

Joanna LEWARTOWSKA
Bogumił GAJDZICKI
Ewa MACHNIKOWSKA-KIEREŚ

WPŁYW NANOCZĄSTECZKOWEGO DITLENKU TYTANU OTRZYMANEGO METODĄ ZOL-ŻEL NA WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE WYROBÓW WŁÓKIENNICZYCH^{*)}

STRESZCZENIE *Nowe możliwości wytwarzania materiałów o wielofunkcyjnych właściwościach ochronnych stwarza wykorzystanie nanotechnologii. Wielu naukowców zajmuje się wytwarzaniem i badaniem właściwości TiO_2 o rozdrobnieniu nano na różnych podłożach (polimerowych, ceramicznych). Związek ten posiada właściwości barierowe dla UV, a także fotokatalityczne, samoczyszczące, bakteriobójcze, antystatyczne, neutralizacji zapachów.*

W referacie przedstawiono wyniki wstępnych badań wpływu nanocząsteczkowego ditlenku tytanu (TiO_2) na właściwości barierowe dla promieniowania UV wyrobów włókienniczych. Badania obejmowały uzyskanie nanodispersji TiO_2 metodą zol-żel, a następnie jej aplikacji na dzianiny i tkaniny z włókien bawełnianych, najczęściej stosowanych w letniej odzieży. Oceniano właściwości ochronne przed UV poprzez pomiar transmitancji promieniowania nadfioletowego na spektrofotometrze Jasco 550. Zbadany został wpływ procesu dogrzewania, dodatku środków dyspergujących na trwałość uzyskanego efektu barierowego po wielokrotnym praniu użytkowym.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nano TiO_2 , UPF, tekstylia ochronne

^{*)} Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006...2009 jako projekt badawczy nr 3 T08A 045 30.

mgr inż. Joanna LEWARTOWSKA
e-mail: lewartowska@mail.iw.lodz.pl

dr inż. Bogumił GAJDZICKI
e-mail: bgajk410@p.lodz.pl

mgr inż. Ewa MACHNIKOWSKA-KIEREŚ
e-mail: kieres@mail.iw.lodz.pl

Instytut Włókiennictwa

1. WSTĘP

Termin *nanotechnologia* po raz pierwszy został wprowadzony przez Taniguchiego [7] w latach siedemdziesiątych, a na początku lat osiemdziesiątych został zdefiniowany jako technologia bardzo drobnych cząstek, gdzie ich wymiary, w zakresie 0,1 – 100 nm, odgrywają kluczową rolę. Cząstki substancji o wielkości „nano” zawieszona w substracie lub naniesiona na materiał nadają mu zupełnie nowe właściwości, zwłaszcza powierzchniowe. W obszernej literaturze dotyczącej tej dziedziny, można odnotować bardzo różne wykorzystanie tak zmodyfikowanych właściwości wyrobów, w tym również podłoży włókienniczych, w szeregu praktycznych zastosowaniach [2, 5, 6]. Kilka wybranych przykładów wymieniono poniżej.

- Wyroby wykończone nano cząstkami kryształów piezoceramicznych mogą służyć jako sensory, tekstylia takie, po przyłożeniu do ciała, monitorują funkcjonowanie organizmu, np. pracę serca, puls.
- Nanocząstki dwutlenku tytanu nadają wyrobom właściwości barierowe dla UV, a także samoczyszczące, bakteriostatyczne, antystatyczne, neutralizacji zapachów.
- Nanocząstki związków żelaza wprowadzane do materiału nadają właściwości elektroprzewodzące i magnetyczne.
- Nanocząstki srebra wprowadzane do materiału nadają właściwości antybakteryjne.

Wytworzenie nowych, funkcjonalnych wyrobów włókienniczych przez aplikowanie na nie nanocząstek odbywa się najczęściej dwustopniowo. Najpierw trzeba wytworzyć stabilną nanosubstancję o określonej wielkości cząstek, które muszą być zabezpieczone przed agregacją. W drugim etapie wytworzone nanosubstancje w postaci emulsji, dyspersji czy folii nanoszone są na wyrób włókienniczy (tkanina, dzianina, włóknina). Nanoszenie to można wykonać z zastosowaniem takich technik wykończalniczych jak napawanie, natryskiwanie, powlekanie. Stosuje się również wprowadzanie nanocząstek podczas procesów wytwarzania włókien chemicznych.

