

Powłoki o właściwościach samoczyszczących aplikowane na materiały tekstylne

Self-cleaning coatings for textile applications

Iwona Masłowska-Lipowicz^{*}, Anna Słubik, Łucja Wyreńska

Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Przemysłu Skórzanego

Abstrakt

Właściwości samoczyszczące powierzchni cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na szerokie możliwości ich zastosowań w różnych gałęziach przemysłu (tekstylna, budownictwo, urządzenia sanitarne, części samochodowe, panele fotowoltaiczne, urządzenia elektroniczne, lotnictwo, kosmonautyka i in.). Powierzchnie samoczyszczące mogą mieć właściwości hydrofobowe lub hydrofilowe. Samoczyszczące tekstylia umożliwiają oszczędzanie wody, środków piorących, energii i czasu. Ponadto, są odporne na przenikanie wody i kumulowanie zanieczyszczeń na ich powierzchni. Opracowano metodę modyfikacji tkaniny bawełnianej w celu nadania jej właściwości samoczyszczących. Metoda ta opiera się na aplikacji poli(dimetylosiloksanu) oraz nanometrycznego dwutlenku tytanu na tkaninę bawełnianą.

Abstract

Self-cleaning properties of surfaces are of great interest due to the wide range of their applications in various industries (textiles, construction, sanitary equipment, automotive parts, photovoltaic panels, electronic devices, aviation, aerospace, etc.). Self-cleaning surfaces can have hydrophobic or hydrophilic properties. Self-cleaning textiles allow saving water, detergents, energy and time. Moreover, they are resistant to water penetration and accumulation of contaminants on their surface. A method of modifying cotton fabric in order to make it self-cleaning has been developed. This method is based on the application of poly(dimethylsiloxane) with terminal hydroxyl groups and nanometric titanium dioxide to cotton fabric.

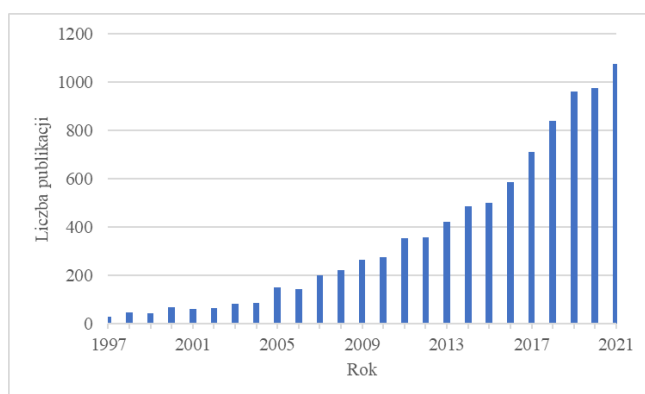
Słowa kluczowe: tekstylia samoczyszczące, tekstylia hydrofobowe, poli(dimetylosiloksany), fotokatalityczne usuwanie zbrudzeń, dwutlenek tytanu, metoda zol-żel

Keywords: self-cleaning textiles, hydrophobic textiles, poly(dimethylsiloxanes), photocatalytic contaminants removal, titanium dioxide, sol-gel method

^{*}autor korespondencyjny: dr inż. Iwona Masłowska – Lipowicz: i.maslowska@ips.lodz.pl

1. Wstęp

Innowacyjne modyfikacje materiałów tekstylnych w celu nadania im odpowiednich funkcji, np. repelentnych [1], antybakteryjnych [2-4], czy samoczyszczących [17, 18, 20] są szeroko opisywane. Koncepcja samooczyszczania jest inspirowana zjawiskami występującymi w naturze (liście lotosu, liście ryżu, płatki róży, skrzydła motyla, oczy komara, stopy gekona i in.) [5-7]. Powierzchnie samoczyszczące to powierzchnie, do których brud nie przylega lub jest z nich z łatwością usuwany np. wraz z deszczem. Zainteresowanie naukowców powierzchniami samoczyszczącymi stale rośnie (Rys. 1), ponieważ mogą mieć zastosowanie w wielu dziedzinach (tekstylna, budownictwo, urządzenia sanitarne, części samochodowe - karoseria, lusterka, panele fotowoltaiczne, urządzenia elektroniczne kosmonautyka i in.) [8]. Jest to rozwiązanie ekonomiczne i ekologiczne zapewniające mniejszą częstotliwość czyszczenia, a w przypadku tekstyliów prania, mniejsze zużycie wody, środków piorących, a tym samym oszczędność energii, kosztów prania/czyszczenia i czasu. Takie powierzchnie mogą zapewnić użyteczną odporność na zanieczyszczenia [18], oblodzenie [9], korozję [10] i mają zdolność oddzielania wody od oleju [11].



