njihovega izločanja med pred-predenjem na laboratorijskem prstančnem pred-predilniku (M350 / D45 (Mesdan Spa), končno izpredanje v prejo ni bilo izvedljivo. Alternativno integriranje fosforizirane CNF (z ali brez dodanih delcev) prav tako ni bilo uspešno, zaradi lepljenja viskoznih vlaken (prisotnost visoko hidrofilne CNF z nizke suhe vsebnosti) in trganja koprene med postopkom pred-predjenja. Uspešno smo lahko integrirali izključno amino-funkcionalizirano CNF (aCNF) (zaradi dobrega suspendiranja v hitro-hlapnem acetonu in posledično homogene razpršenosti na kopreni z uporabo majhnega/o.4 mm premera šob pršilke), ki pa zaradi nizkega deleža nanosa ni imela vpliva na izboljšanje toplotne stabilnosti, smo pa dosegli učinkovito in pralno-obstojno protimikrobno zaščito (do 4.0 log redukcije in 25–45 % baktericidnosti) tako izdelane preje; to raziskavo smo sicer izvedli in publicirli v okviru drugega projekta (OP20.00365; [COBISS.SI-ID 65181187](#)), vendar prav tako v sodelovanju s PREDILNICA Litija d.o.o..

D2.3+2.4/N5 V ekspandirajočo **polimerno folijo integriranja ATH/AMH ND** nismo preučili, kot načrtovano v projektu, ker smo precej uspešno nanесли ekspandirajoče ND pripravljene v obliki paste.

3. Najpomembnejši dosežki projektne skupine na raziskovalnem področju

1.01 Znanstveni članki

Addition of Al(OH)₃ versus AlO(OH) nanoparticles on the optical, thermo-mechanical and heat/oxygen transmission properties of microfibrillated cellulose films, [Kolar, Tjaša; Mušič, Branka; Cerc Korošec, Romana; Kokol, Vanja](#), **2021**, [COBISS.SI-ID: 73050371](#), <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-04129-6>

Influence of hydroxyethyl and carboxymethyl celluloses on the rheology, water retention and surface tension of water-suspended microfibrillated cellulose. [KOKOL, Vanja](#). *Cellulose*. Published: 13 July 2022, [19] str. DOI: [10.1007/s10570-022-04737-w](https://doi.org/10.1007/s10570-022-04737-w). [[COBISS.SI-ID 116826627](#)]

Screen-printing of microfibrillated cellulose for an improved moisture management, strength and abrasion resistant properties of flame-resistant fabrics, [Kokol, Vanja; Vivod, Vera; Peršin, Zdenka; Kamppuri, Taina; Dobnik-Dubrovski, Polona](#), **2021**, *Cellulose*, Vol. 28, str. 6663-6678, [COBISS.SI-ID: 63900675](#), <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-021-03915-6>

Synergistic effect of screen-printed single-walled carbon nanotubes and phosphorylated cellulose nanofibrils on thermophysiological comfort, thermal/UV resistance, mechanical and electroconductive properties of flame-retardant fabric, [Kolar, Tjaša; Kokol, Vanja](#), **2021**, *Materials*, Vol. 14, iss. 23 (7238), str. 1-23, [COBISS.SI-ID: 87321091](#), <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/23/7238>

Synergistic effect of screen-printed Al(OH)₃ nanoparticles and phosphorylated cellulose nanofibrils on the thermophysiological comfort and high-intensive heat protection properties of flame-retardant fabric, Kolar, Tjaša; Geršak, Jelka; Knez, Nataša; Kokol, Vanja, 2022, COBISS.SI-ID: [103067139](#),

<https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/15280837221082323>

Antimicrobial properties of viscose yarns ring-spun with integrated amino-functionalized nanocellulose. KOKOL, Vanja, VIVOD, Vera, PERŠIN, Zdenka, ČOLIĆ, Miodrag, KOLAR, Matjaž, *Cellulose*. 2021, vol. 28, str. 6545-6565. DOI: [10.1007/s10570-021-03946-z](#). [COBISS.SI-ID [65181187](#)] (indirektno)

4. Najpomembnejši dosežki projektne skupine na področju gospodarstva, družbenih in kulturnih dejavnosti

1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

Screen-printing of micro/nano-fibrillated cellulose for an improved moisture management and abrasion resistant properties of flame-resistant (FR) fabric, Kokol, Vanja, 2022, Vir: International Conference on Cellulose Fibres 2022. - 1 str., COBISS.SI-

