

Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos

S. Ventura, N. Carneiro, A. P. Souto

Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil – Universidade do Minho

Guimarães – Portugal

1. Introdução

O uso de nanomateriais e nanotecnologias em têxteis é uma opção estrategicamente inovadora que permite aos materiais produzidos tornarem-se multifuncionais. O desenvolvimento actual dos mercados têxteis está ligado a um constante crescimento de novas funcionalidades para aplicações altamente específicas e cada vez mais sofisticadas. Em simultâneo, verifica-se uma restrição ao aparecimento de novos tipos de fibras sintéticas, por via de crescentes limitações de índole ambiental e também porque se vivem tempos de crise na indústria têxtil. Neste contexto, a modificação superficial das fibras tornou-se num dos mais importantes tópicos para a criação de produtos têxteis inovadores.

Os nanocompósitos poliméricos com partículas orgânicas ou inorgânicas de diferentes dimensões e com diferentes comportamentos químicos são actualmente o alvo de inovadora pesquisa científica. Os diferentes nanoacabamentos funcionais possíveis, como anti-microbiano, protecção UV, retardamento à chama, entre outros, surgem da eficiente combinação do sistema “compósito polimérico – nanopartícula orgânica ou inorgânica”, uma vez que diferentes combinações deste sistema levam a um número adicional de funcionalidades.

As nanopartículas com potencial para serem usadas na obtenção de múltiplas funcionalidades nos substratos têxteis não apresentam formas de ligação directa a esses materiais, sejam eles naturais, artificiais ou sintéticos. Essa questão tem sido estudada mas os resultados são ainda pouco consistentes na medida em que se torna necessário encontrar soluções que não alterem significativamente as propriedades dos materiais têxteis tais como o toque, o aspecto ou o cair. Isto significa que, havendo necessidade de criar filmes que vão actuar como meios de dispersão homogénea das nanopartículas,

não poderão sair prejudicadas propriedades dos materiais têxteis que estejam ligadas ao aspecto e ao conforto, no caso de se estar a tratar de aplicações em vestuário.

A crescente procura de materiais têxteis multifuncionais requer uma abordagem multidisciplinar, bem como a simbiose entre as disciplinas tradicionais e científicas. As primeiras aplicações comerciais de nanoacabamentos em têxteis são conseguidas através do processo de aplicação de um acabamento têxtil comum, mas devido à falta de ligações efectivas entre as nanopartículas e o substrato, não subsistem a lavagens. Assegurar que existe uma melhoria efectiva na ligação entre a nanopartícula e a superfície têxtil permite garantir durabilidade do acabamento e também previne a libertação de nanopartículas para o ambiente, mostrando portanto um comportamento mais adequado em termos ecológicos.

O uso de matrizes poliméricas funcionais hidrofóbicas/hidrofílicas, como meio de dispersão para as nanopartículas, vai originar nanocompósitos poliméricos com propriedades melhoradas de ligação, permitindo controlar a “molhabilidade” desejada e ainda conseguir funcionalidades diferentes, como a protecção às radiações UV, resistência mecânica, protecção antimicrobiana e retardamento de chama, entre outras.

2. Acabamento com nanocompósitos poliméricos para aplicações têxteis

2.1 Nanocompósito polimérico

Os nanocompósitos poliméricos são uma classe emergente de materiais de base polimérica contendo uma quantidade relativamente pequena (inferior a 10%) de nanopartículas inorgânicas. (1)

Três características principais definem e formam a base do desempenho destes novos materiais:

1. Matriz polimérica confinada nanoscopicamente;
2. Constituintes inorgânicos de dimensão nano;
3. Arranjos à nano-escala dos constituintes.

Os nanocompósitos poliméricos são preparados pela mistura de um polímero (ou monómero) com material diferente ou aditivos que têm uma ou mais dimensões na escala nanométrica. Durante as últimas décadas, uma grande variedade de materiais e métodos de síntese foram desenvolvidos, que permite o controlo a nível molecular sobre

o *design* e a estrutura dos materiais nanocompósitos. Os nanocompósitos poliméricos são preparados pelos métodos sol-gel (2), por polimerização *in situ* ou pela utilização de métodos de síntese simples. (3) Todas estas abordagens têm um tema comum, a mistura à escala nanométrica de materiais diferentes com propriedades que não estão disponíveis a partir de qualquer um dos materiais puros.