Zastosowanie nanocząsteczek TiO_2 wyraźnie poprawia właściwości ochronne tekstyliów przed promieniowaniem UV. J. Beringer [1] przedstawił wyniki badań współczynnika ochrony przed UV – UPF, wyznaczanego według normy australijsko-nowozelandzkiej AS/NZS 4399:1996 (warunki pomiaru transmitancji jak w normie europejskiej EN-13758-1). W tabeli 1 przedstawiono wartości współczynnika UPF dla różnych płaskich wyrobów włókienniczych przed i po naniesieniu 2 % nano TiO_2 .

TABELA 1

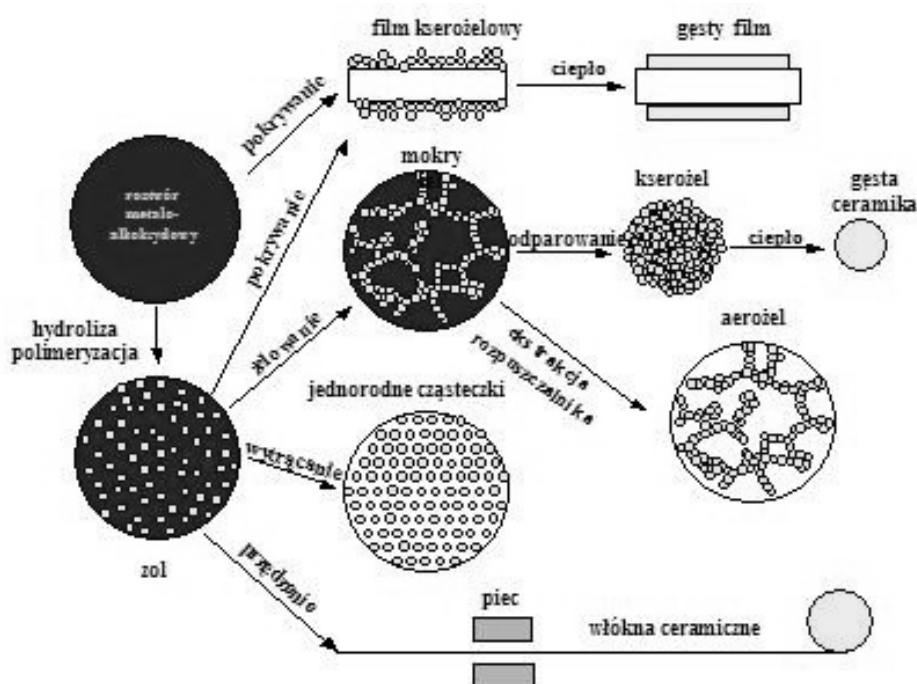
Wartości współczynnika ochrony przed UV – UPF dla tekstyliów bez i z naniesioną powłoką nano TiO₂.

Rodzaj surowca płaskiego wyrobu włókienniczego, masa powierzchniowa	UPF (bez nanoTiO ₂)	UPF (2% nanoTiO ₂)
Bawełna 100%, 142 g/m ²	10	35
Poliester 50%/Bawełna 50%, 125 g/m ²	30	50
Poliamid 100%, 97 g/m ²	5	25

Jak wynika z tabeli 1 powłoka z nano dwutlenku tytanu zdecydowanie poprawia właściwości ochronne płaskich wyrobów włókienniczych, najbardziej dla włókien poliamidowych (pięciokrotnie).

Metoda zol - żel jest najbardziej odpowiednią metodą wykorzystywaną do modyfikacji wyrobów włókienniczych tlenkami metali. Technika ta stosowana jest do otrzymywania nieorganicznych tlenków z użyciem prekursorów, którymi są alkoholany metali lub roztwory koloidalne uwodnionych tlenków [3, 4, 8].