ID: [99693571](#), <https://cellulose-fibres.eu/poster-session/>, <https://cellulose-fibres.eu/>

Screen-printing of microfibrillated cellulose for an improved moisture management, strength and abrasion resistant properties of flame-resistant fabric, Kokol, Vanja; Vivod, Vera; Dobnik-Dubrovski, Polona, 2021, Vir: Book of abstracts. Book of abstracts [Elektronski vir] : ICNF 2021 : 5th International Conference on Natural Fibers, Materials of the future, 17. 18. 19 May 2021, Online, Portugal- Str. 25-27, COBISS.SI-ID: [64056067](#)

1.13 Objavljeni povzetek strokovnega prispevka na konferenci

Screen-printing of mineral nanoparticles and phosphorylated nanocellulose for an improved thermal and moisture management properties of flame-retardant textile. KOLAR, Tjaša, KOKOL, Vanja. V: *Unfolding the future : book of abstracts*. 20th World Textile Conference AUTEX 2021, 5 - 9 September 2021, Guimarães, Portugal, online. Guimarães: University of Minho, 2C2T - Centre of Textile Science and Technology, 2021. Str. 72-73. ISBN 978-989-54808-6-

9. <https://drive.google.com/file/d/1jajm97EiNZa-46NKKjY09ooCTVd57XzC/view>.

[COBISS.SI-ID [76829955](#)]

Synergistic effect of screen-printed Al(OH)₃/SWCNT nanoparticles and phosphorylated-CNF on thermal and thermophysiological comfort properties of FR-fabric, Kolar,

Tjaša; Kokol, Vanja, 2021, Vir: Book of abstracts. Book of abstracts [Elektronski vir] : the 7th International Symposium Technical Textiles - Present and Future : Iași, Romania : online on November 12th, 2021, - Str. 37, COBISS.SI-ID: [88108547](#)

Screen-printing of mineral nanoparticles and phosphorylated nanocellulose for an improved thermal and moisture management properties of flame-retardant textile, Kolar, Tjaša; Kokol, Vanja, 2021, Vir: Association of Universities for Textiles. World Textile Conference (20 ; 2021 ; Guimarães (Portugal), online, Str. 72-73, COBISS.SI-ID: [76829955](#), <https://drive.google.com/file/d/1jajm97EiNZa-46NKKjY09ooCTVd57XzC/view>

1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

Thermophysiological, UV resistance, mechanical and electroconductive properties of FR textile, screen-printed with SWCNT and PCNF based printing pastes 2020, Vir: COST Action CA15107 MultiComp, Multi-functional Nano-Carbon Composite Materials Network. - Str. 23, COBISS.SI-ID: [30605827](#), & presentation at the ICASS, International conference on applied surface science, Palma, Mallorca, Spain, 25-28 April 2022. KOKOL, Vanja, KOLAR, Tjaša. [COBISS.SI-ID [108024579](#)]

1.12 Objavljeni povzetek znanstvenega prispevka na konferenci

KOLAR, Tjaša, MUŠIČ, Branka, KOKOL, Vanja. Structural, thermal, optical and mechanical properties of **nanocellulose / ATH hybrid films**. V: KARLOVITS, Igor (ur.). *Proceedings of the 1st International Conference on Circular Packaging, Ljubljana, 26th and 27th September 2019*. Ljubljana: Pulp and Paper Institute; Slovenj Gradec: Faculty of Polymer Technology, 2019. Str. 37-39.
DOI: [10.5281/zenodo.3416458](https://doi.org/10.5281/zenodo.3416458). [COBISS.SI-ID [22715414](https://www.cobiss.si/id/22715414)]

2.08 Doktorska disertacija

Tjaša KOLAR, oktober 2022. Vpliv tiskanja nanomaterialov na toplotno-ognjevarne in termofiziološke lastnosti tkanine. Study of nanomaterial printing on heat/fire-resistant and thermophysiological textile properties
Sklep UM-FS (št. S3001666) o imenovanju komisije za oceno predhodne ocene doktorske disertacije, zagovor predviden v oktobru 2022.