A obtenção duma dispersão homogénea de partículas nanométricas no processo de preparação de nanocompósitos é muito difícil, pois há uma forte tendência para as nanopartículas se aglomerarem. Sob a forma de nanocompósito polimérico, os polímeros podem efectivamente inibir a agregação das nanopartículas e mantê-las dispersas uniformemente na solução de polímero. A interacção de superfície não parece afectar a estrutura das nanopartículas. Os polímeros aumentam significativamente a estabilidade da dispersão de partículas nos compostos e sua compatibilidade na matriz polimérica tornando mais fácil a aplicação de nanopartículas em muitos campos.

A preparação de nanocompósitos poliméricos por fusão dos componentes da mistura, em princípio um polímero e as nanopartículas, é um procedimento simples, mas devido à aglomeração das nanopartículas considera-se menos eficiente quando as partículas são de tão reduzida dimensão. De entre outras abordagens para se conseguirem bons resultados salienta-se a modificação química da superfície das nanopartículas com silanos funcionais e ésteres de titânio. (4,5) Estes agentes de acoplamento promovem a adesão das nanopartículas à matriz polimérica. Existem também alguns outros métodos, como o processamento sol-gel *in-situ* de nanopartículas a partir de precursores adequados. (6)

Existem duas formas principais que podem ser consideradas para a utilização de nanocompósitos poliméricos em aplicações têxteis. Os nanocompósitos podem ser fundidos e aplicados sobre fios que são posteriormente usados em malha ou tecido (7) ou em alternativa fazer o revestimento da superfície têxtil com uma formulação à base do nanocompósito polimérico. Esta opção está ainda em desenvolvimento mas revela-se mais prática por se poder incluir nos procedimentos convencionais de acabamento têxtil. Vários métodos podem ser usados para a aplicação aos substratos têxteis, incluindo a estamparia por transferência, o *spray* e a impregnação por *fulardagem*. Destes métodos, a *foulardagem* é a prática mais usada, ajustando a pressão adequada e a velocidade dos rolos de impregnação, seguindo-se os tratamentos térmicos de secagem e fixação.

O revestimento dos substratos têxteis com uma fina camada de nanocompósito polimérico apresenta relevantes vantagens, a saber:

- Os nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de óxido formam camadas bem aderentes de óxidos transparentes sobre os têxteis;
- Estas camadas de óxidos são muito estáveis a altas temperaturas, e a ataques químicos e microbiológicos;
- Melhoram as propriedades mecânicas dos tecidos, enquanto oferecem novas propriedades de superfície;
- O revestimento de óxido metálico pode actuar como agente de transporte de aditivos funcionais incorporados, tais como compostos orgânicos ou biológicos, partículas inorgânicas e polímeros, uma vez que é fácil controlar a porosidade da camada e o grau de imobilização dos compostos incorporados;
- Os revestimentos podem ser preparados à temperatura ambiente e pressão normal em aparelhos convencionais de revestimento utilizados para acabamentos têxteis.

2.2 Funcionalidades em materiais têxteis

O objectivo de produzir um material têxtil com aptidão para se manter limpo é comercialmente muito atraente e tem vindo a ser desenvolvido usando como modelo a natureza, com exemplos desse comportamento quer na flora, quer na fauna. As superfícies das folhas de Lotus são repelentes à água e mantêm-se limpas, devido a micro saliências que lhes conferem rugosidade e a uma cera hidrofóbica que recobre a sua superfície. Este é um exemplo natural que combina as estruturas química e física de superfície para criar um comportamento superhidrofóbico. Uma superfície com ângulo de contacto acima de 150° é considerada como ultrahidrofóbica. Estudos de Wenzel (8) e Cassie – Baxter (9) apresentaram os factores que determinam a “molhabilidade” duma superfície como sendo a energia de superfície e a rugosidade. Ficou provado que aumentando a rugosidade de uma superfície de baixa energia melhora tanto a hidrofobicidade de superfícies hidrofóbicas como a hidrofobicidade de superfícies hidrofílicas. Assim, a adição de nanopartículas a polímeros funcionais hidrofóbicos/hidrofílicos vai melhorar as propriedades do polímero com a incorporação adicional das propriedades funcionais das nanopartículas, nomeadamente no caso da auto-limpeza, como promotoras de hidrofobicidade da superfície. Outros métodos também podem ser usados para a obtenção deste efeito superficial, como a deposição em sol-gel de nanopartículas de sílica modificada com agentes de acoplamento de silano fluorinado