Rys. 1. Liczba publikacji od 1997 do 2021, słowo kluczowe self-cleaning, baza Scopus

[źródło: opracowanie własne].

Badanie zachowania powierzchni w stosunku do wody (hydrofobowość, hydrofilowość) i zanieczyszczeń organicznych – niepolarnych (oleofilowość, oleofobowość) może określić jej charakter samooczyszczający. Aby oszacować właściwości samoczyszczące powierzchni naukowcy badają m. in.:

- energię powierzchniową,
- chropowatość powierzchni,
- kąt zwilżania powierzchni cieczą tj. kąt utworzony przez powierzchnię płaską ciała stałego i płaszczyznę styczną do powierzchni cieczy graniczącej z tym ciałem stałym,
- zachowanie się powierzchni w stosunku do zanieczyszczeń: czy dany rodzaj zanieczyszczenia powoduje zmianę wizualną na powierzchni.

Samooczyszczające powierzchnie mogą mieć charakter, zarówno hydrofilowy [12, 22], jak i hydrofobowy [18-20]. Zwilżalność powierzchni przez daną ciecz, określa się poprzez pomiar kąta zwilżania powierzchni cieczą. Kąt zwilżania bliski 0° oznacza, że powierzchnia jest całkowicie zwilżalna, czyli superhydrofilowa. Kąt zwilżania większy od 0° , ale mniejszy od 90° oznacza, że powierzchnia jest dobrze zwilżalna, czyli hydrofilowa. Kąt zwilżania powyżej 90° , ale poniżej 150° oznacza, że powierzchnia jest słabo zwilżalna, czyli hydrofobowa. Z kolei, kąt zwilżania powyżej 150° oznacza, że powierzchnia jest całkowicie niezwilżana czyli superhydrofobową [13].

Literatura licznie opisuje wytwarzanie materiałów tekstylnych o właściwościach hydrofobowych i samoczyszczących [14-17]. Jednym ze sposobów wytworzenia powierzchni hydro- i oleofobowej, odpornej na zabrudzenia jest stosowanie związków z grupy polidimetylosiloksanów (PDMS) [18]. Związki te posiadają liczne grupy metylowe, które imitują chropowatość powierzchni liścia lotosu. Liście lotosu posiadają właściwości superhydrofobowe. Jedynie 3% powierzchni

kropki wody spadającej na liść lotosu ma kontakt z jego powierzchnią. Krople wody są idealnie okrągłe i toczą się po jego powierzchni zabierając zanieczyszczenia. Superhydrofobowe właściwości liścia lotosu wynikają z mikro- i nanoskopowej architektury jego powierzchni oraz obecności substancji woskowej.

W przemyśle włókienniczym szeroko rozpowszechnione jest również zastosowanie nanotechnologii. Wykazano, że nanocząsteczki można wykorzystać do poprawy lub nadania nowych właściwości tekstyliom (np. miękkość, trwałość, oddychalność, wodoodporność, ognioodporność, właściwości przeciwdrobnoustrojowe, hydrofobowość). Jedną z metod aplikacji nanocząstek (np. TiO_2 lub SiO_2) na tkaniny jest metoda zol-żel. Nanocząsteczki są wytwarzane poprzez hydrolizę kwasową lub zasadową tzw. prekursorów. Są to najczęściej tlenki metali lub semimetali, alkoholów, a najczęściej krzemooorganicznych - modyfikowanych silanów i alkoksylanów. Otrzymany nanozol o odpowiednim stężeniu i właściwościach reologicznych jest następnie aplikowany np. metodą napawania pełnokąpielowego na tkaninę. Ostatnim etapem modyfikacji jest proces suszenia i dogrzewania (sieciovania).