Editorial board member

<https://www.mdpi.com/journal/textiles/editors>

Textiles, MDPI *Textiles*, an international, **peer-reviewed**, open access journal on textile science and engineering published quarterly online by MDPI (Basel, Switzerland)

5. Drugi pomembni rezultati projektne skupine

V letu 2019 je bila s strani podjetja TEKSTINA d.o.o. na strokovnem sejmu tehničnega tekstila in netkanih tekstilij v Frankfurtu, kjer se predstavljajo vodilne svetovne blagovne znamke na navedenem področju, panelno predstavljena učinkovitost uporabe nanoceluloze v plemenitenju ognjevarno-zaščitnih tekstilij, kot rezultat primarnih izsledkov raziskovalnih aktivnosti pridobljenih v okviru sodelovanja znotraj EU projekta NanoTexSurf (<http://www.nanotextsurf.eu/>, 2017-20) in nadaljevanje tega (ARRS L2-9249, 2018-21).
<https://techtexil.messefrankfurt.com/frankfurt/en/exhibitor-search/detail.html/tekstina-doo.html>

6. Pomen raziskovalnih rezultatov projektne skupine

Pomen za razvoj znanosti

S številnimi dobro opredeljenimi in strukturiranimi znanstvenimi eksperimenti smo doprinesli k razumevanju bazičnih strukturnih, fizikalno-kemijskih in toplotno-zaščitnih lastnosti novo sintetiziranih, cenениh in ekološko prijaznih nanodelcev aluminijevega hidroksida in njihovega sinergističnega delovanja s fosforiziranimi celuloznimi nanofibrili (pCNF). Prav tako smo prispevali k novim inženirskim znanjem na področju njihovega strukturiranja na površini tekstilnega substrata, kjer smo z uporabo klasičnega šablonskega tiskanja, variranjem pogojev tiskanja in perforacije šablone, načinom nanosa (na isti ali drugi strani od hidrofobnega poliakrilatnega nanosa) in strukturo tekstilnega substrata - odvisno od vrste uporabljenih nanomaterialov - pokazali njihovo uporabnost za doseg različnih visoko-specifičnih ali kompleksnih funkcionalnih lastnosti (od izboljšanja termofiziološkega udobja, mehanskih lastnosti in toplotne stabilnosti, do zmanjšanja toplotne prevodnosti, izboljšanja pasivne ali aktivne ognjevarne zaščite, ter doseganja UV zaščite in elektro prevodnosti), in s tem nedvomno doprinesli k inovativnim rešitvam v izdelavi naprednih tehničnih tekstilij z možnostjo prenosa v industrijsko okolje. V tem segmentu, so bili izvedeni pionirski koraki na področju uporabe celuloznih nano/mikrofibrilov v šablonskem tiskanju in plemenitenju tekstilnih substratov, kar bo pričakovano spodbudilo tudi druge raziskovalne skupine k nadgradnji tovrstnih raziskav v drugih segmentih aplikacije, predvsem v izdelavi organskih specifično funkcionalnih/zaščitnih, pametnih in električno prevodnih materialov uporabnih v nosljivi elektroniki. Prav tako smo prispevali nova znanja in veščine na področju izdelave

prstančno-predene vlakninskih prej z integrirano funkcionalno CNF. Nenazadnje, smo z impregnacijo intumescentno-aktivnih delcev na površino tekstilije predstavili pasivno toplotno in ognjevarno zaščito, brez izrazitega poslabšanja zračnost in termofizioloških lastnosti tkanine, alternativo laminiranju polimerne folije.

Z objavami rezultatov raziskav v mednarodnih znanstvenih revijah z visokim faktorjem vpliva, smo povečali prepoznavnost slovenske znanosti na področju nanotehnologije (izdelave hidroksidnih nanodelcev), uporabe nanomaterialov iz obnovljivih virov (nanominerali, nanoceluloza), tekstilne kemije (površinska funkcionalizacija), tekstilnih tehnologij (tiskanje, plemenitenje, impregnacija, suho predenje), izdelavi materialov za embaliranje in osebno zaščito, in s tem izkazali kompetenčnost v prilagajanju potrebam raziskav v skladu z novimi smernicami EU glede zelenega in krožnega gospodarstva ter snovne in energetske učinkovitosti izdelave novih izdelkov. Generirano znanje smo širili tako med slovensko kot tudi tujo strokovno javnostjo z udeležbo na številnih domačih in mednarodnih konferencah in poslovnih srečanjih.

Čeprav pilotna izdelava takšnih izdelkov predstavlja velik izziv, bodo rezultati projekta nedvomno pomembno prispevali tudi k nadaljnjemu tehnološkemu razvoju izdelave tekstilnih materialov iz reciklirajočih in obnovljivih virov, kot tudi celuloznih in polimernih izdelkov (predvsem toplotno-stabilnejših in ognjevarno-zaščitnih premazov, filmov in kompozitov), zaradi česar je pričakovati doprinos tako v Evropski kot tudi širši svetovni raziskovalno-razvojni skupnosti.