(10), deposição de poli(butilarilato) modificado por nanotubos de carbono (11) ou deposição de nanoclusters de ouro seguida de adsorção química de monocamadas auto-organizadas de n-dodecanotiol em algodão. (12) Com estas modificações, a propriedade de “molhabilidade” dos têxteis de algodão pode mudar de hidrofílica a superhidrofóbica, enquanto que outras propriedades dos têxteis, como o calor e o toque podem ser mantidas, até certo ponto. O trabalho de Ming e seus colegas (13) revelou um método de preparação de filmes superhidrofóbicos que imitam a topologia das folhas de plantas com auto-limpeza como as folhas das framboesas, constituídos por sílica com ligações covalentes a uma matriz epóxida de base polimérica. Hoefnagels et al (14) trabalharam numa abordagem para produzir superfícies superhidrofóbicas em têxteis em algodão, que poderá ser uma reacção única ou em dois passos, *in-situ* que gera partículas de sílica com grupos amino na superfície e que se ligam à superfície do algodão por ligações covalentes. Neste caso, os grupos amino são utilizados para hidrofobizar a superfície através da reacção com mono-epoxi-polidimetilsiloxano funcionalizado. Usando o homopolímero linear 2-aminoetil metacrilato (PAMA) como camada intermédia de ancoragem, Igor Luzinov et al. (15) sintetizou uma nanocamada com polímero na superfície de tecido de poliéster, que quando exposta a tolueno passava a ser hidrofóbica, e hidrofílica depois de ser tratada com metiletilcetona. As alterações na molhabilidade eram assim reversíveis. A gestão de humidade em têxteis com acabamentos hidrofílicos é muito importante para garantir a absorção, que é um dos principais aspectos na área do vestuário para desporto. A utilização de nanocompósitos poliméricos como polímeros para serem extrudidos como fibras torna possível a produção de fibras com funcionalidades acrescidas e novas capacidades, incomparáveis com as fibras sintéticas convencionais. As fibras resistentes ao calor de poliimidoamida (PIA) apresentam porosidade e absorção de humidade acrescidas e com tenacidade adequada para processamento têxtil. (16) Esta fibra foi obtida por modificação do polímero de partida e por selecção apropriada das condições de extrusão.

As partículas inorgânicas bloqueadoras de UV são preferíveis às orgânicas, uma vez que não são tóxicas e são quimicamente estáveis quando expostas a altas temperaturas e aos raios UV. Normalmente usam-se alguns óxidos de semicondutores como o TiO_2 , SiO_2 , ZnO e Al_2O_3 como bloqueadores UV. Segundo a teoria de Rayleigh para se dispersar a radiação UV, com comprimentos de onda entre os 200 e os 400 nm, o tamanho óptimo das nanopartículas a usar tem que estar compreendido no intervalo de 20 a 40 nm. O

nanocompósito polimérico de nano óxido de zinco/polimetilmetacrilato (PMMA) foi sintetizado por Erjun Tange *et al* (17). Estes compósitos podem limitar a agregação do nano ZnO e melhorar a compatibilidade entre o nano ZnO inorgânico e o polímero orgânico. O compósito apresenta propriedades perfeitas de protecção UV o que é indicativo de grande aplicação em têxteis. Mingna Xing *et al* (18) prepararam nanocompósitos de latex poliestireno butacrilato-ZnO. Resultados revelaram que as nanopartículas de ZnO com 6 nm conseguiam bloquear os UV mais eficazmente que as partículas com 100 nm e as micropartículas de ZnO não apresentavam nenhum efeito na absorção dos raios UV pelo compósito polimérico.

Para se obter a funcionalidade antibacteriana usam-se normalmente as nanopartículas de prata, de TiO₂ ou de ZnO. A nanoprata é muito reactiva a proteínas e quando em contacto com bactérias e fungos vai afectar de modo adverso o metabolismo celular, inibindo o crescimento da célula. Para obter têxteis antibacterianos para aplicações biomédicas, Falleta *et al* (19) sintetizaram clusters de prata-poliacrilato e aplicaram-nos em algodão, lã e poliéster. Outra opção para obtenção de têxteis antibacterianos foi desenvolvida por Zhizang Hu *et al* (20) que aplicaram uma emulsão de quitosano/nanopartículas de prata pelo método tradicional de impregnação/secagem/cura. O acabamento obtido demonstrou ter boa durabilidade e resistência a mais de vinte lavagens. Tecidos tratados com nano partículas de TiO₂ fornecem protecção efectiva contra bactérias e descoloração de manchas de sujidade devido ao efeito fotocatalítico capaz de desintegrar matéria orgânica.