Na rysunku 1 przedstawione zostały w formie schematu przemiany możliwe do wykonania w procesie zol-żel. Formy powstających segmentów polimerowych są uzależnione od rodzaju stosowanego katalizatora w procesie zol-żel. W procesie zol-żel katalizowanym kwasowo powstają głównie liniowe lub bezładnie rozgałęzione polimery, natomiast katalizowanym zasadowo otrzymywane są wysoce rozgałęzione klastry.



Rys. 1. Schemat przemian możliwych do wykonania w procesie zol-żel [www.chemat.com]

Od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku w Instytucie Włókiennictwa w Łodzi prowadzone są badania nad nowymi technologiami prowadzącymi do otrzymywania tekstyliów funkcjonalnych, w tym barierowych dla promieniowania UV, a także tekstyliów inteligentnych (ang. smart textiles).

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały użyte w badaniach

- Materiały włókiennicze:
 - dzianina bawełniana bielona chemicznie o masie powierzchniowej 142 g/m²,
 - tkanina bawełniana bielona chemicznie o masie powierzchniowej 134 g/m²,
 - tkanina bawełniana bielona chemicznie o masie powierzchniowej 151 g/m².
- Chemikalia:
 - prekursor TiO₂ **Titanium tetraisopropoxide 97%(TIPT)** prod. Sigma-Aldrich,
 - środek dyspergujący **D1**– produkt kondensacji aromatycznych kwasów sulfonowych, anionowy,
 - środek dyspergujący **D2** – na bazie poliakrylanów, anionowy.
- Urządzenia wykorzystane w badaniach:
 - Napawarka laboratoryjna f-my Benz
 - Barwiarka laboratoryjna f-my Benz

Proces uszlachetniania wyrobów włókienniczych wykonany został poprzez inkorporację wodnych dyspersji nano TiO₂ metodą napawania – suszenia – dogrzewania.

Pranie użytkowe, w temperaturze 40 °C, próbek wykończonych wyrobów włókienniczych wykonywano zgodnie z normą PN EN ISO 105 °C 06:1996/Apl:1999(metoda A1M)

2.2. Metody oceny

Badanie absorbancji promieniowania nadfioletowego przez roztwory oraz wyznaczanie współczynnika UPF ochrony przed promieniowaniem UV wyro-

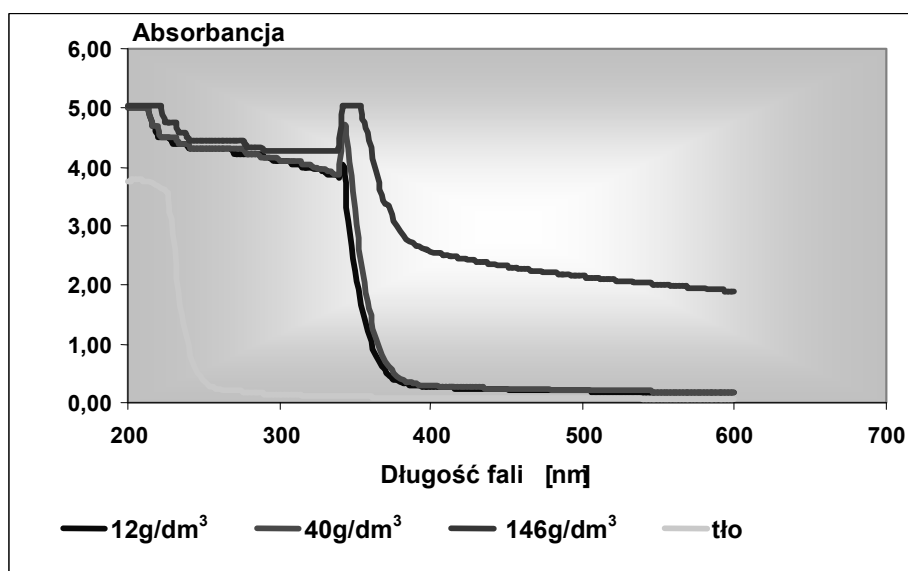
bów włókienniczych (zgodnie z normą PN EN 13758 -1:2002) wykonywano przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru Jasco 550 (Japonia).

