

Marijana Lakić¹, Aljoša Košak^{1,2}, Andreja Gutmaher^{1,2} in Aleksandra Lobnik^{1,2}

¹ Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor

² IOS, d.o.o., Inštitut za okoljevarstvo in senzorje, Beloruska 7, 2000 Maribor

Nanomateriali za uporabo v funkcionalnih tekstilijah

Nanomaterials for Functional Textiles

Pregledni znanstveni članek/*Scientific Review*

Received/*Prispelo* 01-2014 • Accepted/*Sprejeto* 04-2014

Izvleček

Napredni funkcionalni nanomateriali so z razvojem nanotehnologije postali bistven sestavni del industrijskih materialov in s tem osnova gospodarskih dejavnosti, kjer sta zahtevani inovativnost in visoka dodana vrednost proizvodov. Razvoj visokofunkcionalnih nanomaterialov je močan vir potencialnih inovacij in napredka, posebno v tekstilni industriji, ki le tako lahko ohrani primat v Zahodni Evropi in svetu. Tako je razvoj funkcionalnih tekstilij z vgrajenimi naprednimi visokofunkcionalnimi nanomateriali pomembna tržna niša z veliko vgrajenega znanja in uporabo sodobnih tehnologij. Vgradnja visokofunkcionalnih nanomaterialov v tekstilne izdelke in oblačila daje tekstilijam nove želene specifične funkcionalne lastnosti, ki lahko povečajo udobnost in kakovost življenja, varnost in omogočijo lažji nadzor zdravja. Čeprav napredni visokofunkcionalni nanomateriali dajejo tekstilnim izdelkom nove funkcije, se morajo pri tem ohraniti vse bistvene lastnosti tekstilije, kot so nosljivost, upogibljivost, mehkost, elastičnost, lahkost, pralnost itd. Danes se v tekstilni industriji uporabljajo predvsem visokofunkcionalni anorganski in polimerni nanodelci, nanonanostrukturni materiali, nanokompoziti in nanovlakna za doseganje funkcionalnih lastnosti, kot so antistatične, protimikrobne, samočistilne in ojačitvene. V tem prispevku bomo podrobneje predstavili nanomaterialne, ki se najpogosteje uporabljajo za razvoj funkcionalnih tekstilij s poudarkom na hidrofobnih, superhidrofobnih in hidrofilnih lastnostih tekstilij z izboljšanimi možnostmi obarvanja ter s povečano odpornostjo na bledenje barv, UV zaščitnih in ognjevarnih tekstilij.

Ključne besede: nanomateriali, hidrofobne tekstilije, hidrofilne tekstilije, UV zaščitne tekstilije, ognjevarne tekstilije, superhidrofobnost

Abstract

In the last decade, the advancement of nanotechnology and its application in several areas has been encouraging the global competition, and many industries need innovative solutions in order to provide better performance and enhanced value to their products. The development of high-functional nanomaterials represents a powerful source of potential innovation and progress in the European textile industry, which can only compete with the rest of the world with the products with added value. The development of functional and smart textiles with built-in advanced high-functional nanomaterials presents an important market niche with a high amount of built-in knowledge and use of modern technologies. The use of high-functional nanomaterials in textiles gives the new desired specific functional properties that can enhance the comfort and quality of life, safety, and can ease the control of health. Despite the fact that advanced high-functional nano-textile products give new functions, they shall keep all the essential features of textiles, such as wearability, flexibility, softness, elasticity, lightness, washability etc. Today, the textile industry mainly uses high-functional inorganic and polymeric nanoparticles, nanostructured materials, nanocomposites and nanofibres to achieve the functional properties such as antistatic, antimicrobial, self-cleaning, reinforcement etc. In this paper, we present in detail the nanomaterials that are most commonly used for the development of functional textiles with the emphasis on hydrophobic and hydrophilic properties, textiles with improved colouring and with increased resistance to colour fading, textiles used for UV-protection and fire-resistant textiles.

Keywords: nanomaterials, hydrophobic textiles, hydrophilic textiles, UV-protective textiles, flame retardant textiles, superhydrophobicity

Korespondenčna avtorica/*Corresponding author:*

prof. dr. Aleksandra Lobnik

Telefon: +386 2 220 79 12

E-pošta: lobnikaleksandra@gmail.com

Tekstilec, 2014, letn. 57(2), str. 139–152

DOI: 10.14502/Tekstilec2014.57.139–152

1 Uvod

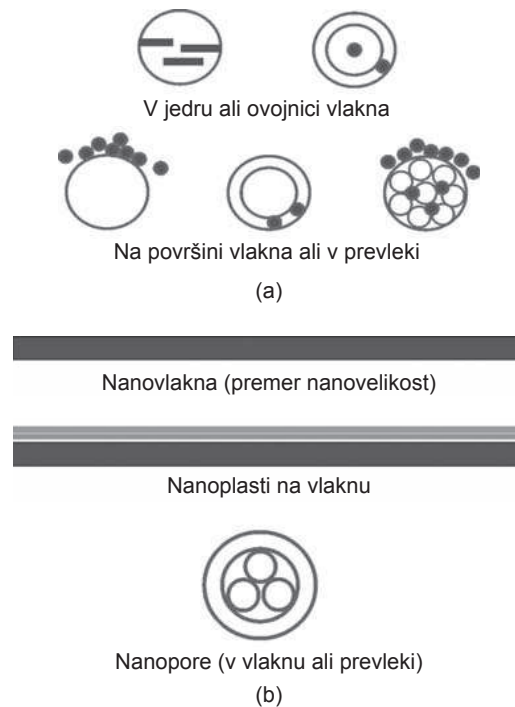
Tekstilna industrija je ena najpomembnejših panog potrošniških dobrin po vsem svetu. Tekstilna mala in srednje velika podjetja večinoma proizvajajo tekstil za različne namene, kot so oblačila, tekstil za gospodinjstvo (npr. pregrinjala za postelje in namizna pregrinjala, kuhinjske in čistilne krpe, zavese, tkanine za pohištvo, tekstilne talne obloge, ipd.) in tehnični tekstilni izdelki (npr. zaščitne obleke, sedežne prevleke za vozila, ponjave, tkanine za pnevmatike, filtrirni materiali ipd).

V zadnjem času se tekstilna industrija usmerja na področje nanotehnološke predelave tekstila z vnosom novih funkcionalnosti v tekstilne materiale za ustvarjanje visoke dodane vrednosti, ki lahko močno preseže osnovno uporabo tekstilij in industriji zagotovi konkurenčno prednost [1]. Tako je z razvojem nanotehnologije in nanomaterialov nastala nova tržna niša za proizvodnjo tekstilij s posebnimi lastnostmi, ki obetajo ekonomske in ekološke prednosti ter vodijo k izboljšanju sedanjega stanja tekstilne industrije po svetu. Nanotehnološka proizvodnja in obdelava tekstilij tako dobivata čedalje večji pomen, kar se odraža v rastoči tržni ponudbi funkcionalnih tekstilij, predvsem tekstilij za UV-zaščito, protimikrobno zaščito, vodoodpornih tekstilij, samočistilnih in ognjevarnih tekstilij.

Nanomateriali, ki se ali se bodo kmalu uporabljali v proizvodnji funkcionalnih tekstilij, so sferični nanodelci srebra in silicijevega dioksida, ki so lahko nanovelikosti (njihov premer je manjši od 100 nm) [2, 3] ali submikronskih velikosti (do 300 nm) [4], sferični nanodelci titanijevega dioksida, pri katerem se kristalna oblika rutil uporablja za blokiranje UV-žarkov, medtem ko ima anatazna oblika boljše fotokatalitične lastnosti [5, 6], cinkov oksid, ki se v tekstilne namene lahko uporablja v obliki nanopalčk s povprečnim premerom 50 nm ter s povprečno dolžino 300 nm [7, 8], v obliki sferičnih nanodelcev s povprečnim premerom 10 nm ali 20 nm [9] ali v obliki nanožičk [10], aluminijevi(hidr)oksidi v obliki prahu velikosti od 50 do 300 nm [11], nanogлина (montmorilonit), ki se na tekstilije nanaša v obliki nanoplasti s povprečno debelino 100 nm [12], ogljikove nanocevice, ki se dodajo polimernim raztopinam ter se izpredajo v obliki vlaken [13], in sferični nanodelci aktivnega oglja s povprečnim premerom 8 nm [14]. Baker, zlato, železovi hidroksidi, polipirrol in polianilini so drugotnega pomena [15].