Em relação às propriedades de resistência ao calor e à chama, verifica-se que a adição de 2-5 % sobre o peso da fibra de silicatos esfoliados como a montmorilonite (MMT) vai reduzir em 50% a 60% o pico de libertação de calor quando o polímero arde (21-23). A adição de nanoaditivos ao poliuretano para fornecer propriedades de retardamento de chama a uma estrutura têxtil revestida foi estudada por Eric *et al* (24), sendo usados a argila de montmorilonite e oligómeros poliédricos de silsesquioxanos (PPOS), conseguindo-se reduzir apreciavelmente o efeito nefasto de um incêndio.

As propriedades mecânicas das fibras têxteis também dependem significativamente do tipo e da quantidade de nanoaditivos que são adicionados à matriz da fibra (25). Se o aditivo for nanotubos de carbono vai levar a um aumento na resistência à tracção que vai depender do tipo de nanotubo (26) e do seu teor (27). T. Mikolajczyk *et al* (28) examinaram a influência da prata.

A condução eléctrica das fibras têxteis pode ser aumentada adicionando nanopartículas como a grafite, carbono, prata, níquel e ouro. Em tintas convencionais de impressão, conseguem-se imprimir desenhos com padrões de condutividade em tecidos convencionais. (29)

2.3 Durabilidade do efeito funcional

Algumas superfícies têxteis, sendo quase inertes, precisam dum pré-tratamento para tornar alguns grupos funcionais moleculares disponíveis para ligações com os agentes de acabamento, nomeadamente com os nanocompósitos poliméricos e assim tornar durável o efeito funcionalizador. Um tratamento químico com hidroxilaminas ou um tratamento físico com uma radiação plasmática podem ser usados como pré-tratamentos superficiais nos substratos têxteis. (30-31) O tratamento plasmático fornece, em vários substratos como algodão, linho, lã e fibras sintéticas, um aumento do grau de branco e da remoção de gorduras e amido após tratamento prévio, uma maior absorção e fixação de corantes e acabamentos, maior durabilidade dos efeitos funcionais, permitindo disponibilizar grupos funcionais moleculares para ligações efectivas com os nanocompósitos poliméricos. (32-34) Estudos com tratamento de plasma DBD em algodão tratado com acabamento repelente de água à base de fluorocarbonos revelaram que a hidrofobicidade do tecido é significativamente aumentada depois do tratamento plasmático e mantida mesmo depois de cinco lavagens com ângulo de contacto superior a 120°, enquanto que o efeito se perdia rapidamente no substrato não irradiado (Figuras 1 e 2).

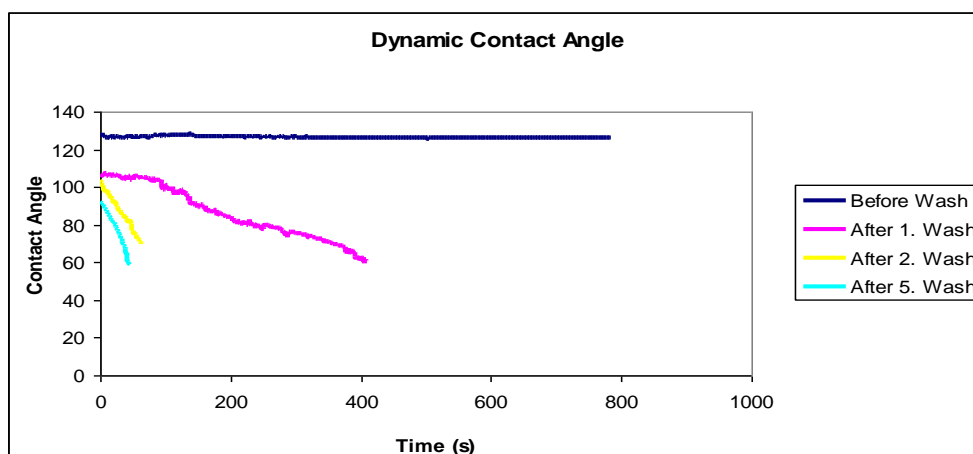


Figure 1. Ângulo de contacto dinâmico em tecido de algodão com acabamento de fluorocarbono, sem tratamento DBD.

