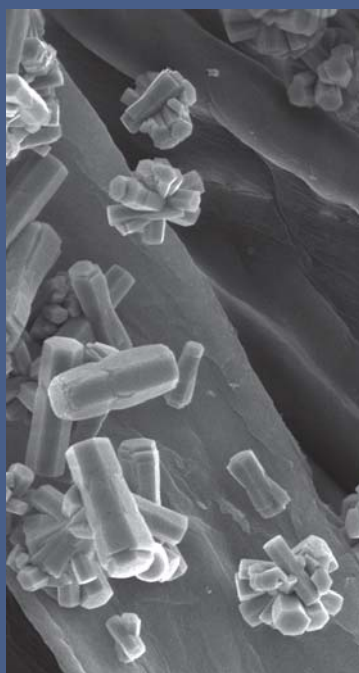


**Iwona Karbownik**

# **Modyfikacja włókien z zastosowaniem wybranych technik i nanotechnologii**



**Monografie Politechniki Łódzkiej  
Łódź 2016**

**Iwona Karbownik**

**Modyfikacja włókien  
z zastosowaniem wybranych technik  
i nanotechnologii**

**Monografie Politechniki Łódzkiej  
Łódź 2016**

Recenzenci:

**prof. dr hab. inż. Maria Dąbrowska-Szata**  
**dr hab. inż. Małgorzata Matusiak**

Redaktor Naukowy Wydziału  
Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów

**prof. dr hab. inż. Krzysztof Kowalski**

Praca została sfinansowana ze środków  
Narodowego Centrum Nauki  
przyznanych na podstawie decyzji numer  
DEC-2013/09/B/ST8/03679

© Copyright by Politechnika Łódzka 2016

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**  
**90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223**  
**tel. 42 631 29 52, 42 631-20-87**  
**fax 42 631-25-38**  
**e-mail: [zamowienia@info.p.lodz.pl](mailto:zamowienia@info.p.lodz.pl)**  
**[www.wydawnictwa.p.lodz.pl](http://www.wydawnictwa.p.lodz.pl)**

**ISBN 978-83-7283-736-3**

Nakład 100 egz. Ark druk 12,0. Papier offset. 80 g 70 x 100  
Druk ukończono w maju 2016 r.  
Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11  
Nr 2164

*Pracę dedykuję moim Rodzicom  
Laurze i Jerzemu Bakalarskim*



## SPIS TREŚCI

Spis najważniejszych akronimów	7
Spis najważniejszych oznaczeń	9
1. Wstęp	11
2. Podstawowe wiadomości o włóknach	22
2.1. Rodzaje włókien	22
2.2. Metody formowania włókien chemicznych	24
2.3. Podsumowanie	31
3. Historia i przyszłość włókien	32
3.1. Historia włókien naturalnych	33
3.2. Historia włókien chemicznych	35
3.3. Włókna inteligentne i funkcyjne ( <i>smart</i> )	37
3.4. Tekstronika	43
3.5. Czynniki wpływające na tworzenie nowych innowacyjnych wyrobów włókienniczych	49
3.6. Wymagania stawiane nowoczesnym wyrobom włókienniczym	51
3.7. Podsumowanie	53
4. Nanotechnologia a modyfikacja włókien	55
4.1. Metody syntezy nanocząstek	57
4.1.1. Synteza nanocząstek metodą <i>top down</i>	60
4.1.2. Synteza nanocząstek metodami chemicznymi	63
4.2. Dynamiczne rozpraszanie światła w nanotechnologii	68
4.3. Mikroskopowe techniki charakterystyki nanocząstek	70
4.4. Podsumowanie	74
5. Modyfikowanie powierzchni włókien z zastosowaniem nanotechnologii	76
5.1. Modyfikacja powierzchni włókien zimną plazmą	81
5.1.1. Plazma i jej właściwości	82
5.1.2. Oddziaływanie plazmy z powierzchnią włókien	84
5.2. Chemiczna metoda funkcjonalizacji powierzchni włókna – szczepienie	88
5.3. Podsumowanie	92
6. Dwutlenek tytanu jako modyfikator	95
6.1. Właściwości fotokatalityczne warstw polimerowych zawierających TiO <sub>2</sub>	95
6.2. Modyfikacja powierzchniowa włókien z użyciem dwutlenku tytanu	97
6.3. Powlekanie wyrobów włóknistych pastami polimerowymi z dwutlenkiem tytanu	102
6.4. Właściwości antybakteryjne warstw polimerowych zawierających TiO <sub>2</sub>	104
6.5. Podsumowanie	107
7. Wzrost struktur 1D tlenku cynku na włóknach	109
7.1. Pośredni wzrost tlenku cynku na tkaninach	110