Načrtovano funkcionalnost tekstilij je mogoče doseči na dva načina: (i) z vgradnjo sintetičnih nanomaterialov ali (ii) nanostrukturiranjem (slika 1).

Pri uporabi nanomaterialov v proizvodnih postopkih in postopkih oplemenitenja so nanomateriali bodisi vključeni v prostornino vlakna ali kot premaz na tekstilu (slika 1a) [16]. Tekstil, sestavljen iz nanostruktur, so lahko vlakna s premerom v nanometrskem velikostnem razredu ali vlakna z nanoporoznimi premazi (slika 1b).



Slika 1: a) načini vgradnje nanomaterialov v tekstil, b) nanostrukturni tekstilni materiali [17]

V našem prejšnjem prispevku [18] smo obravnavali funkcionalne nanotekstilije s specifičnimi lastnostmi, kot so antistatične, protimikrobne, samočistilne in ojačene tekstilije. V tem prispevku pa bomo nekoliko podrobneje predstavili uporabo nekaterih najpogostejših nanomaterialov z lastnostmi, primernimi za razvoj hidrofobnih, superhidrofobnih, hidrofilnih, UV zaščitnih in ognjevarnih tekstilij.

2 Funkcionalne tekstilije

2.1 Hidrofobne in superhidrofobne tekstilije

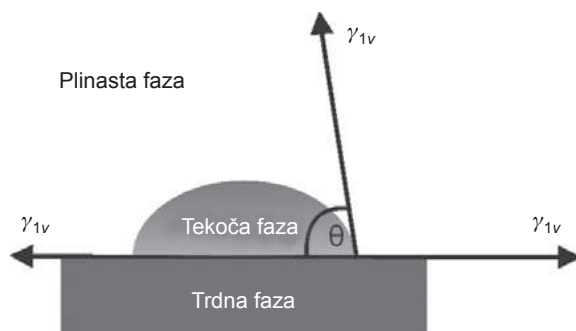
Beseda »hidrofilno« izhaja iz grških besed »hydros« (voda) in »philos« (ljubiti) in opisuje težnjo do

vode, omočljivost. Nasprotje temu označujemo kot »hidrofobnost«. Za hidrofoben karakter je pomemben velik kontaktni kot med površino substrata in testnimi kapljicami tekočine.

Kontaktni kot kapljice tekočine na površini označujemo kot kot, ki ga opisuje tangenta na površino kapljice tekočine v stični točki z ravnino stične površine (slika 2). Na kontaktni kot vplivajo lastnosti tekočine (polarnost), površine (kemijska polarnost, fizikalna tekstura) in okoliškega medija (olje, zrak). Vrednost kontaktnega kota za idealne gladke površine določa Youngova enačba (enačba 1):

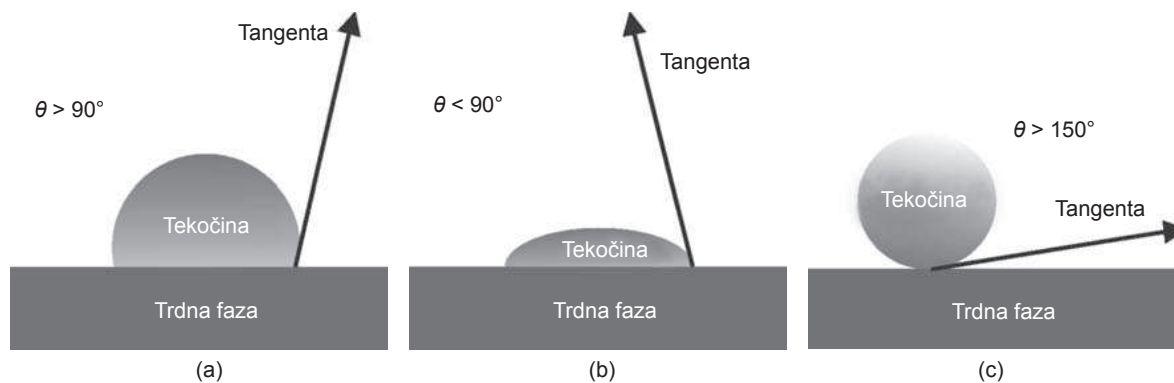
$$Y_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad (1)$$

kjer je γ površinska napetost in indeksi s , v in l se nanašajo na različne faze: s – trdno, v – plinasto in l – tekočo.



Slika 2: Kontaktni kot (θ) med tekočino in trdnim substratom

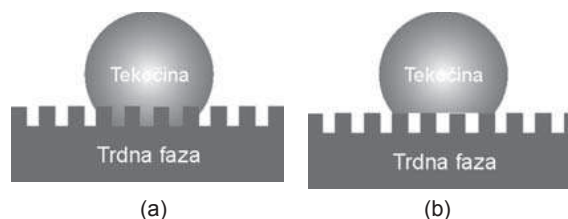
Površine s kontaktnim kotom, večjim od 90° , opredeljujemo kot hidrofobne in tiste s kontaktnim kotom, manjšim od 90° , kot hidrofilne (slika 3). Superhidrofobne pa so površine, pri katerih je kontaktni kot po navadi večji od 150° [19].



Slika 3: a) hidrofobna površina, b) hidrofilna površina, c) superhidrofobna površina

Čeprav je veliko površin na otip in na pogled gladkih, so splošno hrapave in lahko heterogene po kemijski sestavi; pravimo, da so površine neidealne, kar ima za posledico dvoje: i) spremembo vrednosti kontaktnega kota, in ii) meja med fazami zadane ob nepravilnosti, kar spremeni kontaktni kot [20–22].

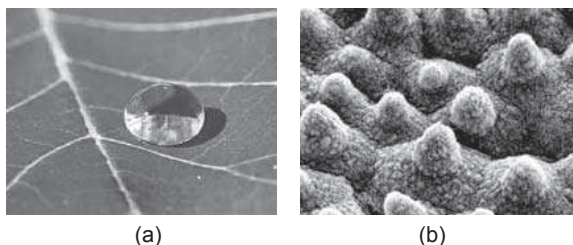
Obstaja več modelov za opisovanje superhidrofobnosti. Po Wenzlovem modelu [21] je vzrok superhidrofobnosti topografija površine materiala. Ta model podaja velikost kontaktnega kota, ko tekočina napolni razpoke v hrapavi površini (slika 4a). Parameter, s katerim opišemo površino, imenujemo hrapavost (r). Hrapavost površine izrazito poveča efektivno površino podlage in kontaktni kot od 90° do 110° , ima pa omejeno vrednost, saj v praksi ne moremo le s hrapavostjo doseči mejnega kota 180° . Odgovor na ta pojav sta ponudila Cassie in Bexter [23], ki sta ugotovila, da pri bolj hrapavih površinah, strukturah reda velikosti nekaj 100 nm, tekočina na hidrofobnih površinah ne zapolni vseh razpok, saj je površinska energija med površino in tekočino večja kot med površino in zrakom, zato zrak ostane ujet v razpokah in tekočina leži na površini, sestavljeni iz trdne snovi in zraka (slika 4b).