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Właściwości roztworów zawierających nanoTiO₂ otrzymanych metodą zol-żel

Nanocząsteczkowy ditlenek tytanu uzyskano metodą zol-żel z prekursora TIPT stosując hydrolizę katalizowaną kwasowo. W celu wyznaczenia charakterystyki widmowej otrzymanych wodnych dyspersji wykonano pomiar absorbancji w zakresie promieniowania od 190 do 600 nm na spektrofotometrze UV-VIS Jasco V-550. Zbadany został wpływ ilości prekursora TIPT na wartość absorbancji promieniowania UV.

Wyniki badań przedstawione zostały na rys. 2 i 3



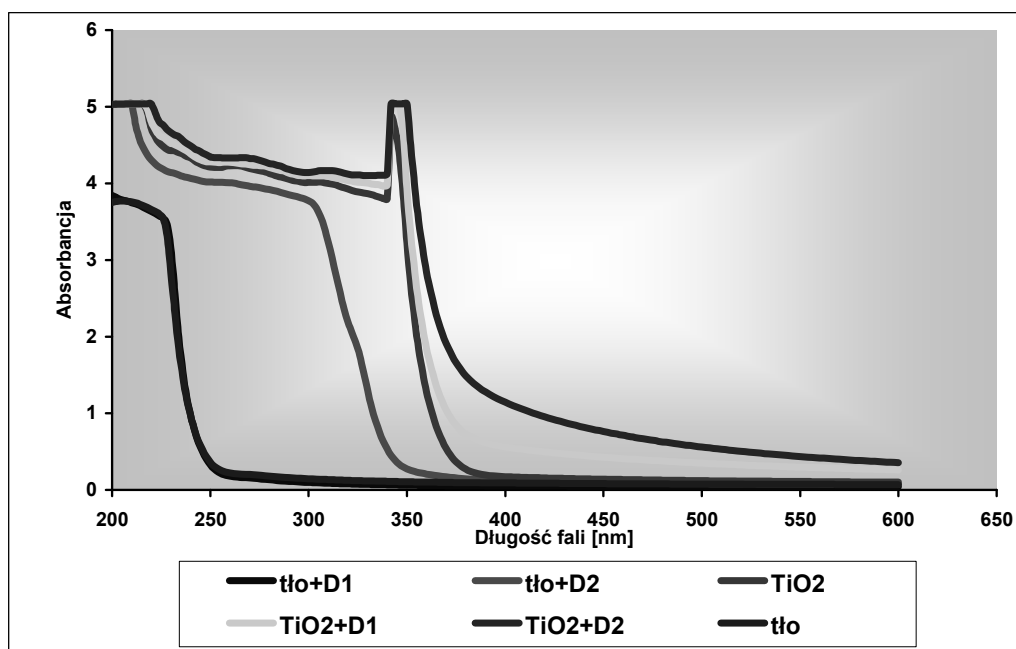
Rys. 2. Wpływ ilości prekursora TIPT na wartość absorbancji promieniowania w zakresie UV

Krzywe na rysunku 2 obrazują zmiany absorbancji dla różnych stężeń prekursora TIPT w roztworze w zależności od długości fali. Analizując wykresy

można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężenia prekursora TIPT w wodnej dyspersji wzrasta wartość absorbancji promieniowania UV. Maksymalne pochłanianie światła występuje w zakresie długości fali $\lambda = 350$ nm.

Z uzyskanych danych wynika także, że już dla roztworów zawierających najmniejszą ilość prekursora TIPT 12 g/dm^3 obserwuje się pochłanianie promieniowania UV w zakresie UV-A i UV-B.

W dalszej kolejności wykonane zostały badania wpływu dodatku, w ilości 1 g/dm^3 , środków dyspergujących D1 i D2 do kąpieli, przed wytworzeniem wodnej nano dyspersji, w roztworze o stężeniu 40 g/dm^3 TIPT, na zmianę charakteru poszczególnych krzywych absorbancji promieniowania UV. Otrzymane wyniki przedstawione zostały na rys. 4.