7.2. Bezpośredni wzrost tlenku cynku na tkaninach	111
7.3. Aktywność antybakteryjna włókien modyfikowanych powierzchniowo tlenkiem cynku	120
7.4. Podsumowanie	125
8. Modyfikacja w objętości włókien	127
8.1. Włókna domieszkowane związkami organicznymi	129
8.2. Włókna domieszkowane suchymi cząstkami nieorganicznymi	133
8.3. Domieszkowanie <i>in situ</i> poliakrylonitrylu	136
8.3.1. Synteza <i>in situ</i> nanocząstek srebra w roztworze przędzalniczym PAN	138
8.3.2. Formowanie włókien PAN domieszkowanych <i>in situ</i>	143
8.3.3. Właściwości włókien PAN domieszkowanych <i>in situ</i>	147
8.3.4. Przemiany strukturalne włókien PAN domieszkowanych <i>in situ</i>	152
8.3.5. Właściwości mechaniczne włókien PAN domieszkowanych <i>in situ</i>	158
8.4. Podsumowanie	163
9. Wnioski końcowe	166
Literatura	170

## Spis najważniejszych akronimów

AAc	( <i>Acidum ascorbicum</i> ), kwas askorbinowy
AFM	( <i>Atomic force microscopy</i> ), mikroskopia sił atomowych
CBD	( <i>Chemical Bath Deposition</i> ), metoda osadzania z kąpeli chemicznej
CMC	( <i>Critical micelle concentration</i> ), krytyczne stężenie micelarne
CNFS	( <i>Carbon nanofibers</i> ), nanowłókna węglowe
CNT	( <i>Carbon nanotube</i> ), nanorurki węglowe
DC	( <i>Direct current</i> ), prąd stały
DLS	( <i>Dynamic Light Scattering</i> ), dynamiczne rozpraszanie światła laserowego
DMF	( <i>Dimethylformamide</i> ), dimetyloformamid
DSC	( <i>Differential scanning calorimetry</i> ), skaningowa kalorymetria różnicowa
EDS	( <i>X-ray Energy Dispersive Spectroscopy</i> ), spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego
EELS	( <i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i> ), spektroskopia strat energii elektronów
FTIR	( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ), spektroskopia fourierowska w podczerwieni
FWHM	( <i>Full width at half maximum</i> ), szerokość w połowie wysokości piku
HHEVC	4,4',4''-tri-di-β-hydroxyetyloaminotrójfenoacetonytryl
HLB	( <i>Hydrophilic-lipophilic balance</i> ), liczba HLB określająca stosunek części hydrofilowej do lipofilowej (hydrofobowej) w amfofilowej cząsteczce surfaktantu
HMTA	( <i>hexamethylenetetramine or hexamine</i> ), heksametylenotetraamina
HREM	( <i>High Resolution Electron Microscopy</i> ), wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa.
IR	( <i>InfraRed</i> ), promieniowanie elektromagnetyczne o długości fal od 780 nm do 1 mm
ITO	Tlenek indowo-cynowy



MWCNT	( <i>Multi-wall carbon nanotube</i> ) wielościenne nanorurki węglowe
PA	Poliamid
PAN	Poliakrylonitryl
PEI	( <i>Polyethylenimine</i> ), polietylenoimina
PEM	Promieniowanie elektromagnetyczne, pole elektromagnetyczne
PENTA	kwask 10,12-pentakosadijonik
PES	Poliester
PET	Politereftalan etylenu (poliester)
PMA	Poliakrylan metylu
PMMA	Polimetakrylan metylu
POSS	( <i>Polysilsesquioxanes</i> ), wielościenne oligomeryczne silseskwioksany
PUR	Poliuretan
PVP	( <i>Polyvinylpyrrolidone</i> ), poli(winylopirolidon)
ROS	( <i>Reactive oxygen species</i> ), reaktywne formy tlenu
SEM	( <i>Scanning Electron Microscopy</i> ), skaningowa mikroskopia elektronowowa
STEM	( <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> ), skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa
STM	( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ), skaningowa mikroskopia transmisyjna
TEM	( <i>Transmission Electron Microscope</i> ), transmisyjny mikroskop elektronowy
TTC	chlorek 2,3,5 – trójfenylotetrazoliny
UV	( <i>Ultra Violet</i> ), promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu ultrafioletu
UV-A	Promieniowanie o długość fali: 315-400 nm
UV-B	Promieniowanie o długość fali: 280-315 nm
UV-C	Promieniowanie o długość fali: 100-280 nm
UV-Vis	( <i>Ultrafiolet-Visible Spectroscopy</i> ), spektroskopia w zakresie promieniowania ultrafioletowego i widzialnego
XRD	( <i>X-ray Diffraction</i> ), dyfraktometria rentgenowska