A resistência à lavagem é um requisito específico para os têxteis e está fortemente correlacionada com a ligação dos nanocompósitos às fibras.

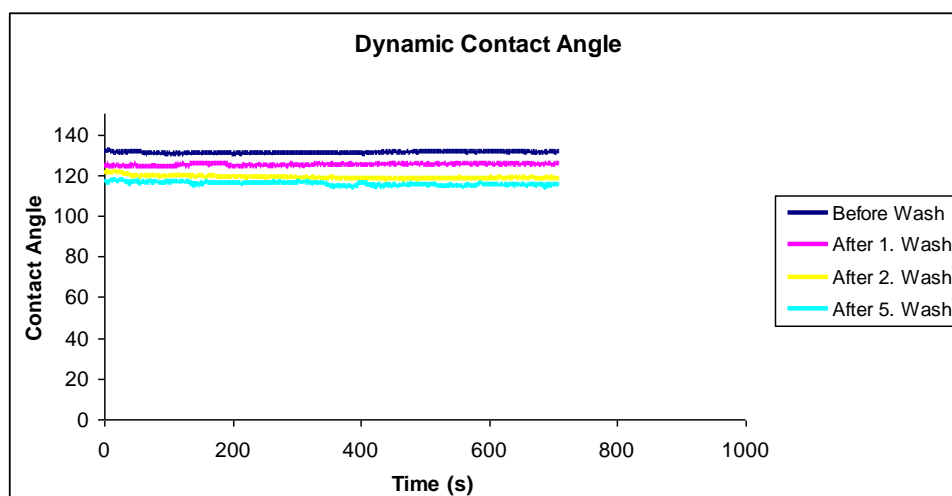


Figura 2. Ângulo de contacto dinâmico em tecido de algodão com acabamento de fluorocarbono, com tratamento plasmático.

Alay *et al* (32) estudaram a aplicação de DBD (descarga dupla barreira), em tecidos acabados com uma dispersão aquosa de nanop prata (Silpure FBR-5) com um ligante polimérico, para investigar a capacidade de resistência à lavagem deste acabamento antibacteriano. Os tecidos acabados foram curados a 170°C, durante noventa segundos. Os resultados mostram que o tratamento plasmático DBD aumenta a capacidade de resistência à lavagem do acabamento antibacteriano com nanop prata no tecido. As concentrações de prata das amostras tratada e não tratada com DBD são apresentadas na Tabela 1, verificando-se a permanência de prata nas amostras lavadas se estas tiverem sido previamente tratadas com descarga plasmática.

Tabela 1- Efeito de plasma DBD com lavagens em amostras acabadas com nanop prata Silpure FBR-5.

Amostras	Concentração de prata em %	
	Antes de lavar	Depois de lavar
Com tratamento DBD	0,55	0,10
Sem tratamento DBD	0,27	Abaixo do limite de detecção

A resistência à lavagem pode ainda ser melhorada com a formação de ligações covalentes entre os nanocompósitos e os substratos têxteis através da matriz polimérica,

podendo estabilizar as nanopartículas, impedindo sua agregação e servindo como um escudo de protecção para a sua libertação para o meio ambiente.

Foi estudada a durabilidade do acabamento com nanocompósito para protecção contra radiações UV em poliamida 6.6. As nanopartículas testadas foram ZnO, Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂ com duas concentrações diferentes de cada nanopartícula e a matriz polimérica foi o polimetilmetacrilato (PMMA). (33)

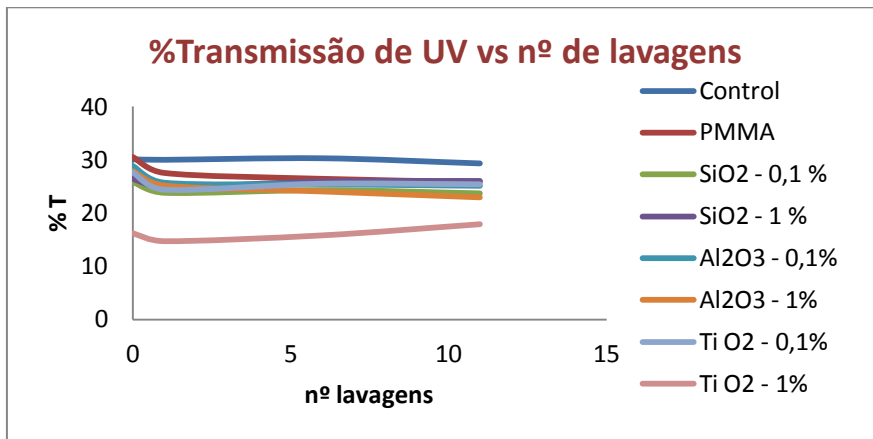


Figura 3. Transmissão de radiação UV com o número de lavagens em tecido de poliamida tratados com diferentes nanocompósitos poliméricos.