Rys. 3. Wpływ dodatku środków dyspergujących do wodnej dyspersji 40 g/dm^3 prekursora TIPT na wartość absorbancji promieniowania

Analizując krzywe widmowe przedstawione na rys. 3 można stwierdzić, że dodatek środków dyspergujących do roztworu TIPT powoduje nieznaczny wzrost pochłaniania promieniowania w zakresie promieniowania UVA i UVB.

3.2. Inkorporacja nanoTiO₂ na wyroby włókiennicze

Drugi etap badań polegał na inkorporacji nano TiO₂ uzyskanego metodą zol-żel na wyroby włókiennicze w procesie napawania – suszenia – dogrze-

wania. Otrzymanymi mieszaninami nano TiO_2 o różnym stężeniu prekursora TIPT, z dodatkiem lub bez dwóch środków dyspergujących, napawano dwie tkaniny i jedną dzianinę bawełnianą stosując stały docisk wałków wyzymających. Próbkę napawanych materiałów włókienniczych suszono, a następnie dogrzewano w temperaturze 100°C .

Właściwości ochronne badanych wyrobów włókienniczych przed promieniowaniem UV wyznaczone zostały zgodnie z normą PN-EN 13758:2002 poprzez pomiar transmitancji promieniowania UV przez pojedynczą warstwę próbki włókienniczej na dwuwiązkowym spektrofotometrze UV-VIS Jasco V-550, wyposażonym w kulę całkującą.

Wyniki obliczeń współczynnika UPF próbek tkaniny i dzianiny zamieszczono w tab. 2.

TABELA 2

Wyniki pomiaru współczynnika UPF próbek wyrobów włókienniczych z naniesionym roztworem nano TiO_2

Nazwa próbki	Współczynnik UPF przed praniem		Współczynnik UPF po 5-ciokrotnym praniu w 40°C	
	po napawaniu i suszeniu	po napawaniu, suszeniu i dogrzewaniu w 100°C	po napawaniu i suszeniu	po napawaniu, suszeniu i dogrzewaniu w 100°C
Dzianina o masie powierzchniowej 142 g/m^2				
Surowa	6,1	7,3	6,6	6,7
12 g/dm^3 TIPT	46,5	>50	35,0	>50
40 g/dm^3 TIPT	>50	>50	40,0	44,0
146 g/dm^3 TIPT	>50	>50	>50	>50
Tkanina o masie powierzchniowej 134 g/m^2				
Surowa	2,9	3,4	3,5	4,2
12 g/dm^3 TIPT	9,2	10,1	12,7	12,4
40 g/dm^3 TIPT	9,2	10,5	8,4	3,6
146 g/dm^3 TIPT	13,3	15,1	12,9	15,3

Z analizy tych wartości wynika, że dla dzianiny bawełnianej o masie powierzchniowej 142 g/m^2 i współczynnika UPF równym 6,1, już przy stężeniu 12 g/dm^3 TIPT uzyskano wysoki wzrost współczynnika UPF do wartości 46,5. Uzyskany efekt barierowy przed promieniowaniem UV na dzianinie nieznacznie ulega poprawie po procesie dogrzewania w temperaturze 100°C .

Po jednokrotnym procesie prania w temp. 40°C współczynnik UPF dla tak wykończonej dzianiny ulega zmniejszeniu, lecz nadal wartość współczynnika UPF wykończonych nano TiO_2 próbek dzianin jest wysoka i wynosi około 40.

Zdecydowanie gorszy efekt właściwości barierowych przed promieniowaniem UV uzyskano stosując tkaninę o masie powierzchniowej 134 g/m² i wyjściowym współczynniku UPF = 2,9, dla której po procesie napawania wodną dyspersją zawierającą 146 g/dm³ TIPT wartość współczynnika UPF wzrasta jedynie do wartości 15,1. Z tego powodu do dalszych badań wytypowano tkaninę o większej masie powierzchniowej 150 g/m², dla której wartość współczynnika UPF wynosiła 4,2.

W dalszej części pracy zbadano wpływ dodatku, w ilości 1 g/dm³, środków dyspergujących D1 oraz D2 do roztworu zawierającego 40g/dm³ prekursora TIPT wykończonych tekstyliów, a także wpływ procesu dogrzewania i prania w temperaturze 40°C na wartość współczynnika UPF.