## Spis najważniejszych oznaczeń

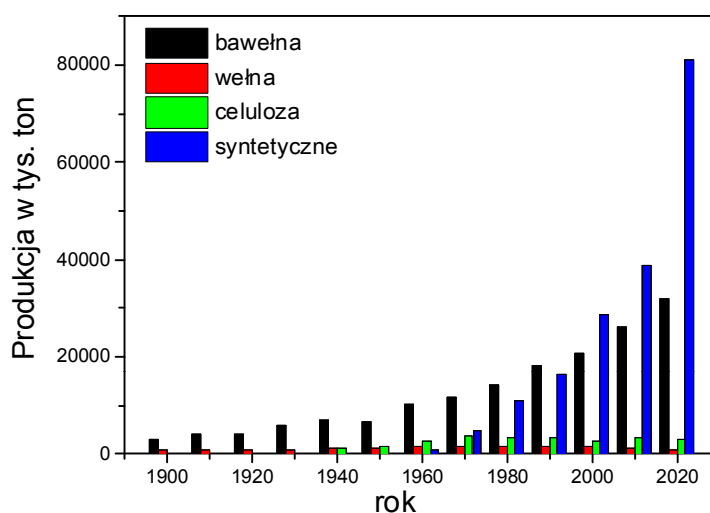
$\cdot O_2^-$	– aktywna forma tlenu
$O_2^{\cdot}$	– aktywne cząstki tlenu
$Zn^{2+}$	– atom cynku na +2 stopniu utlenienia
$O^{2-}$	– atom tlenu na -2 stopniu utlenienia
$G(\tau)$	– autokorelacyjna zmiana natężenia rozproszonego promieniowania laserowego
$I_a$	– całka piku odpowiadającego części amorficznej
$I_c$	– całka piku odpowiadającego części krystalicznej
$O_2$	– cząsteczka tlenu
$\nu$	– częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego
$A$	– czynnik przedwykładniczy
$\lambda$	– długość wiązki promieniowania
$E_c$	– dolna krawędź pasma przewodnictwa
$h^+$	– dziura elektronowa
$e^-$	– elektron
$E_a$	– energia aktywacji reakcji chemicznej
$\rho$	– gęstość
$E_v$	– górna krawędź pasma walencyjnego
$L_{Zn(OH)_2}$	– iloczyn rozpuszczalności $Zn(OH)_2$
$X^{n-}$	– jon
$\Theta$	– kąt odbłyску prążka interferencyjnego
$\eta$	– lepkość ośrodka (dyspergującego)
$V$	– objętość
(100)	– płaszczyzna krystalograficzna o orientacji (100)
(101)	– płaszczyzna krystalograficzna o orientacji (101)
$\mu$	– potencjał chemiczny
$\gamma$	– powierzchniowa energia swobodna
$r$	– promień cząstki
$\cdot OH$	– rodnik wodorotlenowy

$\tau$	– różnica czasu
$g(\alpha)$	– scałkowana funkcja konwersji
$A$	– stała
$B$	– stała
$k$	– stała Boltzmannna; stała szybkości reakcji chemicznej
$R$	– stała gazowa
$h$	– stała Plancka
$K$	– stała Scherrera
$X_c$	– stopień krystaliczności
$B$	– szerokość całkowita (FWHM) piku charakterystycznego
$E_g$	– szerokość energetycznej przerwy wzbronionej
$L_{(101)}$	– szerokość połówkowa piku charakterystycznego dla płaszczyzny krystalograficznej o orientacji krystalograficznej (101)
$\phi$	– szybkość ogrzewania włókna
$\Gamma$	– szybkość zaniku zmian promieniowania
$A_R$	– średni współczynnik kształtu (mikropętów ZnO)
$w$	– średnia wartość średnicy (mikropętów ZnO)
$l$	– średnia wysokość (mikropętów ZnO)
$d$	– średnica nanocząstek
$T$	– temperatura bezwzględna
$q$	– wektor rozpraszania
$D$	– współczynnik dyfuzji
$k$	– współczynnik konsystencji
$n$	– wykładnik potęgowy