Slika 4: a) Wenzlov model, b) model po Cassie-Bexterju [21, 23]

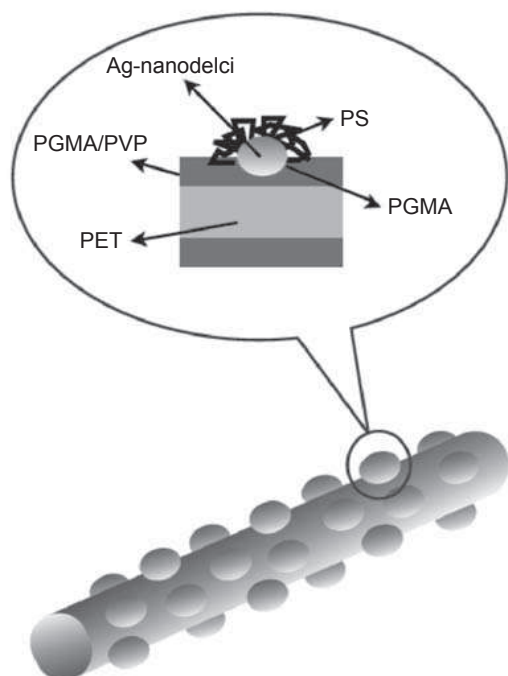
Hidrofoben značaj, kakršnega najdemo v naravi in kot je značilen za rastlino *Nelumbo nucifera* ali lotos (slika 5a), želijo danes raziskovalci prenesti tudi

na umetne materiale [10, 24, 25]. List lotosa ima površino sestavljeno iz drobnih, mikronskih papil (slika 5b), prekritih z epikutikularnim voskom, kar daje lotosovemu listu svojstveno hrapavost in hidrofoben značaj.



Slika 5: a) lotos (*Nelumbo nucifera*), b) mikroskopski posnetek površine lotosovega lista [26, 27]

Učinek lotosovega lista je razen za nekatere rastline značilen za različne druge površine, na katerih se nahajajo kapljice vode v stanju modela Cassie-Baxter [23]. Podobno površini lotosovega lista so tudi hidrofilne in hidrofozne površine tekstilnih materialov določene s hrapavostjo površine in kemijsko sestavo. Da se doseže superhidrofoben značaj na površini tekstilnih materialov, je po navadi vsaka sprememba kemijske sestave površine materiala vedno trdno povezana tudi s težnjo po doseganju ali izboljšanju hrapavosti površine.



Slika 6: Shematska predstavitev učinka lotosovega lista z uporabo Ag-nanodelcev [24, 28]

Superhidrofozne lastnosti površine bombažnih tekstilij je na primer mogoče doseči z *in-situ* kristalizacijo srebrnih (Ag) nanodelcev na tekstilnem substratu. Ta pristop omogoča uniformno in stabilno porazdelitev nanodelcev na površini tekstilnega substrata [24, 28] (slika 6).

Prav tako je mogoče superhidrofozno bombažno tkanino pripraviti z nanokompozitnim premazom iz SiO_2 nanodelcev in vodoodbojnih sredstev na osnovi perfluoroakrilatov. Tako se zaradi kombinacije nanohrapavosti površine in sredstev za zniževanje površinske napetosti zmanjša količina ekološko spornih fluorospojin za 0,1 ut% [29]. Podoben učinek je mogoče doseči tudi z nanosi polimetilsil-seskvioksanov (PMSQ) različnih oblik, morfologij in velikosti na bombažnih vlaknih s pomočjo enostavne in cenovno ugodne fazne separacije, ki poteka v enem koraku pri sobni temperaturi [30]. Superhidrofozno površino bombaža je mogoče pripraviti na osnovi postopka sol-gel z uporabo nanodelcev SiO_2 in perfluorooktan kvaternega amonijevega silana (PFSC), pri čemer se dosežeta ustrezna nanohrapavost površine in znižanje površinske napetosti, kot je značilno za učinek lotosovega lista [2]. Nanohrapavost površine, ki jo določajo nanodelci SiO_2 , ni obstojna, če se SiO_2 ne veže na bombažno površino. V ta namen se SiO_2 lahko ustrezno funkcionalizira ali pa je del nanokompozitnega premaza, ki omogoča adhezijo na bombažno površino. Na primer, amino funkcionalizirani SiO_2 nanodelci na epoksi funkcionaliziranih bombažnih vlaknih kažejo izjemne superhidrofozne lastnosti ($\sim 170^\circ$). S funkcionalizacijo SiO_2 in površine bombažne tkanine se tako ustvari močna vez med vlakni in nanodelci. Tako proizvedena nanohrapavost površine bombažnih vlaken je zelo robustna in vzdržljiva [3].

Hidrofozne lastnosti bombaža lahko dosežemo tudi s pomočjo nanokompozitov na osnovi SiO_2 nanodelcev in gline [31], ki jih nanesemo s pomočjo potapljanja in metode »layer-by-layer«. Hidrofozne lastnosti so dosežene zahvaljujoč končni grobi topografiji nanosa. Za hidrofozni učinek se lahko uporabijo tudi nanosi sol-gel na osnovi SiO_2 nanodelcev [4] in ormosilov (organsko modificiranih alkoksasilanov) [32–35]. Nanosi sol-gel se nanesejo s pomočjo potapljanja na PES in aramidna vlakna [32]. S pomočjo epoksi-funkcionalizacije vlaken in impregnacije bombažnih tekstilij s funkcionaliziranimi nanodelci SiO_2 dobimo robustno

Preglednica 1: Obdelava tekstilnih materialov z nanomateriali, ki izboljšajo njihove hidrofobne lastnosti

Nanomaterial	Tekstilni material	Metoda izdelave	Integracija na tekstilni substrat
Nanodelci SiO ₂	Bombaž	Sol-gel proces [4]	Nanos SiO ₂
Nanopalčke ZnO/SiO ₂ s »core-shell« strukturo	PES	Hidrotermalni proces [7]	Nanos »core-shell« nanopalčk
Nanodelci srebra (Ag)	Bombaž	Sol-gel proces [24]	Nanos Ag
	Bombaž	Sol-gel proces [28]	Nanos Ag
Nanos polimetilsil-seskvioksan (PMSQ)	Bombaž	Fazna separacija [30]	Nanos PMSQ
Nanokompozit SiO ₂ /glina	Bombaž	Potapljanje in »layer-by-layer« metoda [31]	Nanokompozit
Nanonanos ormosilov	Poliester (PES), aramid	Potapljanje [32]	Nanos ormosila
Nanodelci SiO ₂	Ni specificirano	Termična obdelava [36]	Mikroreplika

superhidrofobno površino, ki je trajno odporna na pranje [3].

Nova metoda izdelave superhidrofobnih nanotekstilij je s pomočjo replikacije kože morskega psa [36]. Najprej se s pomočjo polidimetilsiloksana, ki vsebuje 25 wt.% brezvodne oblike SiO₂, izdelava mikroreplika realne kože morskega psa, nato se površina obdela z ognjem, kar vodi do nastanka SiO₂ nanodelcev.

Superhidrofobno površino poliestrne tkanine lahko dosežemo s pomočjo hidrotermalnega procesa pri 93 °C [7] z uporabo ZnO nanopalčk, oplašenih s SiO₂ nanodelci z metodo »layer-by-layer«. Tako dobimo poleg hidrofobne površine tudi UV odbojno površino. Enak učinek dosežemo s površinsko obdelavo, z uporabo kombinacije SiO₂ nanodelcev in ZnO nanopalčk, z naknadno površinsko obdelavo z n-dodeciltrimetoksisilanom (DTMS) [8]. Ena hitrih in cenovno dostopnih metod doseganja hidrofobnosti bombažnih tekstilij je uporaba aluminijevega prahu, ki vsebuje delce, velike 50 nm in 300 nm. Aluminijev prah je v etanolni mešanici modificiran z uporabo stearinske kisline ter na površino tekstilij nanosen z naprševanjem (t. i. spraying) [11]. Inovativen pristop k pripravi hidrofobnih bombažnih tekstilij je tudi nanos plasti nanoploščic, ki imajo vmesne plasti organskih UV-absorberjev, ki so med seboj sintetizirane s pomočjo elektrostatične tehnike »layer-by-layer«. Nanoploščice izboljšajo termično obstojnost UV-absorberjev, nanos nanoploščic pa poleg hidrofobnosti daje bombažnim tekstilijam tudi UV zaščitne lastnosti [37].