Nanotechnologia może zapewnić wysoką trwałość funkcji nadanej tkaninom, ponieważ nanocząstki mają duży stosunek powierzchni do objętości i wysoką energię powierzchniową, dzięki czemu wykazują duże powinowactwo do tkanin i prowadzą do zwiększenia trwałości nadanej funkcji [19]. W celu zapewnienia właściwości hydrofobowych tkanin bawełnianych, stosuje się m.in. nanocząstki SiO_2 [20]. Zastosowanie nanocząstek o właściwościach fotokatalitycznych (np. ZnO , TiO_2) nadaje materiałom tekstylnym funkcję fotokatalitycznego oczyszczania. Pod wpływem promieniowania UV rozkładane są zanieczyszczenia. Fotokatalizatory absorbując kwant promieniowania świetlnego inicjują reakcję chemiczną. Energia słoneczna docierająca do powierzchni fotokatalizatora wybija elektrony, które w kontakcie z cząsteczkami tlenu tworzą cząsteczki anionorodnika

nadtlenkowego. Następnie, dodatnio naładowana powierzchnia fotokatalizatora pozyskuje elektrony z wody zawartej w powietrzu i wytwarza rodniki hydroksylowe. Anionorodniki nadtlenkowe oraz rodniki hydroksylowe są reaktywnymi formami tlenu, które utleniają zanieczyszczenia do wody i dwutlenku węgla [21].

Na podstawie analizy literatury podjęto działania mające na celu połączenie metody zastosowania związków z grupy silanów i nanocząstek w celu nadania materiałom tekstylnym właściwości samoczyszczących poprzez dwa mechanizmy – hydrofobowy (PDMS) oraz fotokatalityczny (TiO₂).

2. Materiał i metodyka

2a. Materiały i odczynniki

W przy wykorzystano następujące materiały i odczynniki:



- tkanina bawełniana o masie powierzchniowej 130 g/m²;
- polidimetylosiloksan z terminalnymi grupami hydroksylowymi (Sigma Aldrich);
- izopropanolan tytanu (Sigma Aldrich) użyty do otrzymania nanocząstek TiO₂;
- środek sieciujący;
- etanol;
- aceton.



2b. Przygotowanie roztworu napawającego

W 200 ml acetonu rozpuszczono 5 g polidimetylosioksanu z terminalnymi grupami hydroksylowymi i 0,5 g środka sieciującego. Mieszano 0,5 h w temp. pok. Otrzymano roztwór PDMS. Równolegle, do roztworu 100 ml wody i 100 ml etanolu wkropiono 9,6 g izopropanolanu tytanu, po czym wkraplano 0,1 M kwas





solny do uzyskania $\text{pH} = 3-4$. Otrzymaną zawiesinę, mieszano w temp. pok. przez 24 h aż do uzyskania nanozolu TiO_2 . Uzyskany roztwór PDMS oraz nanozol TiO_2 pozwoliły na wytworzenie roztworu napawającego poprzez zmieszanie roztworu PDMS oraz nanozolu TiO_2 w stosunku objętościowym 1:1 w temperaturze pokojowej. Tkaninę oczyszczono poprzez pranie w temperaturze 100°C w czasie 0,5 h. W skład roztworu piorącego weszły: woda, roztwór wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 2 g/l, środek powierzchniowo czynny - 5 ml/l. Tak oczyszczoną i wysuszoną tkaninę, napawano przygotowanym roztworem, a następnie suszono w temp. 100°C w czasie 0,5 h. Badano zwilżalność tkaniny poprzez naniesienie kropli wody (objętość 10 μl) oraz efekt samoczyszczący poprzez zabrudzenie tkaniny błotem (mieszanina gleby pobrana z terenu osiedlowego zmieszana z wodą w stosunku wagowym 5:1) oraz barwnikiem (zieleń malachitowa – roztwór wodny o stężeniu 5%, objętość nanoszonej kropli 10 μl). Dla uzyskania projekcji efektu działania roztworu napawającego, próby powtórzono 3 razy w jednakowych warunkach. Efekty przedstawiono w tabelach 1-3. Zabrudzenie w postaci błota zostało naniesione łopatką laboratoryjną – 5g, a w postaci barwnika pipetą laboratoryjną – kropla o objętości 10 μl . Usunięcie zabrudzenia wykonywano poprzez odwrócenie zabrudzonej strony tkaniny.

