

# NANOVLAČNA U IZRADI FUNKCIONALNIH MATERIJALA ZA OBUĆU

## NANOFIBERS IN THE FABRICATION OF FUNCTIONAL FOOTWEAR MATERIALS

Emilija Zdraveva & Budimir Mijović

Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet / University of Zagreb, Faculty of textile technology  
Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb  
e-mail: [emilija.zdraveva@ttf.hr](mailto:emilija.zdraveva@ttf.hr)

Pregledni rad / Review paper

UDK: 677.4:685.34

### Sažetak

Nanovlakna i proizvodnja nanovlaknastih materijala, poglavito tehnikom elektrospredanja, zauzimaju vrlo važno mjesto u znanstvenom svijetu obzirom na jedinstvena svojstva tj. raznovrsna područja primjene. Općenito, područje funkcionalnog tekstila je područje gdje se nanovlaknasti materijali mogu primijeniti i kod izrade cipela. U ovom radu dan je kratki pregled područja primjene nanovlakana kod izrade cipela što uključuje piezo-električne materijale i materijale s kontroliranim prijenosom vlage. Na kraju dan je i primjer komercijalnog proizvoda s ugrađenim nanovlaknima. Iako je broj istraživanja ovih materijala kod izrade cipela nešto skromniji u odnosu na istraživanja vezana uz odjeću to svakako ne umanjuje njihov značaj.

**Ključne riječi:** nanovlakna, cipele, piezo-nanogeneratori, kontrolirani prijenos vlage, komercijalne tenisice

### Abstract

Nanofibers and the production of nanofibrous materials, especially through electrospinning, occupy a significant place in the scientific world due to their unique properties, i.e., versatile fields of application. Generally, the field of functional textiles is the one where the fabrication of shoes can be classified. This paper gives a brief overview of the fields of application of the nanofibers in the fabrication of shoes, including piezoelectric materials, directional water vapour transport materials and finally, an example of a commercial product incorporating nanofibers. Although the number of studies concerning these materials is somewhat modest compared to ones related to clothing, this certainly does not diminish their significance.

**Key words:** nanofibers, shoes, piezo-nanogenerators, controlled water vapour transport, commercial tennis shoes

### Uvod

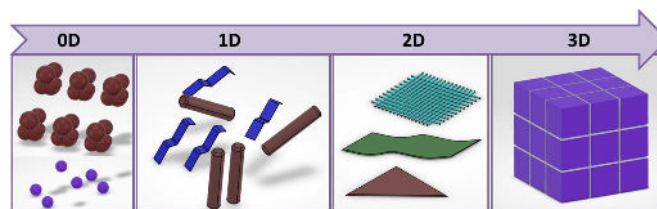
Nanomaterijali se, prema dimenzijama na nano skali, klasificiraju u nekoliko kategorija: (0D) nultidimenzionalni, (1D) jednodimenzionalni, (2D) dvodimenzionalni i (3D) trodimenzionalni. U 0D spadaju sfere i klasteri, u 1D spadaju nanovlakna, nanožice i nanocijevi, u 2D spadaju filmovi i ploče, dok 3D nanomaterijali grupiraju 0D, 1D i 2D elemente koji su u međusobnom kontaktu (npr. višeslojni, polikristalni materijali i sl.) slika 1 [1, 2].

Nanovlakna su kao jednodimenzionalni nanomaterijali izazvala veliki interes u znanstvenom svijetu ali i u razvoju komercijalnih proizvoda. Jedinstveni su zbog svojstava poput: velike specifične površine, velikog omjera površine i volumena, poroznosti i povezanosti pora i svakako mogućnosti funkcionalizacije prema zahtjevima u primjeni.

Tehnike proizvodnje nanovlakana su mnogobrojne među kojima su: elektrospredanje, kemijsko ispredanje vlakana iz taline pomoću vrućeg zraka, razdvajanje bikomponentnih vlakana, fizičko istezanje, razdvajanje faza, samoorganizacija itd. [3]. Područja primjene nanovlakana obuhvaćaju: tkivno inženjerstvo [4], pohranu energije [5], elektroniku [6], zaštitu okoliša [7], kemiju [8], funkcionalni tekstil [9] i sl. U sklopu područja pohrane energije ističu se piezo-električni sustavi, a u sklopu funkcionalnog tekstila ističu se:

termoizolacijski i termoregulacijski materijali, membrane s kontroliranim prijenosom vlage, superhidrofilni i superhidrofobni materijali i sl.