2.2 Hidrofilne tekstilije

Glede na strukturo vlaken so naravna vlakna po navadi hidrofilna, še zlasti tedaj, ko se iz njih odstranijo naravna olja, medtem ko so termoplastična vlakna po navadi hidrofobna, razen tedaj, ko so površinsko obdelana z različnimi površinsko aktivnimi snovmi ali omakali, da dobijo hidrofilne lastnosti. Te so v nekaterih primerih zelene. Na primer, za spodnje perilo mora imeti tkanina hidrofilne lastnosti, da lahko odstrani vlago s kože in pospeši izhlapevanje.

S pomočjo nanoinženirstva lahko proizvedemo hidrofobne površine tekstilij, prav tako pa lahko dosežemo tudi nasprotni učinek oz. proizvedemo hidrofilne površine, ki poleg sposobnosti vpijanja vlage izboljšajo tudi barvalne lastnosti tekstilij [38]. Pri barvanju tekstilij nam lahko nanotehnologija pomaga na naslednje načine:

1. nanozrnate pigmente lahko direktno uporabimo kot barvila [14];
 2. tekstilne površine lahko obdelamo z nanosi, ki izboljšajo njihovo hidrofilnost, ter s tem njihove barvalne sposobnosti [39–41];
 3. barvila lahko vključimo v nanose ter s tem izboljšamo odpornost barv na bleđenje in spiranje [42].
- Površinsko modificirane nanodelce aktivnega oglja lahko uporabimo kot barvila [14] pri barvanju bombažnih, akrilnih in poliamidnih vlaken. S površinsko modifikacijo hidrofobnih nanodelcev aktivnega oglja dosežemo hidrofilnost ter s tem izboljšamo njihovo vezavo na površino tekstilij. Barvalne sposobnosti tekstilij dosežemo tudi z nanonanosom, sintetiziranim s

Preglednica 2: Obdelava tekstilnega materiala z nanomateriali, ki izboljšajo njihove hidrofilne lastnosti, obstojnosti na bledenje in izpiranje barvila

Nanomaterial	Tekstilni material	Metoda izdelave	Integracija na tekstilni substrat
Nanodelci aktivnega oglja (CB)	Poliamid (PA), bombaž, akrilna vlakna	Barvanje končnih tekstilij s CB [14]	Nanos
Nanonanos	Poliester (PES)	Plazemska polimerizacija [39]	Nanos
Nanos z nanodelci SiO ₂ ter vgrajenimi barvili ali UV absorberji	Ni specificiran	Sol-gel proces [42]	Nanos SiO ₂
Nanodelci TiO ₂	Polipropilen (PE)	»Layer-by-layer« depozicija [43]	Nanos TiO ₂

pomočjo plazemske polimerizacije C₂H₂ v mešanici z amonijakom. Takšen nanonanos vsebuje tudi funkcionalne aminoskupine, ki jih nemoificirana površina poliestra drugače ne bi imela, in omogočajo barvanje s kislimi barvili. Nanotehnologijo s pridom izkoriščajo tudi za izboljšanje odpornosti barvil na bledenje in na izpiranje barvil [39]. Te lastnosti lahko dosežemo s pomočjo vgradnje barvil v anorganski nanosol (silikatni ali kovinsko-oksadni nanosi), ki se nato nanese na tekstilijo v obliki nanosa. Imobilizacija barvila v nanosol znatno zmanjša njegovo izpiranje [42]. Izjemno dobre barvalne obstojnosti se dosežejo z uporabo mešanice kovinsko oksidnih nanosolov (npr. aluminijevega ali titanijevega oksida v silikatnem oksidnem solu), ki so zmožni tvorbe kompleksov z anionskimi barvili. Če želimo izboljšati obstojnost barvil na bledenje, lahko nanose, ki vsebujejo barvila, optimiziramo z dodatkom anorganskih UV-absorberjev. Eden izmed načinov doseganja hidrofilnosti tekstilij je uporaba TiO₂ nanodelcev, ki povečajo absorpcijo vode na površini tekstilije zahvaljujoč svojim fotokatalitskim lastnostim. Pri fotokatalizi nastanejo v nanodelcih TiO₂ t. i. elektronske luknje, ki jih lahko zapolnijo vodne molekule [42]. Nanodelce TiO₂ v koloidni mešanici skupaj z butan-tetrakarboksilno kislino lahko z impregnacijo nanesemo na volnena in druga proteinska vlakna in jim s tem izboljšamo hidrofilne lastnosti ter zmanjšamo topnost v alkalnem mediju [43].

Hidrofilnost površine tekstilij lahko dosežemo tudi s pomočjo depozicije tankega TiO₂ filma s poli-dimetil-dialil-amonijevim kloridom (PDAC) na polietilenska vlakna z depozicijsko metodo »layer-by-layer« [44]. Poliestru lahko izboljšamo hidrofilnost s pomočjo nanokristalinične celuloze, nanesene na tekstilni

substrat s postopkom »rolling-drying-curing«. S takšno obdelavo poliestru izboljšamo mehanizem transporta vlage (moisture transport mechanism) [45].

2.3 UV-zaščitne tekstilije

UV sončni žarki, ki dosežejo zemljo, imajo različne negativne učinke tako na tekstilije kot na človeka. Povzročajo bledenje barv, pri dolgotrajnejši izpostavljenosti svetlobi pa povzročajo poškodbe vlaken, razbarvanja in kemične razgradnje. Dolge molekule vlaken se pod vplivom svetlobe začnejo cepiti, vlakna postanejo krhka in razpadejo. UV-žarki lahko pri človeku povzročijo različne bolezni, kot je npr. kožni rak, poškodujejo vid ter povzročijo opekline [46, 47]. Zato je treba tudi s tekstilijami povečati stopnjo UV-zaščite. [40, 41]. To je mogoče doseči z vgradnjo kovinskih nanodelcev, barvil, pigmentov ali z uporabo UV absorbirajočih nanosov na/v tekstilu [45]. Med zadnjimi se najpogosteje uporabljajo polprevodniški nanomateriali, kot so titanov dioksid (TiO₂), cinkov oksid (ZnO), aluminijev oksid (Al₂O₃), cerijev oksid (CeO₂), stroncijev titanat (SrTiO₃), volframov oksid (WO₃), železov oksid (Fe₂O₃), galijev nitrid (GaN), bizmutov sulfid (Bi₂S₃), kadmijev sulfid (CdS) in cinkov sulfid (ZnS) [5, 6, 48]. Zaradi značilne elektronske strukture se vpadna UV-svetloba na nanodelcih polprevodniškega materiala sipa in absorbira. Če je energija vpadne svetlobe ($\Delta E = h \cdot \nu$) večja ali enaka razliki energije valenčnega in prevodnega pasu (E_g), se svetloba absorbira (enačba 2):

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} > E_g \quad (2)$$

kjer je h Planckova konstanta, c hitrost svetlobe, ν frekvenca in λ valovna dolžina svetlobe.

Zaradi absorpcije ima sipana svetloba manjšo energijo in večjo valovno dolžino (λ), zato je sipanje neelastično. Sipana svetloba se sipa naprej na drugih delcih, ki jih zadene, vendar je to sipanje elastično, saj je energija te sipane svetlobe manjša od energije prepovedanega pasu in posledično ne pride do absorpcije [49].