Wyniki badań zamieszczono w tabeli 3.

TABELA 3

Wyniki pomiaru współczynnika UPF próbek wyrobów włókienniczych z naniesionym roztworem TiO₂ z dodatkiem środków dyspergujących, po dogrzewaniu, po jednym i 5-ciokrotnym praniu w 40 °C.

Nazwa próbki	Współczynnik UPF			
	bez dogrzewania	po jednym praniu w 40°C	po 5-ciokrotnym praniu w 40°C	po dogrzewaniu w 100°C
1	2	3	4	5
Dzianina o masie powierzchniowej 142 g/m ²				
Surowa	6,1	6,8	7,0	7,3
TiO ₂	>50	40,8	35,2	>50
TiO ₂ +D1	>50	45,9	33,8	47,5
TiO ₂ +D2	>50	46,6	36,3	>50
Tkanina o masie powierzchniowej 150 g/m ²				
Surowa	4,2	4,2	3,9	4,87
TiO ₂	32,8	29,4	24,4	35,01
TiO ₂ +D1	26,8	22,3	20,0	27,4
TiO ₂ +D2	32,1	29,7	28,6	40,3

Dla dzianiny bawełnianej zastosowanie obu środków dyspergujących D1 i D2 spowodowało niewielki wzrost wartości współczynnika UPF. Natomiast w przypadku tkaniny nie zaobserwowano takiego wzrostu UPF. Można stwierdzić, że dodatek tego typu środków nie powoduje istotnej poprawy zarówno samego efektu barierowego wykończonego wyrobu ani nie podnosi jego odporności na pranie.

4. PODSUMOWANIE

W celu nadania trwałych właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV wyrobom włókienniczym zastosowano nanodyspersję TiO_2 uzyskaną metodą zol-żel z prekursora Titanium tetraisopropoxide (TIPT).

Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia prekursora nano TiO_2 , w badanym roztworze, wzrasta ilość pochłoniętego promieniowania w zakresie od 200 do 400 nm. Dla roztworu o stężeniu prekursora 146 g/dm^3 TIPT obserwuje się maksymalne pochłanianie promieniowania w zakresie UVA i UVB. Dodatek środków dyspergujących do roztworu w procesie wytwarzania nano – TiO_2 powoduje niewielki wartości absorbancji promieniowania w zakresie UV.

Wraz ze wzrostem stężenia TIPT w roztworach napawających wzrasta współczynnik UPF wykończonych wyrobów włókienniczych – tkanin i dzianin bawełnianych. Po wykończeniu białej dzianiny bawełnianej roztworem o optymalnym stężeniu TIPT (40 g/dm^3) uzyskano współczynnik UPF > 40. Uzyskany efekt barierowy przed promieniowaniem UV jest trwały na proces wielokrotnego prania w temperaturze $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Zgodnie z drugą częścią normy europejskiej PN-EN 13758-2:2005, dotyczącą klasyfikacji i znakowania odzieży o właściwościach ochronnych przed działaniem promieniowania UV, współczynnik ochrony przed UV – UPF dla wszystkich elementów odzieży powinien być większy od 40.

Stwierdzono, że proces dogrzewania tekstyliów w temperaturze $100 \text{ }^\circ\text{C}$ poprawia właściwości ochronne przed promieniowaniem UV.

Dodatek środków dyspergujących do roztworów prekursora nano TiO_2 nie wpływa zasadniczo na współczynnik UPF wykończonych wyrobów włókienniczych.

LITERATURA

1. Beringer J., Hofer D.: Nanotechnology and its application; Melliland Textilberichte, Vol.9, str. 25-29, 2004
2. Chou T.P Chandrasekaran C. Limmer S. Nguyen C. Cao G.: "Organic-inorganic sol-gel coating for corrosion protection of stainless steel" Journal of Materials Science Letters: ", Vol.21, No. 3, str. 251-255, February 2002
3. Daoud W. A., Xin J. H. Zhang Y: "Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities", Surface Science, Vol. 599, str. 69-75, 2005