Navedeni materijali imaju primjenu i kod izrade obuće, a što će biti i glavna tema ovog rada. U ovom radu dan je kratak pregled nanovlaknastih materijala koji imaju potencijalnu primjenu u izradi obuće, ali dani su i



Slika 1: Podjela nanomaterijala

primjeri komercijalnih proizvoda koji su postigli obećavajuće rezultate.

### Nanovlaknasti materijali u izradi obuće

U ovom kratkom pregledu dani su primjeri istraživanja nanovlaknastih materijala za izradu obuće s funkcijom pretvorbe mehaničke u električnu energiju, s funkcijom kontroliranog prijenosa vlage i dan je jedan primjer uspješne realizacije komercijalnog proizvoda.

## Piezo-električni materijali - cipele koje „proizvode“ električnu energiju

O ugradnji izvora električne energije koja se proizvodi temeljem piezo-električnog efekta tijekom hodanja, dan je detaljan opis u radu od Rogale i sur., a gdje je riječ o piezo-električnim pločicama i diskovima, polimernim piezo-električnim filmovima i triboelektričnim kompozitima [10].

Piezo-električni materijali imaju sposobnost pretvorbe mehaničke u električnu energiju. Dokazano je da je mehanička energija koja se razvija kretanjem ili sličnih aktivnosti dovoljna za pokretanje malih uređaja [11].

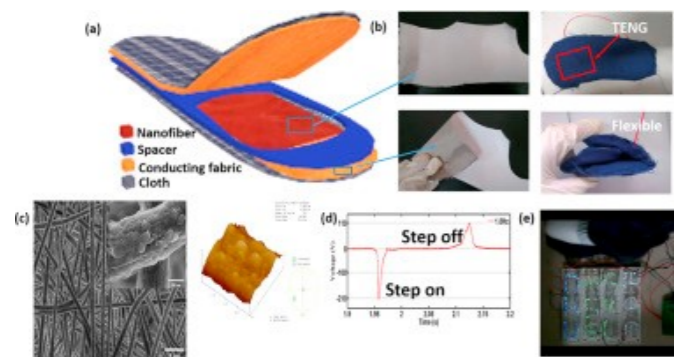
Za pohranu ovakve energije potrebna su istraživanja fleksibilnih nanogeneratorskih materijala koji imaju izotropnu deformaciju i rade na raznim frekvencijama, te u konačnici moraju biti nosivi, lagani te moraju biti udobni pri nošenju.

Kada se spominje nosivost, pored istraživanja za odjeću, napravljena su i istraživanja s ciljem ugradnje ovih materijala u cipele, pa se tako električna energija može dobiti ljudskim hodom. U radu od Huang i sur. [12] prikazano je istraživanje nosivog triboelektričnog nanogeneratorskog materijala na bazi elektrospredjenih polivinilidnih fluoridnih vlakana, smještenih između dvije elektrode, koji proizvode energiju ljudskim hodom, pa je tako postignuta snaga od 2,1 mW, napon od 210 V i struja od 45  $\mu$ A. Uz to u radu je pokazano da se energija može iskoristiti za rad 214 serijski povezanih svjetlećih dioda, slika 2 [12].

Slično su autori Siddiqui i sur. [13] izradili piezo-električni nano-generator na bazi elektrospredjenog polivinilidnog fluorid-ko-trifluoroetilenog i dispergiranih barij tisanatnih nanočestica, BaTiO<sub>3</sub>.

Elektrospredeni materijal je bio smješten između dvije elektrode načinjene iz poliestera s nanosom od indij-kositar oksida. Nanogenerator koji je bio smješten u tenisice (slika 3), proizveo je napon od 25 V tijekom hoda s frekvencijom od 0,6 Hz i s težinom ljudskog tijela od 600 N. Nakon 72 koraka mogao se napuniti kondenzator od 4,7  $\mu$ F. Elastomernim nanosom polidimetilsiloksana na nanovlakna omogućena je zaštita od vlage te je omogućena dugotrajnost i to do 1000 koraka.

Dugotrajnost je rezultat ravnomjerne raspodjele sile tijekom hoda, pri čemu se može izbjeći deformacija



Slika 2: Obuća kao nanogenerator – pretvorba mehaničke u električnu energiju [12].

nanovlakana u slučaju direktnog kontakta nanovlakana i ljudske noge [13].

## Materijali s kontroliranim prijenosom vlage - cipele koje „dišu“

Materijali koji se koriste u izradi cipela moraju zadovoljiti nekoliko zahtjeva uključujući: permeabilnost za zrak i vodenu paru, vodonepropusnost, čvrstoću, dugotrajnost i sl.