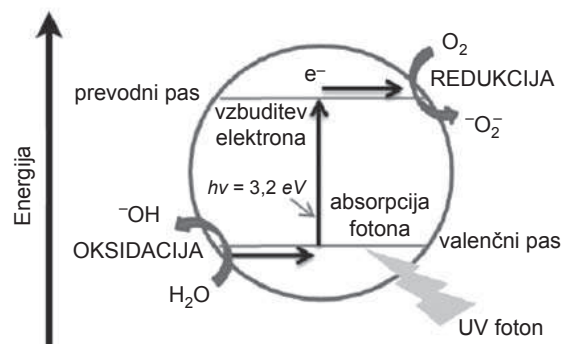
Znano je, da nanokristalinični TiO_2 absorbira svetlobo z valovno dolžino, ki je enaka ali manjša od 400 nm za rutilno kristalno strukturo ($E_g \sim 3,0$ eV) in 388 nm za anatasno kristalno strukturo ($E_g \sim 3,2$ eV) [50]. Po absorpciji pride do relaksacije, pri tem se emitira svetloba in ker je sipanje neelastično, je valovna dolžina sipane svetlobe daljša od valovne dolžine vpadne svetlobe, zato pri relaksaciji svetloba emitira v IR-območju. Med vzbujanjem elektronov (e^-) v višja energijska stanja v prevodnem pasu polprevodniškega materiala nastajajo v valenčnem pasu le-tega praznine (h^+), kot prikazuje slika 7. V notranjosti delca tako sčasoma nastanejo pari elektron-vrzel (e^-/h^+), kar povzroči emisijo svetlobe daljših valovnih dolžin, tj. v IR-območju [51].

Titanov dioksid (TiO_2) kot polprevodniški material med vzbujanjem deluje tudi kot močan oksidant na račun zmanjšanja aktivacijske energije razpada organskih in anorganskih nečistot [52]. Nastali pari elektron-luknja (e^-/h^+) lahko na površini polprevodniškega delca reagirajo s prisotno vodo in kisikom ter povzročajo nastanek prostih radikalov, kot opisujeta enačbi 3 in 4:



Praznine (h^+) valenčnega pasu reagirajo z vodo, medtem ko fotogenerirani elektroni (e^-) prevodnega pasu

lahko reducirajo kisik in tvorijo reaktivne kisikove spojine, zato ima polprevodniški TiO_2 odlične samočistilne lastnosti, ki mu dajejo visoko uporabno vrednost pri pripravi samočistilnih tekstilij [28, 50].



Slika 7: Fotoinduciran nastanek parov (e^-/h^+), redukcija kisika in oksidacija vode [48, 53]

Eden od načinov priprave UV neprepustnega bombaža je z uporabo nanosa TiO_2 nanodelcev [5, 6]. Nanos s TiO_2 nanodelci se sintetizira s postopkom sol-gel in nanese na tekstilijo s pomočjo postopka »dip-pad-dry-cure« [43, 54]. Prav tako se lahko s pomočjo postopka sol-gel nanesejo nanodelci TiO_2 na volneno tekstilijo [54], PES-tekstilijo [55], lahko pa se dodajo polimerni mešanici polipropilenskih (PP) vlaken ter se izpredajo skupaj s filamentnimi vlakni kot nanokompozit. Pri izpredanju TiO_2/PP nanokompozita ne pride do znatnih sprememb v strukturnih in mehanskih lastnostih v primerjavi s samim PP filamentom, čeprav je prišlo do aglomeracije nanodelcev TiO_2 v notranjosti vlakna [56]. TiO_2 nanodelce lahko izpredamo tudi skupaj s polivinil alkoholnimi (PVA) vlakni v obliki TiO_2/PVA nanokompozita ter dobimo odlične

Preglednica 3: Obdelava tekstilnih materialov z nanomateriali, ki izboljšajo njihove UV blokirajoče lastnosti

Nanomaterial	Tekstilni material	Metoda izdelave	Integracija na tekstilni substrat
Nanodelci ZnO	Bombaž	»Dip-pad-dry-cure« metoda [9]	Brez informacij
Nanos z nanodelci SiO_2 ter vgrajenimi barvili ali UV absorberji	Ni specificiran	Sol-gel proces [42]	Nanos SiO_2
Nanodelci TiO_2	Bombaž	Sol-gel proces [43]	Nanos TiO_2
Nanodelci TiO_2	Volna	Sol-gel proces [54]	Nanos TiO_2
Nanodelci Ag in TiO_2	Poliester (PES)	Impregniranje [58]	Nanos TiO_2 in Ag

UV zaščitne lastnosti [57]. UV blokirajoče lastnosti PES-tekstilij lahko dosežemo z nanosom koloidnih nanodelcev srebra in TiO_2 ter poleg zaščite pred nevarnimi UV-žarki dosežemo še učinkovito antimikrobno zaščito [58]. UV blokirajoče lastnosti lahko dosežemo tudi z inkorporacijo UV-absorberjev, kot je npr. benzotriazol v SiO_2 -nanosol, ki ga lahko na tekstilijo nanese s pomočjo tehnike sol-gel [42]. S pomočjo postopka »dip-pad-dry-cure« lahko z aplikacijo nanosa z nanodelci ZnO na bombaž [9, 59], PES [60] ter različne mešanice bombaž/PES dosežemo multifunkcionalne tekstilije, saj dajo nanodelci ZnO tekstilijam UV odbojne lastnosti, antibakterijske lastnosti in samočistilno sposobnost [59, 61]. Takšnim nanosom s ZnO nanodelci se lahko med sintezo doda topen škrob ter s tem prepreči njihova aglomeracija [62]. Multifunkcionalne tekstilije lahko dobimo tudi s pomočjo nanosa nanodelcev hitozana na bombažni substrat, saj z njihovim nanosom in poobdelavo z bakrovim sulfatom dobijo bombažne tekstilije UV zaščitne in antibakterijske lastnosti, izboljšajo pa se jim tudi barvalne sposobnosti in termična stabilnost [63].

2.4 Ognjevarne tekstilije

Z zaostrovanjem predpisov o požarni varnosti se zaostrejuje tudi zahteve po zmanjšanju vnetljivosti lahko gorljivih materialov, kot so npr. les, plastika, tekstil ipd. Ustrezna obdelava teh materialov s snovmi, ki zavirajo gorenje (t. i. zaviralci gorenja), je sposobna zaviranja vžiga vnetljivih materialov in/ali zmanjšanja širjenja plamena, saj s tem odpravijo nevarnost požara in izgube življenj ali uničenja lastnine [64]. Zaviralci gorenja spadajo v skupino kemikalij, katerih namen je upočasniti širjenje požarov, zlasti v hitro gorečih materialih, kot je npr. tekstil. Najpogostejši materiali, ki se uporabljajo kot zaviralci gorenja, so minerali, kot aluminijev hidroksid ali magnezijev hidroksid, ali močno bromirane organske spojine. Z razvojem nanotehnologije se na področju zaviralcev gorenja čedalje več pozornosti usmerja v nanomaterialne, kot so nanogлина, ogljikove cevke, aluminijev oksid, titanov dioksid, silicijev oksid idr. [65, 66].

Prvi način doseganja odpornosti materialov na gorenje je mehanska inkorporacija dodatkov zaviralcev gorenja v polimerno matrico, ki je večinoma cenovno dostopna in hitra mešalna tehnika, vendar navadno je težko doseči optimalno količino dodatka in je lahko polimerna matrica preobremenjena

ter presežek dodatka močno vpliva na moč in elastične module materialov [67]. Drugi način zmanjšanja vnetljivosti je kemijska vezava snovi, ki imajo funkcionalne skupine z lastnostmi zaviralcev gorenja na polimerno matrico. S tem pristopom postane zaviralec gorenja sestavni del polimerne verige materiala, tako da je v tem primeru ta pristop učinkovitejši in trajnejši [68]. Vendar lahko takšna inkorporacija spremeni morfološke in fizikalne lastnosti materiala, kot so temperatura taljenja, gostota in temperatura steklastega prehoda, kar lahko povzroči težave v proizvodnji tekstilij [69]. Tretji pristop vključuje površinsko obdelavo materialov z zaviralci gorenja. Uporaba ognjevarnih prevlek je najprimernejša tako z ekonomskega vidika kot z vidika učinkovitosti. Nekatere prednosti ognjevarnih prevlek so npr. skoncentriranje protipožarnih lastnosti na površini materiala, ne vplivajo na mehanske lastnosti polimerne matrice in jih je preprosto kombinirati ter doseči privlačne estetske lastnosti [70]. V večini primerov je ognjevarna prevleka edina pregrada med materialom in morebitnim virom ognja/gorenja, zato mora vzdržati skozi požar ter zavlačevati vžig materiala z zmanjševanjem transporta toplote in mase med plinastim medijem in kondenzirano fazo ter ovirati širjenje plamena [64].