A amostra com nanocompósito TiO₂-PMMA revela uma mais eficiente protecção aos raios UV (figura 3), sendo a eficiência mais alta para concentrações mais altas de nanopartículas de ZnO em PMMA quando DBD é aplicado (figura 4). A diminuição da eficiência para maiores concentrações de ZnO-PMMA quando não se aplica tratamento plasmático DBD é provavelmente devida à falta de homogeneidade da distribuição do nanocompósito no tecido de poliamida. O pré-tratamento com plasma evita agregação das nanopartículas na matriz para concentrações mais altas.

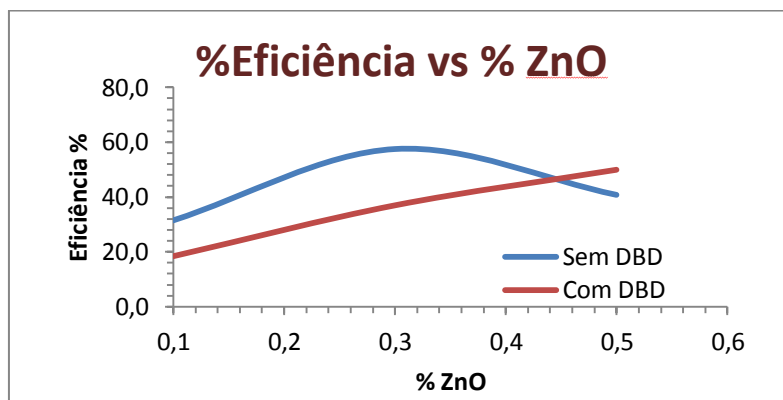


Figura 4. Eficiência do nanocompósito ZnO-PMMA com e sem tratamento DBD.

A durabilidade do acabamento de nanosílica em PMMA sobre poliamida foi também testada com ciclos de abrasão para simulação de uso, não se detectando influência negativa na funcionalidade até 1 500 ciclos de abrasão (figura 5).

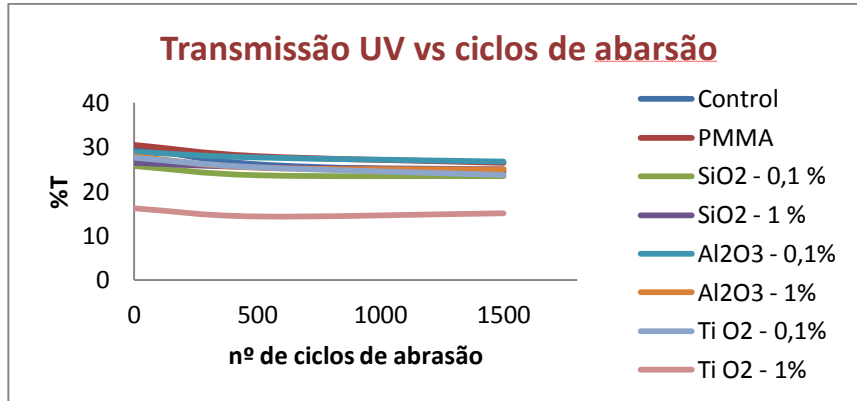


Figura 5. Gráfico da influência dos ciclos de abrasão na protecção UV.

3. Conclusão

A introdução de partículas inorgânicas como aditivo em sistemas poliméricos resultou em nanocompósitos poliméricos que conferem multifuncionalidade aos materiais têxteis aos quais se fixam. Existe um vasto leque de aplicações possíveis nesta área mas algumas das mais bem sucedidas estão directamente associadas ao controlo de absorção de humidade, ao efeito de auto-limpeza, protecção UV, efeito antimicrobiano, retardamento de chama, aumento de resistência mecânica, acabamentos anti-estáticos, entre outros. Um dos desafios a ser vencidos é encontrar soluções para funcionalização que garantam durabilidade face às condições de uso inerentes aos materiais têxteis.