U istraživanju od Li i sur. [14] pokazalo se da za poboljšanje vodonepropusnosti, permeabilnosti i mehaničkih svojstava polivinilidnih fluoridnih elektrospredjenih membrana pridonosi naknadna obrada i to temperaturom i kompresijom. Pri tome su materijali pokazali vlačnu čvrstoću od 40,65 MPa, hidrostatski tlak od 102 kPa, prijenos vodene pare od 10,87 kg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> i izvrsnu abrazivnu otpornost [14]. Dvoslojni hidrofilni/hidrofobni elektrospredeni materijali s mehanizmom za prijenos vlage pripremljeni su od Fashandi i sur. [15]. Hidrofobni unutarnji sloj pripremljen je elektrospredanjem PVDF-a, dok je hidrofilni vanjski sloj pripremljen elektrospredanjem



Slika 3: Elektrospredeni nanokompozitni generator ugrađen u tenisicu [13].

poliamida 6 na PVDF sloju. Debljina PVDF-a je varirana kako bi se vidio utjecaj na regulaciju prijenosa vlage [15].

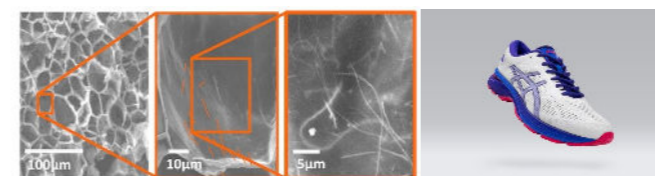
Slično su autori Bagherzadeh i sur. [16] pripremili višeslojni materijal kombinacijom netkanog tekstila (gornji i donji sloj) i elektrospredjenog poliakrilonitrila kao međusloja. Varijacijom koncentracije polimera i vremena elektrospredanja pratio se utjecaj istih na učinkovitost materijala u odnosu na permeabilnost, prijenos vlage i vodoodbojnost. U usporedbi s komercijalnim materijalima poput Goretex-a utvrđena je poboljšana zrakonepropusnost i permeabilnost na vlagu [16].

Kako bi se povećao prijenos zraka i vlage iz materijala autori Hong i sur. [17] proizveli su elektrospredeni poliuretan s povećanim promjerom pora. Isto je postignuto elektrospredanjem na metalnom kolektoru s mrežastom geometrijom, koji je omogućio dualno pozicioniranje nanovlakana i to gušće na punom dijelu i rjeđe na rupama kolektora. U usporedbi s elektrospredjenim poliuretanom na

ravnom kolektoru predloženi materijal rezultirao je s 3,35 puta većom brzinom prijenosa vlage [17].

## Komercijalni proizvodi - lagane i biorazgradive tenisice

Japanska tvrtka ASICS za proizvodnju sportske obuće, uspjela je proizvesti tenisice koje će omogućiti dugotrajnost nošenja ali i malu masu. U tu svrhu proizvođač je koristio celulozna nanovlakna iz biomase biljaka za izradu međusloja u donjištu tenisica. Međusloj s komercijalnim imenom Flytefoam Lyte ne samo da omogućuje amortizaciju tijekom trčanja, već dodatno daje čvrstoću i dugotrajnost (slika 4a). Celulozna nanovlakna imaju 1/5 mase od čelika ali su pet puta čvršći, što je pridonijelo tenisicama u smislu poboljšanja čvrstoće za 20 % i povećanja trajnosti za 7



Slika 4: FlyteFoam™ Lyte (a), ASICS tenisice s celuloznim nanovlaknima (b) [18].

%, uz 55 % manju masu u odnosu na ostale komercijalne materijale korištene u proizvodnji tenisica. Pored toga, nakon korištenja mogu se brže razgraditi, bez negativnog utjecaja na okoliš (slika 4b) [18].

## Zaključak

Nanovlakna se u svijetu znanstvenih istraživanja posebno ističu zbog svojih jedinstvenih svojstava poput: velike specifične površine, velikog omjera površine i volumena, poroznosti i povezanosti pora, te mogućnosti funkcionalizacije prema zahtjevima u primjeni.

Među brojnim područjima primjene poput: tkivnog inženjerstva, pohrane energije, elektronike, zaštite okoliša, kemije, općenito, područje funkcionalnog tekstila je područje s primjenom kod izrade odjeće i obuće.

U ovom radu dan je kratki pregled područja primjene nanovlakana kod izrade cipela što uključuje piezo-električne materijale i materijale s kontroliranim prijenosom vlage. Na kraju je dan primjer komercijalnog proizvoda s ugrađenim nanovlaknima.