V zadnjih dveh desetletjih so se raziskave osredinile predvsem na polimerne nanokompozite, ki lahko vsebujejo različne anorganske polnilce nanovelikosti, kot so npr. večplastni silikati [71], derivati silseskvioksanov [72], TiO_2 , SiO_2 in ogljikove nanocevke [13, 64, 73].

Zaradi nizke cene se je veliko raziskav usmerilo v proizvodnjo montmorilonit-nanoglinenih kompozitov, ki imajo lastnosti zaviralcev gorenja [12, 74–80], prav tako pa tudi k Sb_2O_3 vsebujočim nanokompozitom [70].

Natančen mehanizem zaviranja gorenja med inkorporacijo nanoglin ni znan, znanstveniki sklepajo, da se med gorenjem v polimerne matrice inkorporirana nanogлина akumulira na površini in tako tvori pregrado kisikovi difuziji, ki je potrebna za gorenje, ter s tem upočasnijo samo kinetiko procesa [81]. Vendar samo inkorporacija nanogline ni zadostna, da se ustvari tekstilija, odporna proti gorenju. Nanogлина sicer zaustavi proces gorenja in pospeši nastanek oglja, vendar nima učinkov na zvišanje temperature vžiga.

Dodatne raziskave kažejo, da se te lastnosti izboljšajo z dodatkom tradicionalnih zaviralcev gorenja, ki

Preglednica 4: Obdelava tekstilnih materialov z nanomateriali, ki dajejo tekstilijam obstojnost na ogenj oz. gorenje

Nanomaterial	Tekstilni material	Metoda izdelave	Integracija na tekstilni substrat
Ogljikove nanocevke (CNT)	Etilenvinilacetat (EVA)	Mešanje v talini in ekstrudiranje [13].	Nanokompozit
Montmorilonit (nanogлина)	Stiren akrilonitril	Mešanje v talini in ekstrudiranje [74].	Nanokompozit
	Polipropilen (PP)	Mešanje v talini in ekstrudiranje [75].	Brez informacij
	Poliuretan (PU), bombaž	Mešanje PU in nanogline v talini [76].	Nanokompozit
	Polipropilen (PP)	Mešanje v talini [77].	Nanokompozit
	Poliamid (PA)	Pređenje iz taline [82].	Nanonanos nanogline

vsebujejo katerega od naslednjih elementov: brom, bor, aluminij, fosfor, antimonij ali klor, k nanoglinenim kompozitom [75, 77].

Za integracijo opisanih nanokompozitov v tekstilni material obstajata na splošno dva osnovna načina. Prvi je drobno mletje nanogline s polimernim materialom [74–77]. Pred mešanjem s polimerom je treba nanogline modificirati. Modifikacija poteče z zamenjavo natrijevih kationov, ki so med plastmi gline, z nekimi drugimi organofilnimi ioni, ki omogočijo dispergacijo nanogline v polimernem materialu [81]. Ena izmed možnosti vgradnje teh nanokompozitov v tekstilije je s t. i. pređenjem iz taline preje, ki jih lahko pozneje spletemo ali stkemo v tekstilije [82]. Druga možnost je nanos sintetiziranega polimer-nanogline kompozita kot nanosa na končne bombažne in poliuretanske tekstilije [76].

3 Sklepi

Tekstilna industrija je pomemben del evropske proizvodne industrije in je zaradi konkurenčnosti s cenejšimi azijskimi trgi prisiljena posodabljalati svoje proizvodne procese v smislu izdelkov, ki imajo dodano vrednost, kar z nanomateriali obdelane tekstilije z novimi, specifičnimi lastnostmi ali kombinacijo lastnosti, vsekakor so. Vendar je pri tem treba izpolniti tudi zahteve po udobju in performansi, okoljevarstveni zakonodaji ter poskrbeti, da imajo takšne tekstilije minimalne ali ničelne vplive na človeka in okolje, saj je integracija nanomaterialov v ali na tekstilije priložnost in tveganje hkrati.

Vir

- PASCHEN, Herbert, COENEN, Christopher, FLEISCHER, Torsten, GRUNWALD, Reinhard, OERTEL, Dagmar, REVERMANN, Christoph. Nanotechnologie. TA-Projekt. Endbericht. Karlsruhe: Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag. TAB-Arbeitsbericht 92, 2003, 447.
- YU, Minghua, GUOTUAN, Gu, WEI-DONG, Meng, FENG-LING, Qing. Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(7), 3669–3673, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.086.
- XUE, Chao-Hua, JIA, Shun-Tian, ZHANG, Jing, TIAN, Li-Qiang. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(16), 4593–4598, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.185.
- CHEN, Xianqiong, LIU, Yuyang, LU, Haifeng, YANG, Hengrui, ZHOU, Xiang, XIN H. John. In-situ growth of silica nanoparticles on cellulose and application of hierarchical structure in biomimetic hydrophobicity. *Cellulose*, 2010, **17**, 1103–1113, doi: 10.1007/s10570-010-9445-3.
- MONTAZER, Majid, PAKDEL, Esfandiar. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2011, **12**(4), 293–303, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.08.005.

6. YANG, Hongying, ZHU, Sukang, PAN, Ning. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and Fabrics by an improved Scheme, [dostopno na daljavo], [citirano maja 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://ningpan.net/publications/51-100/88%20polymer.pdf>>.
7. XUE, Chao-Hua, YIN, Wei, ZHANG, Ping, ZHANG, Jing, JI, Peng-Ting, JIA, Shun-Tian. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by introduction of ZnO/SiO₂ core/shell nanorods on PET fibers and hydrophobization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, **427**, 7–12, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.021.
8. XU, Bi, CAI, Zaisheng, WANG, Weiming, GE, Fengyang. Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO₂ nanoparticles and ZnO nanorods arrays with subsequent hydrophobic modification. *Surface & Coatings Technology*, 2010, **204**(9–10), 1556–1561, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.086.
9. YADAV, A., VIRENDRA, Prasad, KATHE, A. A., RAJ, Sheela, YADAV, Deepti, SUNDARAMOORTHY, C., VIGNESHWARAN, N. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Material Sciences*, 2006, **29**(6), 641–645.
10. GONG, Maogang, XU, Xiaoliang, YANG, Zhou, LIU, Yuanyue, LV, Haifei, LV, Liu. A reticulate superhydrophobic self-assembly structure prepared by ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 2009, **20**(16), 65602–65609, doi: 10.1088/0957-4484/20/16/165602.
11. EDNA, Richard, ARUNA, S. T., BASU, J. Bharathibai. Superhydrophobic surfaces fabricated by surface modification of alumina particles. *Applied Surface Science*, 2012, **258**(24), 10199–10204, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.009.
12. CAI, Yibing, WU, Ning, WEI, Qufu, ZHANG, Kai, XU, Qiuxiang, GAO, Weidong, SONG, Lei, HU, Yuan. Structure, surface morphology, thermal and flammability characterizations of polyamide/organic-modified Fe-montmorillonite nanocomposite fibers functionalized by sputter coating of silicon. *Surface and Coatings Technology*, 2008, **203**, 264–270, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.076.
13. BEYER, Günter. Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers. *Fire and Materials*, 2002, **26**(6), 291–293, doi: 10.1002/fam.805.
14. LI, Dapeng, SUN, Gang. Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 2007, **72**(2), 144–149, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.08.011.
15. SOM, Claudia, NOWACK Bernd, WICK, Peter, KRUG, Harald. Nanomaterialien in Textilien: Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheits-Aspekte Fokus: synthetische Nanopartikel, 2010, [dostopno na daljavo], [citirano junija 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <www.empa.ch/nanosafetextiles>.
16. SOM, Claudia, HALBEISEN, Marcel, KÖHLER, Andreas. Integration von Nanopartikeln in Textilien Abschätzungen zur Stabilität *entlang des textilen Lebenszyklus*, 2009, [dostopno na daljavo], [citirano junija 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: http://www.empa.ch/plugin/template/empa*/78398/---/l=1.
17. BICKEL, Manfred, SOM, Claudia. Nano textiles – Grundlagen und Leitprinzipien zur effizienten Entwicklung nachhaltiger Nanotextilien, 2011, [dostopno na daljavo], [citirano junija 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <www.empa.ch/plugin/template/empa*/113719>.
18. LOBNIK, Andreja, LAKIĆ, Marijana, KOŠAK, Aljoša, TUREL, Matejka, KORENT UREK, Špela, GUTMAHER Andreja. Uvod v nanomaterialne za uporabo v tekstilijah. *Tekstilec*, 2013, **56**(2), 137–144.
19. WANG, Shutao, JIANG, Lei. Definition of Superhydrophobic States. *Advanced Materials*, 2007, **19**(21), 3423–3424, doi: 10.1002/adma.200700934.
20. TADMOR, Rafael. Line energy and the relation between advancing, receding and Young contact angles. *Langmuir*, 2004, **20**(18), 7659–7664, doi: 10.1021/la049410h.
21. WENZEL, N. Robert. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1939, **28**(8), 988–994, doi: 10.1021/ie50320a024.
22. CHEN, Wei, FADEEW, Y. Alexander, HSIEH, Meng Che, ÖNER, Didem, YOUNGBLOOD, Jeffrey, McCarthy, J. Thomas. Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples. *Langmuir*, 1999, **15**(10), str. 3395–3399, doi: 10.1021/la990074s.
23. CASSIE, A. B. D., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday*