Tab. 1. Zwilżalność [źródło: opracowanie własne].

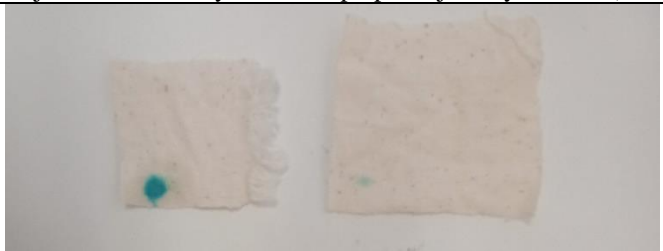

Zwilżalność		
	Tkanina niemodyfikowana	Tkanina modyfikowana
Bezpośrednio po naniesieniu kropli wody		

<p>Po 10 min. Od naniesienia kropli</p>		
-----------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------

Tab. 2. Zabrudzenie błotem [źródło: opracowanie własne].

Zabrudzenie błotem		
	Tkanina niemodyfikowana	Tkanina modyfikowana
<p>Naniesienia zabrudzenia</p>		
<p>Po usunięciu zabrudzenia</p>		

Tab. 3. Zabrudzenie barwnikiem [źródło: opracowanie własne].

Zabrudzenie barwnikiem (po lewej tkanina niemodyfikowana, po prawej-modyfikowana)	
Bezpośrednio po naniesieniu barwnika	
Po 48h działania naturalnego promieniowania słonecznego	

3. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy tkaninie bawełnianej nadanie jej właściwości hydrofobowych oraz samoczyszczących. Modyfikację przeprowadzono metodą napawania. Substancjami czynnymi w roztworze napawającym były nanocząstki dwutlenku tytanu oraz polidimetylosiloksan z terminalnymi grupami hydroksylowymi. Nanocząstki dwutlenku tytanu otrzymano poprzez kwasową hydrolizę prekursora – izopropanolanu tytanu (IV). Zbadano właściwości samoczyszczące poprzez wizualną ocenę tkaniny po zabrudzeniu. Modyfikowana tkanina jest hydrofobowa, naniesiona kropla wody „nie wsiąka” w nią. Błoto naniesione na tkaninę modyfikowaną powoduje niewielkie zmiany wizualne w porównaniu z tkaniną modyfikowaną (Tabela 2). Aplikacja barwnika na tkaninę spowodowała nieznaczne jej zabrudzenie, które pod wpływem promieniowania słonecznego uległo degradacji dzięki zastosowaniu nanometrycznego dwutlenku tytanu jako fotokatalizatora (Tabela 3). Opracowana metoda modyfikacji tkanin bawełnianych jest prosta i możliwa do zastosowania w większej skali.

Badania przedstawione w pracy powstały jako rezultat projektu badawczego NCBiR pt.: „Inteligentne obuwie rosnące wraz ze stopami dziecka” (Szybka Ścieżka POIR.04.01.04-00-0070/17).