4. Luo M., Zhang X. L., Chen S. L.: "Enhancing the wash fastness of dyeing by a sol-gel process. Part 1. Direct dyes on cotton", *Coloration Technology* Vol. 119, No. 5, str.297, September 2003
5. Prieto O. Feroso J. Nunez Y. et al.: "Ce-colouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂", *Solar Energy*, Vol. 79 str. 376-383, 2005
6. Rizzo G. Barila P. Galvago S. Neri G. Arena A. Patane S. Saitta G: "Sol-gel glass from organic modified silicates for optics applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 26, No. 1, str. 1017-1021, January 2003
7. Taniguchi N.: "On the basic concept of nanotechnology" *Proc. Int. Conf. Eng. Tokio Part 2*; 18-23, 1974
8. Xin J. H., Daoud W. A., Kong Y.Y."A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics", *Textile Research Journal*, Vol. 74, No. 2, str. 97-100, February 2004

Rękopis dostarczono, dnia 31.08.2006 r.

THE INFLUENCE OF NANO-TiO₂ OBTAINED ACCORDING TO SOL-GEL METHOD ONTO BARRIER PROPERTIES OF TEXTILE FABRICS

J. LEWARTOWSKA, B. GAJDZICKI,
E. MACHNIKOWSKA-KIEREŚ

ABSTRACT *Nanotechnology opens new possibilities of manufacturing materials of multifunctional protective properties. Many researchers work on production and assessment of nano-TiO₂ on different bases/substrates (polymer, ceramic).*

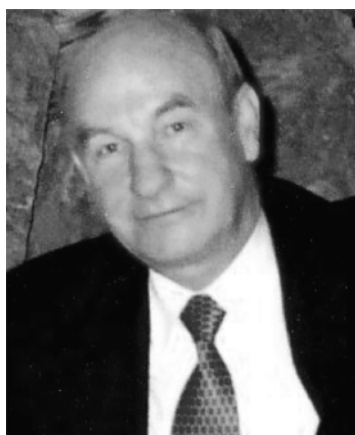
Nano-TiO₂ has barrier properties against UV as well as photocatalytic, self-cleaning, bactericidal, antistatic and deodorizing properties.

The paper presents results of initial studies on the effect of nano-TiO₂ on barrier properties of textile fabrics against UV radiation. The studies covered:

- acquisition of TiO₂-nano-dispersion according to sol-gel method,*
- nano-TiO₂ dispersion application on cotton knitted and woven fabrics – most often used for summer clothes.*

Barrier properties against UV radiation were evaluated by ultraviolet radiation transmittance using JASCO 550 spectrophotometer. The influence of heating up and addition of dispersing agents on the durability of obtained UV barrier effect were also examined after repeated washing cycles.

Mgr inż. Joanna Lewartowska w roku 1972 ukończyła Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej. Jest starszym specjalistą badawczo-technicznym w Laboratorium Ekologicznych i Chemicznych badań Wyrobów i Procesów Wykończalniczych w Instytucie Włókiennictwa w Łodzi. Specjalność – procesy chemiczne stosowane w technologii włókienniczej, a w szczególności w takich operacjach jak bielenie, barwienie, wielofunkcyjne wykończenie tekstyliów.



Dr inż. Bogumił Gajdzicki w roku 1971 ukończył Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej. Jest nauczycielem akademickim w Instytucie Architektury Tekstyliów Politechniki Łódzkiej i pracownikiem naukowym w Instytucie Włókiennictwa. Specjalność – procesy chemiczne stosowane w technologii włókienniczej, a w szczególności w takich operacjach jak bielenie, barwienie, chemiczna modyfikacja włókna.

Mgr inż. Ewa Machnikowska-Kiereś w roku 1992 ukończyła Wydział Włókienniczy Politechniki Łódzkiej. Jest asystentem w Laboratorium Ekologicznych i Chemicznych badań Wyrobów i Procesów Wykończalniczych w Instytucie Włókiennictwa w Łodzi. Specjalność – procesy chemiczne stosowane w technologii włókienniczej, a szczególnie badanie potencjału elektrokinetycznego. Jest z-cą Kierownika technicznego w zakresie badań palności w akredytowanym laboratorium IW.