- Society*, 1944, **40**, 546–551, doi: 10.1039/TF9444000546.
24. KHALIL-ABAD, Mohammad Shateri, YAZDANSHENAS, E. Mohammad. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **351**(1), 293–298, doi: 10.1016/j.jcis.2010.09.003.
25. WU, Hui, ZHANG, Rui, SUN, Yao, LIN, Dandan, SUN, Zhiqiang, PAN, Wei, DOWNS, Patrick. Biomimetic nanofiber patterns with controlled wettability. *Soft Matter*, 2008, **4**, 2429–2433, doi: 10.1039/B805570J.
26. PATANKAR, A. Neelesh. Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars. *Langmuir*, 2004, **20**, 8209–8213, doi: 10.1021/la048629t.
27. CHENG, Yang-Tse, RODAK, E. Daniel. »Is the lotus leaf superhydrophobic?« *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 144101, doi: 10.1063/1.1895487.
28. XUE, Chao-Hua, CHEN, Jia, YIN, Wei, JIA, Shun-Tian, MA, Jian-Zhong. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Chemistry*, 2012, **258**(7), 2468–2472, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.10.074.
29. BAE, Geun Yeol, MIN, Byung Gil, JEONG, Yo-ung Gyu, LEE, Sang Cheol, JANG, Jin Ho, KOO, Gwang Hoe. Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **33**, 170–175, doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.066.
30. SHIRGHOLAMI, A. Mohammad, KHALIL-ABAD, Mohammad Shateri, KHAJAVI, Ramin, YAZDANSHENAS, E. Mohammad. Fabrication of superhydrophobic polymethylsilsesquioxane nanonanostructures on cotton textiles by a solution-immersion process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **359**(2), 530–535, doi: 10.1016/j.jcis.2011.04.031.
31. JOSHI, M., BHATTACHARYYA, A., AGARWAL, N., PARMAR, S. Nanostructured coatings for super hydrophobic textiles. *Bulletin Materials Science*, 2012, **35**(6), 933–938.
32. LOBNIK, Aleksandra, GUTMAHER, Andreja. Postopek za površinsko modifikacijo netkanih tekstilij s sol-geli : odločba o podelitvi patenta : patent št. SI21963 (A), 2006-08-31. Ljubljana: Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino, 2006.
33. SIMONČIČ, Barbara, TOMŠIČ, Brigita, VASILJEVIĆ, Jelena. Nanokompozitna apretura sol-gel. *Tekstilec*, 2013, **56**(2), 159–165.
34. VASILJEVIĆ, Jelena, TOMŠIČ, Brigita, JERMAN, Ivan, OREL, Boris, JAKŠA, Gregor, KOVAČ, Janez, SIMONČIČ, Barbara. Multifunctional superhydrophobic/oleophobic and flame-retardant cellulose fibers with improved ice-releasing properties and passive antibacterial activity prepared via the sol-gel method. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2014, 1–15, doi: 10.1007/s10971-014-3294-8.
35. 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**, str. 595–605, doi: 10.1007/s10570-013-0103-4.
36. LIU, Yunhong, LI, Guangji. A new method for producing »Lotus Effect« on a biomimetic shark skin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **388**(1), 235–242, doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.033.
37. ZHAO, Yan, XU, Zhiguang, WANG, Xungai, LIN, Tong. Superhydrophobic and UV-blocking cotton fabrics prepared by layer-by-layer assembly of organic UV absorber intercalated layered double hydroxides. *Applied Surface Science*, 2013, **286**, 364–370, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.09.092.
38. SIEGFRIED, Barbara. NanoTextiles: Functions, nanoparticles and commercial applications, Semester Thesis in the frame of the »Nanosafe-Textiles« project TVS Textilverband, Schweiz and Empa, December, 2007 [dostopno na daljavo], [citirano maja 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/78337/--/l=1>.
39. HEGEMANN, Dirk, HOSSAIN, M. Mokbul, BALAZS, J. Dawn. Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 2007, **58**(2–3), 237–240, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.08.027.
40. MOTNIKAR, Ana. Varovanje tekstilnih izdelkov pri razstavljanju, [dostopno na daljavo], [citirano maja 2013]. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.etno-muzej.si/files/etnolog/pdf/0354-0316_6_motnikar_varovanje.pdf>
41. SCHINDLER, D. Wolfgang, HAUSER, J. Peter. *Chemical finishing of textiles*, Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2004, 256.