O crescente interesse nos nanocompósitos poliméricos é devido ao grande impulso da nanociência e da nanotecnologia dos últimos anos, com expectativas geradas ao nível do aumento das propriedades funcionais e do aumento da *performance* relativamente os materiais existentes.

A aplicação dos nanocompósitos poliméricos em têxteis é uma área multidisciplinar que compreende áreas como a química e a física de superfícies, a nanociência, a engenharia, o *design* têxtil, entre outras e que permite ao investigador fazer pleno uso da sua imaginação.

4. Bibliografia

1. Vaia, R.A. and Kishnamoorti, R., "Polymer Nanocomposites", American Chemical Society, Vol 804, Washington, DC (2001).
2. Carrado, K.A., Synthetic Organo and Polymer – Clays : Preparation, Characterization and Materials Application, *Appl. Clay. Sci.*, **17**, 1- 23 (2000).
3. Alexandre, M. and Dubois, P., Polymer – Layered Silicate Nanocomposites: Preparation Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng. (R)* , **28**, 1 -63 (2000).
4. Velascio-Santos, C., Martinez, H. A. L., Losada, C. M., Alvarez. C. A., and Castano, V.M., Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes Through an Organosilane, *Nanotechnology*, **13**, 495-498 (2002).
5. Lin, J., Siddiqui, J.A and Ottenbrite, R.M., Surface Modification of Morgan Oxide Particles with Silane Coupling Agents and Organic Dyes, *Polym. Adv. Technology*, **12**, 285 – 292 (2001).
6. Schadler, L.S., In Nanocomposites Science and Technology, Ajayan.P., Schadler.L.S., Braun.P.V (eds) , Wiley- VCH, Weuiheim, Chapter2, pp 77 – 144 (2003).
7. Bourbigot, S., Devaux, E and Flambard, X., Flammability of Polyamide – 6 / Clay Hybrid Nanocomposites Textiles, *Polym. Deg. Stab.*, **75**, 397 – 402 (2002).
8. Wenzel, P.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988-994 (1936).
9. Cassie, A.B.D and Baxter, S., Wettability of Porous Surfaces, *Trans Faraday Soc.* **3**, **40**, 546 – 551 (1944).
10. Qian, B and Shen, Z., Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation Selective Chemical Etching on Aluminium , Copper and Zinc Substrate, *Langmuir*, **21**, 9007 – 9009 (2005).
11. Lau, K.K.S., Bico, J., Teo, K.B.K., Chhowala, M., Amaraturrga, G.A.J., Milhe, W.J., Mckinley, G.H and Gleason, K.K., Superhydrophobic Carbon Nanotubes Forests, *Nano. Lett.*, **3**, 1701 – 1705 (2003).
12. Wu, Y., Bekke, M., Inouc, Y., Sugimura, H., Inoue, M and Takai, O., Thin Films with Nanotextures for Transparent and Ultrawater-Repellent Coatings Produced from Trimethyl Methoxy Silane by Microwave Plasma CVD, *Chem. Vap. Deposition.*, **8**, 47 – 50 (2002).
13. Ming, W., Wu, D., Van Benthem, R and Dewith, G., Superhydrophobic Films from Raspberry Like Particles, *Nano. lett.*, **5**, 2298 – 2301 (2005).
14. Hoefnagels, H.F., Wu, D., Dewith, G and Ming, W., Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles, *Langmuir*, **23**, 13158 – 13163 (2007).
15. Luzinov, I and Tsukruk, V.V., Ultra Thin Triblock Copolymer Films on Tailored Polymer Brushes, *Macromolecules*, **35**, 5963 – 5973 (2002).