Nanogeneratori na bazi elektrospredjenih materijala ugrađuju se u cipele, s ciljem korištenja ljudskog hoda i sličnih aktivnosti u proizvodnji relativno male količine električne energije. Nanovlaknasti materijali sa funkcijom kontroliranog prijenosa vlage generalno imaju svojstvo permeabilnosti na zrak i vodenu paru, te vodonepropusnost, a što je u konačnici ključno za udobnost obuće.

Komercijalni proizvod tvrtke ASICS je svakako primjer uspješne primjene nanovlakana prirodnog porijekla za poboljšanje učinkovitosti tenisica, te dodatnog pozitivnog utjecaja na okoliš kod zbrinjavanja otpada nakon dugotrajne primjene istog. Unatoč malom broju istraživanja u području izrade obuće, njihov je značaj

neizostavan kada je riječ o primjeni nanovlaknastih materijala.

## Literatura

- [1] Pokropivny V. V. i sur.: Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering: C* 27 (2007.) 5-8, 990-993
- [2] Tiwari J. N.: Zero-dimensional, one dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy device, *Progress in Materials Science* 57 (2012.) 724-803
- [3] Zdraveva E. i sur.: Elektrospredanje – značajna tehnika 21. stoljeća, *Tekstil* 65 (2016.) 11-12, 397-409
- [4] Mijović B. i sur.: Study on Cell Adhesion Detection onto Biodegradable Electrospun PCL Scaffolds, *Journal of Fiber Bioengineering & Informatics* 5 (2012.) 1, 33-40
- [5] Zdraveva E. i sur.: Electrospun Poly(vinyl alcohol)/Phase Change Material Fibers: Morphology, Heat Properties, and Stability, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015.) 35, 8706-8712
- [6] Liu S, Wang Z, Yu C, Wu HB, Wang G, Dong Q, Qiu J, Eychemüller A, Lou XW (2013) A flexible TiO<sub>2</sub>(B)-based battery electrode with superior power rate and ultralong cycle life. *Adv Mater* 25(25):3462–3467
- [7] Sakai S. i sur.: An electrospun ultrafine fibrous silica catalyst incorporating an alkyl-silica coating containing lipase for reactions in organic solvents, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 83 (2012.) 120-124
- [8] Wang R. i sur.: Electrospun nanofibrous membranes for high flux microfiltration, *Journal of Membrane Science* 392 (2012.) 167-174
- [9] Nattanmai Raman D. i sur.: Electrospun MgO/Nylon 6 Hybrid Nanofibers for Protective Clothing, *Nano-Micro Letters* 6 (2014.) 1, 46-54
- [10] Rogale D. i sur.: Visokotehnoški izvori električne energije ugrađeni u obuću i odjeću, *Koža i obuća* 66 (2017.) 4, 8-14
- [11] Qin Y. i sur.: Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging, *Nature* 451 (2008.) 809-813
- [12] Huang T.: Human walking-driven wearable all-fiber triboelectric nanogenerator containing electrospun polyvinylidene fluoride piezoelectric nanofibers, *Nano energy* 14 (2015.) 226-235
- [13] Siddiquia S. i sur.: A durable and stable piezoelectric nanogenerator with nanocomposite nanofibers embedded in an elastomer under high loading for a self-powered sensor system, *Nano Energy* 30 (2016.) 434-442
- [14] Li X. i sur.: Improving waterproof/breathable performance of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibrous membranes by thermo-pressing, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 65 (2018.) 36-45
- [15] Fashandi H. i sur.: Developing Breathable Double-Layered Fibrous Membranes Equipped with Water Pulling Mechanism Toward Clothing with Enhanced Comfort, *Advanced Engineering Materials* (2017.) 1-13, DOI: 10.1002/adem.201600863
- [16] Bagherzadeh R. i sur.: Transport properties of multi-layer fabric based on electrospun nanofiber mats as a breathable barrier textile material, *Textile Research Journal* 82 (2011.) 1, 70-76
- [17] Hong S. K. i sur.: Breathability enhancement of electrospun microfibrillar polyurethane membranes through pore size control for outdoor sportswear fabric, *Sensors and Materials* 27 (2015.) 1, 77-85
- [18] Introducing Gel-Kayano 25: the first ever shoe to feature next-generation high performance material cellulose nanofiber - <https://corp.asics.com/en/press/article/2018-06-01-3>, pristupljeno: 24.07.2018.