42. MAHLTIG, B, HAUFE, H., BÖTTCHER, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 4385–4398.
43. MONTAZER, Majid, PAKDEL, Esfandiar, MOGHADAM, Mohammad Bameni. The role of nano colloid of TiO₂ and butane tetra carboxylic acid on the alkali solubility and hydrophilicity of proteinous fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering. Aspects*, 2011, **375**, 1–11, doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.10.051.
44. KROGMAN, C. K., ZACHARIA, N. S., SCHROEDER, S., HAMMOND, P. T. Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition. *Langmuir*, 2007, **23**(6), 3137–3141, doi: 10.1021/la063085b.
45. VIGNESHWARAN, N., KATHE A. A., VARADARAJAN, P. V., NACHANE, R. P., BALASUBRAMANYA, R. H. Functional finishing of cotton fabrics using silver nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2007, **7**(6), 1893–1897.
46. ČUFAR, Andreja, KRISTL, Julijana. Varovalni pripravki za sončenje 1.del: UV sevanje, varovalni mehanizmi in UV filtri. *Farmaceutski Vestnik*, 1994, **45**, 71–87.
47. WOLF, Ronni, WOLF, Danny, MORGANTI, Pierfrancesco, RUOCCO, Vincenzo. Sunscreens. *Clinics in Dermatology*, 2001, **19**, 452–459.
48. BERTRAND, Faure, SALAZAR-ALVAREZ, German, AHNIYAZ, Anwar, VILLALUENGA, Irune, BERRIOZABAL, Gemma, DE MIGUEL, R. Yolanda, BERGSTRÖM, Lennart. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013, **14**, 1–23, doi: 10.1088/1468-6996/14/2/023001.
49. SERPONE, Nick, DONDI, Daniele, ALBINI, Angelo. Inorganic and organic UV filters: Their role and Efficacy in sunscreens and sun care products. *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360**(3), 794–802, doi: 10.1016/j.ica.2005.12.057.
50. OHAMA, Yoshihiko, VAN GEMERT, Dionys. *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials*, State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194–TDP. New York : Springer, 2011, 48.
51. SERPONE, N., LAWLESS, D., KHAIRUTDINOV, R. Subnanosecond relaxation dynamics in TiO₂ colloidal sols. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 16655–16661, doi: 10.1021/j100045a027.
52. LAWLESS, D., SERPONE, N., MEISEL, D. Role of OH radicals and trapped holes in photocatalysis, A pulse radiolysis study. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, **95**(13), 5166–5170.
53. CHEN, Haihan, NANAYAKKARA, E. Charith, GRASSIAN, H. Vicki. Titanium Dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 5919–5948, doi: 10.1021/cr3002092.
54. RADETIĆ, Maja. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2013, **16**, 62–76, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2013.04.002.
55. OJSTERŠEK, Alenka, KLEINSCHEK, Stana Karin, FAKIN, Darinka. Characterization of nano-sized TiO₂ suspensions for functionalized modification of polyester fabric. *Surface and coatings technology*, 2013, **226**, 68–74, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.037.
56. ERDEM, Nilüfer, ERDOGAN, Umit Halis, CIRELI, Aysun Aksit, ONAR, Nurhan. Structural and ultraviolet-protective properties of nano-TiO₂-doped polypropylene filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **115**, 152–157, doi: 10.1002/app.30950.
57. LEE, Kyung, LEE, Seungsin. Multifunctionality of poly(vinyl alcohol) nanofiber webs containing titanium dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **124**, 4038–4046, doi: 10.1002/app.34929.
58. MIHAILOVIĆ, Darka, ŠAPONJIĆ, Zoran, VODNIK, Vesna, POTKONJAK, Branislav, JOVANIČIĆ, Petar, NEDELJKOVIĆ, M. Jovan, RADETIĆ, Maja. Multifunctional PES fabrics modified with colloidal Ag and TiO₂ nanoparticles. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, **22**(12), 2244–2249, doi: 10.1002/pat.1752.
59. KATHIRVELU, S., D'SOUZA, Louis, DHURAI, Bhaarithi. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 2009, **34**, 267–273.
60. BROASCA, G., BORCIA, G., DUMITRASCU, N., VRINCEANU, N. Characterization of ZnO coated polyester fabrics for UV protection. *Applied Surface Science*, 2013, **279**, 272–278, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.084>.

61. ÇAKIR, Acar Burçin, BUDAMA, Leyla, TOPEL, Önder, HODA, Numan. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-B-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and anti-bacterial textile applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, **414**, 132–139, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.08.015.
62. VIGNESHWARAN, Nadanathangam, KUMAR, Sampath, KATHE, A. A., VARADARAJAN, P. V., PRASAD, Virendra. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 2006, **17**(20), 5087–5095, doi: 10.1088/0957-4484/17/20/008.
63. HEBEISH, Ali, SHARAF, S., FAROUK, A. Utilization of chitosan nanoparticles as a green finishing in multifunctionalization of cotton textile. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, **60**, 10–17, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2013.04.078.
64. LIANG, Shuyu, NEISIUS, N. Matthias, GAAN, Sabyasachi. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2013, **76**(11), 1642–1665, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.07.014.
65. HORNSBY, P. R. The application of fire-retardant fillers for use in textile barrier materials. V *Multifunctional Barriers for Flexible Structures*. Edited by Sophie Duquesne, Carole Magniez and Giovanni Camino. New York : Springer, 2007, 1–22.
66. GAWISH, S. M., RAMADAN, A. M., CORNELIUS, C. E., BOURHAM, M. A., MATTHEWS, S. R., McCORD, M. G., WAFI, D. M., BREIDT, F. New functionalities of PA6,6 fabric modified by atmospheric pressure plasma and grafted glycidyl methacrylate derivatives. *Textile Research Journal*, 2007, **77**(2), 92–104, doi: 10.1177/0040517507076747.
67. DU, Longchao, XU, Guoyong, ZHANG, Yuchuan, QIAN Jiasheng, CHEN, Jinyang. Synthesis and properties of a novel intumescent flame retardant (IFR) and its applications in halogen-free flame flame retardant ethylene propylene diene terpolymer (EPDM). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, **50**(4), 372–378, doi: 10.1080/03602559.2010.543224.
68. LAOUTID, F., BONNAUD, L., ALEXANDRE, M., LOPEZ-CUESTA J. M., DUBOIS, Ph. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Material Science and Engineering: R: Reports*, 2009, **63**(3), 100–125, doi: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
69. WEIL, D. Edward, LEVCHIK, V. Sergei. Flame retardants in commercial use or advanced development in polyurethanes. V *Flame retardants for plastics and textiles*. New York, ZDA : HAN-SER Publications, 2009.
70. QU, Hongqiang, Wu, Weihong, ZHENG, Yanju, XIE, Jixing, XU, Jianzhong. Synergistic effects of inorganic tin compounds and Sb₂O₃ on thermal properties and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride). *Fire Safety Journal*, 2011, **46**, 462–467, doi: 10.1016/j.firesaf.2011.07.006.
71. KILIARIS, P., PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(7), 902–958, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001.
72. KUO, Shiao-Wei, CHANG, Feng-Chih. POSS related polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649–1696, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002.
73. HRIBERNIK, Silvo, SMOLE Majda Sfiligoj, KLEINSCHKEK, Karin Stana, BELE, Marjan, JAMNIK, Janez, GABERSCEK, Miran. Flame retardant activity of SiO₂-coated regenerated cellulose fibers. *Polymer degradation and stability*, 2007, **92**(11), 1957–1965, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.08.010.
74. BOURBIGOT, Serge, VANDERHART, L. David, GILMAN, W. Jeffrey, BELLAYER, Severine, STRETZ, Holly, PAUL, R. Donald. Solid state NMR characterization and flammability of styrene acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite. *Polymer*, 2004, **45**, 7627–7638, doi: 10.1016/j.polymer.2004.08.057.
75. ZHANG, Sheng, HORROCKS, A. Richard, HULL, Richard, KANDOLA, K. Baljinder. Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay-flame retardant combinations. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(4), 719–725, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.023.
76. DEVAUX, Eric, ROCHERY, Maryline, BOURBIGOT, Serge. Polyurethane/clay and polyurethane/POSS nanocomposites as flame retarded coating for polyester and cotton fabrics. *Fire and Materials*, 2002, **26**(4–5), 149–154, doi: 10.1002/fam.792.

77. MAROSI, Gy., MARTON, A., SZCP, A., CSONTOS, I., KCSZCI, S., ZIMONYI, E., TOTH, A., ALMCRAS, X., LE BRAS, M. Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **82**, 379–385, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00223-4.
78. HUANG, Guobo, LIANG, Huading, WANG, Xu, GAO, Jianrong. Poly(acrylic acid)/clay thin film assembled by layer-by-layer deposition for improving the flame retardancy properties of cotton. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(38), 12299–12309, doi: 10.1021/ie300820k.
79. LI, Yu-Chin, SCHULZ, Jessica, MANNEN, Sarah, DELHOM, Chris, CONDON, Brian, CHANG, SeChin, ZAMMARANO, Mauro, GRUNLAN, C. Jamie. Flame Retardant behavior of polyelectrolyte-clay thin film assemblies on cotton fabric. *ACS Nano*, 2010, **4**, 3325–3337, doi: 10.1021/nn100467e.
80. APAYDIN, Kadir, LAACHACHi, Abdelghani, BALL, Vincent, JIMENEZ, Maude, BOURBIGOT, Serge, TONIAZZO, Valerie, RUCH, David. Polyallylamine-montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by layer-by-layer deposition on polyamide. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**(2), 627–634, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.006.
81. ZHANG, Sheng, HORROCKS, A. Richard. A review of flame retardant polypropylene fibres. *Progress in Polymer Science*, 2003, **28**(11), 1517–1538, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.09.001.
82. BOURBIGOT, Serge, DEVAUX, Eric, FLAMBARD, Xavier. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **75**(2), 397–402, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00245-2.