16. Mikotajczyk, T., Effect of AS- Spun Draw Ratio and the Extend of Deformation During Fiber Drawing on the Structure and Properties of Fibers from a Raw Polyimideamide Material, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, **10**, 52– 54 (2002).
17. Erjun, T., Guo, X., Xing, S., Ma, X and Xing, F., Synthesis of Nano- ZnO/ Poly(Methacrylate) Composite Microsphere Through Emulsion Polymersation and Its UV Shielding Properties, *Colloid. Polym. Sci.*, **284**, 422 – 428 (2006).
18. Mingna, X., Guaugxin, G., You, B and Wu, L., Preparation and Characterization of Poly(Styrene Butryacrylate) Latex/ Nano- ZnO Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1923 – 1931 (2003).
19. Falleta, E., Massimo, B., Emiliano, F., Antenella, L., Giovanna, P., Alessio, B., Pierandrea, N., Patrizia, C and Piero, B., Clusters of Poly(Acrylate) and Silver Nanoparticles: Structure and Application for Antimicrobial Fabrics, *J. Phy. Chem.* **112**, 11758 – 11766 (2008).
20. Yeon, S.M., Kyun, K.D and Jui, I.K., Electrospun TiO₂ Electrodes for Dye – Sensitized Solar Cells, *J. Nanotechnology*, **15**, 1861 – 1865 (2004).
21. Zhao, C., Qui, H., Gong, F. Feng, M., Zhang, S and Yang, M., Mechanical Thermal and Flammability Properties of Polyethylene /Clay Nanocomposites, *Poly. Degrad. Stab.*, **87**, 183 – 189 (2005).
22. Morgan, A.B., Kashiwagi, T., Harris Jr, R.H., Chyall, L.J and Gilman, J.W., Flammability of Polystyrene Layered Silicates (clay) Nanocomposites: Carbonaceous Char Formation, *Fire. Mater.*, **26**, 247 – 253 (2002).
23. Gilman, J.W., Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered Silicates(clay) Nanocomposites, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 31 – 49 (1999).
24. Devaux, E., Rochery, M and Bourbigot, S., Polymethane / Clay and Polyurethane / POSS Nanocomposites as Flame Retardant Coating for Polyester and Cotton Fabrics, *Fire. Mater.*, **26**, 149 – 154 (2002).
25. Mikolajczyk, T., Bogun, M and Rabeij, S., Comparative Analysis of the Structural Parameters and Strength Properties Of Polyacrylonitrile Fibers Containing Ceramic Nanoadditives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2346 – 2350 (2007).
26. Chae, H.G., Sree Kumar, T.V., Uchida, T and Kumar, S., A Comparison of Reinforced Efficiency of Various Types of Carbon Nanotubes in Polyacrylonitrile Fiber, *Polymer*, **46**, 10925 – 10935 (2005).
27. SreeKumar, T.V., Liu, T., Min, B.G., Guo, H., Kumar, S., Hauge, R.H., Smally, R.E., SWNT/PAN Composite Fibers, *Adv. Mater.*, **16**, 58 – 61 (2004).
28. Mikotajczyk, T., Szparaga, G and Janowska, G., Influence of silver nano-additive amount on the supramolecular structure, porosity, and properties of polyacrylonitrile precursor fibers, *Polym. Adv. Technol.*, 9995 – 9999 (2009).

29. Meoli, D and May – Plumbe, T., Interactive Electronic Textile Development, *Journal of Textile and Apparel, Technology Management*, **2**, 1 – 12 (2002).
30. Susie, J.M., Jonathan, P.C., Anita, J.H., Kate, C., Jolon, M.D and Warren, G.B., Covalent Modification of the Wool Fiber Surface: The Attachment and Durability of Model Surface Treatments, *Text. Res. J.*, **78**, 1087 – 1097 (2008).
31. Noémia Carneiro, Souto, A.P and Nogueira, C., Reactive Pad Batch Dyeing in CORONA Discharged Fabrics, *Journal of natural fibers*, Vol **4**, 51 -65 (2007).
32. Alay, S., Goktepe, F., Souto, A.P., Carneiro, N., Fernandes, F and Dias, P., Improvement of Durable Properties of Surgical Textiles Using Plasma Treatment, Proceedings of 6th World Textile Conference AUTEX 2007, Tampere, Finlandia, 26-27 Junho, (2007).
33. Oliveira, F., Carneiro, N., Souto, A.P and Dias, P., Reactive Dyeing of Polyamide 6.6 by Plasmatic Modification, CIRAT III, Sousse, Tunísia, 12-16 Novembro 2008.
34. Carneiro, N., Souto, A.P., Silva, F., Marimba, A., Tena, B., Ferreira, H and Magalhaes, V., *Coloration Technology Society of Dyes and Colourist*, **117**, 298 – 302 (2001).
35. Carneiro, N., Souto, A. P., Gowri, S., Ventura, S., “UV protection of Polyamide fabrics with polymeric nanocomposites”, Communication in The 39th Textile Research Symposium in New Delhi, India, 16-20 Dec. (2010).