Literatura

- [1] Wyrębska Ł., Szuster L., Masłowska-Lipowicz I., Ławińska K., Jagiełło J.: *Permethrin Application on Polyamide and Polyamide-Polypropylene Knitted Fabrics*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **4**, 2020, str. 72-75.
- [2] Ławińska K., Serweta W., Popovych N., Sieczyńska K., Decka S., Woźnicki D., Ogrodowczyk D., Rostocki A., Sprynskyy M.: *Microbiological and Chemical Analysis of Bamboo Textile Materials and Leathers Modified with Bamboo Extract at the Tanning Stage*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **3**, 2021, str. 33-39.
- [3] Alvarez J., Ławińska K., Falkiewicz-Dulik M.: *Quality Assessment of Viscose Bamboo Fabrics Intended for Use Inside Children’s and Special Footwear*. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **4**, 2020, str. 82-88.
- [4] Ławińska K., Serweta W., Jaruga I., Popovych N.: *Examination of Selected Upper Shoe Materials Based on Bamboo Fabrics*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe* **6**, 2019, str. 85-90.
- [5] Sethi S.K., Manik G.: *Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **57**, 2018, str. 1932-1952.
- [6] Barthlott W., Neinhuis C.: *Self-cleaning of biological surfaces*, *Planta* **202**, 1997, str. 1-8.
- [7] Bixler G.D., Bhushan B.: *Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects*, *Soft Matter* **8**, 2012, str. 11271-11284.
- [8] Dalawai P.S., Aly M.A.S., Lathe S. S., Xing R., Sutar R. S., Nagappan S., Ha C. S., Sadasivuni K., Liu S.: *Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review*, *Progress in Organic Coatings* **138**, 2020, 105381.
- [9] Pan R., Zhang H., Zhong M.: *Triple-Scale Superhydrophobic Surface with Excellent Anti-Icing and Icephobic Performance via Ultrafast Laser Hybrid Fabrication*, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 2021, str. 1743–1753.
- [10] Zhang C., Huo R., Wang X., Zhang J., Cheng J., Shi L.: *In-situ encapsulation of flaky aluminum pigment with poly(methylhydrosiloxane) anti-corrosion film for high-performance waterborne coatings*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **89**, 2020, str. 239–249.
- [11] Ma W., Ding Y., Zhang M., Gao S., Li Y., Huang C., Fu G.: *Nature-inspired chemistry toward hierarchical superhydro-phobic, antibacterial and biocompatible nanofibrous*

membranes for effective UV-shielding, self-cleaning and oil-water separation, Journal of Hazardous Materials **384**, 2020, 121476.

[12] Nundy S., Ghosh A., Mallick T.K.: *Hydrophilic and Superhydrophilic Self-Cleaning Coatings by Morphologically Varying ZnO Microstructures for Photovoltaic and Glazing Applications*, ACS Omega **5**, 2020, str. 1033–1039.

[13] Zalech W.B.: *Samooczyszczające się powierzchnie*, Elixir **2**, 2015, str. 41-43.

[14] Busi E., Maranghi S., Basosi R.: *Environmental sustainability evaluation of innovative self-cleaning textiles*, Journal of Cleaner Production **133**, 2016, str. 439-450.

[15] Neves J.C., Mohallem N.D.S., Viana M.M.: *Self-Cleaning Materials: Concepts, Properties and Applications*, Revista Virtual de Quimica **13**(2), 2021, str. 540-550.

[16] Jeong T., Lee S.: *Photocatalytic Self-cleaning by Nanocomposite Fibers Containing Titanium Dioxide Nanoparticles*, Fibers and Polymers **20** (1), 2019, str. 25-34.

[17] Bedford N.M., Steckl A.J.: *Photocatalytic Self Cleaning Textile Fibers by Coaxial Electrospinning*; ACS Applied Materials & Interfaces **2** (8), 2020, str. 2448-2455.

[18] Huiping L., Qingjian H., Tianyu L., Xinxiang Z., Wenbin Y., Shuang C.: *Highly Hydrophobic Cotton Fabrics Modified by Poly(methylhydrogen)siloxane and Fluorinated Olefin: Characterization and Applications*, Polymers **12** (4), 2020, 833.

[19] <https://www.fibre2fashion.com/industry-article/7135/application-of-nanotechnology-in-textile-industry>

[20] Altangerel Z., Purev-Ochir B., Ganzorig A., Tsagaantsooj T., Lkhamsuren G., Choisuren A., Chimed G.: *Superhydrophobic modification and characterization of cashmere fiber surfaces by wet coating techniques of silica nanoparticles*, Surfaces and Interfaces **19**, 2020, 100533.

[21] Kosmala K., Szymańska R.: *Nanocząstki dwutlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie*; Kosmos Problemy Nauk Biologicznych **65**, 2016, str. 235-245.

[22] Zhao W., Lu H.: *Self-Cleaning Performance of Super-Hydrophilic Coatings for Dust Deposition Reduction on Solar Photovoltaic Cells*, Coatings **11** (9), 2021, 1059.