Pomen za razvoj Slovenije

Rezultati znanstvenega raziskovanja različno nanostrukturiranih delcev iz aluminijevega hidroksida in njihovih hibridov s celuloznimi nanofibrilov (t.j. z njihovo sintetizo in-situ ali fizikalno integriracijo ex-situ) ter integracijo v tankoslojni film, so pokazali dobro toplotno stabilnost, učinkovito odvajanje toplote, nizko prepustnost kisika in hidrofobno površino, lastnosti za potencialno uporabo v izdelavi fleksibilne optoelektronike ali ekološko neškodljivi in termoobčutljivi ovojni papirni in kartonski embalaži, visoko razvojnih panožnih področjih v katerih so Slovenska podjetja med vodilnimi izvozniki.

Rezultati raziskovanja nanostrukturiranja teh nanomaterialov (kakor tudi intumescentno-delujočih) na površini ognjevarno-zaščitne tkanine s tehniko šablonskega tiskanja, so dokazali, da je z njimi mogoče ne le izboljšati termofiziološko udobje med izpostavitvijo visokointenzivni toploti pri nošenju, temveč tudi pretržno in natezno trdnost, toplotno stabilnost in prepustnost, in obstojnost na drgnenje, brez izrazitega poslabšanja vodoodbojnosti in zračnost. Tovrstni postopki obdelave nudijo možnost razširitve uporabe v apretiranju drugih tekstilnih izdelkov, ki zahtevajo vodoodbojnost na eni strani in lastnost vpojnosti vode na drugi, zlasti teh uporabnih v medicinskem in higienskem segmentu. Poleg tega se ponuja potencial tudi v razvoju naprednih funkcionalnih in pametnih tekstilij, uporabnih v novih visokotehnoloških aplikacijah, kot je inteligentna in nosljiva elektronika, kjer sta toplotna stabilnost in prenos toplote zelo pomembna; nekatere od navedenih smo se že lotili v novih prijavah projektov, druge pa načrtujemo v prihodnosti, kar bo dodatno izboljšalo znanstveno odličnost sodelujočih skupin.

Postopka integriranja tovrstnih toplotno-ognjevarnih nanomaterialov v viskozno prejo med suhim-postopkom predenja sicer nismo uspeli izvesti, smo pa uspešno integrirali specifično funkcionalizirano nanocelulozo in potrdili človeku-prijazno, učinkovito in pralno-obstojno protimikrobno zaščito.

Rezultati tega projekta torej ponujajo tekstilnim podjetjem energetsko in ekološko učinkovitejše rešitve, ki bodo odprle možnost za uporabo cenejših surovin (t.j. manj finih vlaken, preje slabše trdnosti) in razvoj še lažjih tekstilij s toplotno, ognjevarno ali protimikrobno zaščito v skladu s smernicami EU glede snovne in energetske učinkovitosti. Prav tako bo dalo možnost za razvoj novih okolju prijaznejših in človeku varnejših izdelkov v tehničnem segmentu in opremi za osebno zaščito z višjo dodano vrednostjo, z enakimi ali celo boljšimi lastnostmi udobja in zaščite, v skladu z vedno bolj strogimi okoljskimi in varnostnimi standardi in predpisi, in smernicami glede zelenega in krožnega gospodarstva. Možnost mehanskega

in kemičnega recikliranja ter energetska predelava tekstilij obdelanih s takšnimi materiali iz post-potrošniške uporabe predstavlja dodatno prednost.

Morebitna maloserijska proizvodnja katerega od razvitih procesov bi izboljšala prepoznavnost slovenskih tekstilnih (in podpornih) podjetij med kupci, predvsem tistimi, za katere predstavlja le ta strateško pomembno tehnologijo oz. prednost pred svetovno konkurenco, in s tem posledično nove distribucijske kanale, ki bi prispevali k gospodarski rasti in povečevanju dodane vrednosti na zaposlenega.

Univerza v Mariboru je se tem projektom utrdila in razširila kompetence pri zagotavljanju potreb industrije k novim aplikacijam, ki lahko pričakovano rezultirajo k višjim standardom in promociji, ne samo v okviru nacionalnih akademskih in tehnoloških skupnosti, temveč tudi mednarodno z vidika rezultirajočih publikacij v mednarodnih znanstvenih revijah, in promocije razvitih inovacij na mednarodnih strokovnih sejmih.

7. Naslov spletne strani projekta

<https://www.labvanja.eu/project/arrs-l2-9249/>

https://www.fs.um.si/index.php?id=1135&no_cache=1