## 1. WSTĘP

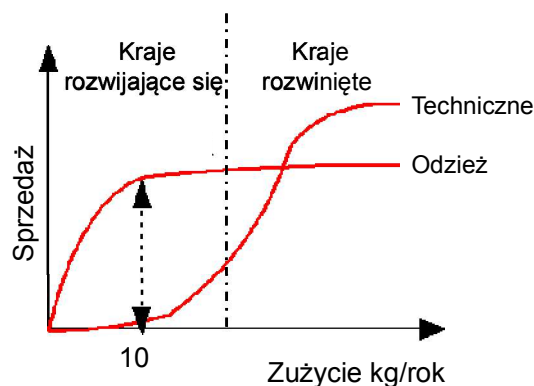
Tkaniny wykonywane z włókien naturalnych od niepamiętnych czasów towarzyszyły człowiekowi. Krajem wiodącym w produkcji takich tkanin – przez wiele stuleci – były Chiny. Dlatego też pierwsze krosno ręczne pojawiło się właśnie w tym kraju już w okresie Wiosen i Jesieni (okres Walczących Królestw od 1045 do 256 r. p.n.e). Również w Chinach, podczas panowania dynastii Tang (618-907), w pełni rozwinął się przemysł tekstylny, zwłaszcza jedwabniczy. W Europie natomiast intensywny rozwój przemysłu tekstylnego nastąpił prawie 1000 lat później, dopiero po rewolucji przemysłowej.

Kolejnym, niezmiernie istotnym, krokiem w rozwoju przemysłu tekstylnego było opracowanie metod przetwarzania surowców naturalnych oraz odkrycie syntetycznych polimerów włóknotwórczych, których zastosowanie wzrasta z roku na rok (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Światowa produkcja włókien naturalnych i chemicznych w tys. ton [32, 34-37]

Wzrost produkcji włókien chemicznych jest wynikiem ciągłego ulepszania metod syntezy i poprawy ich właściwości fizykochemicznych. Badania nad nowymi syntetycznymi polimerami włóknotwórczymi są również wynikiem wzrastającego zapotrzebowania, przede wszystkim na techniczne materiały włókiennicze, co szczególnie jest zauważalne w krajach rozwiniętych (rys. 1.2).

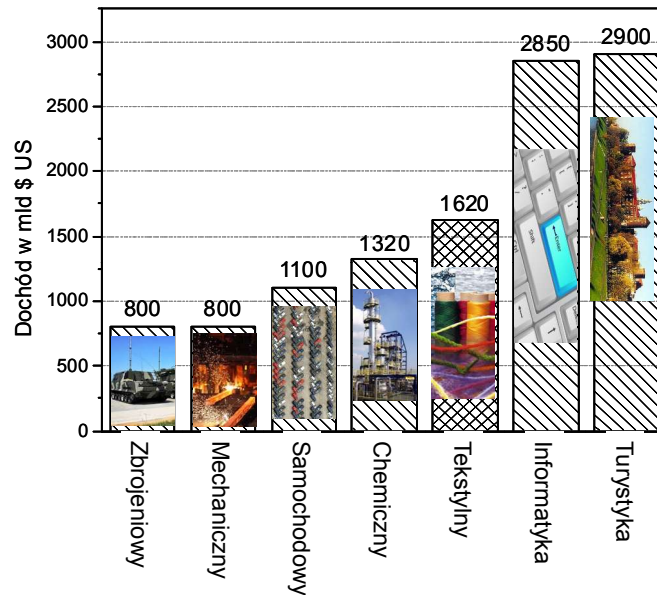


Rys. 1.2. Sprzedaż i zużycie materiałów włókienniczych odzieżowych i technicznych

W tekstylnych materiałach technicznych wyżej ceni się ich właściwości i funkcjonalność niż estetykę, która jest istotna w wypadku tkanin odzieżowych. Techniczne materiały włókiennicze są produkowane do zastosowań w różnych gałęziach przemysłu, m.in. w:

- budownictwie – jako materiały zbrojeniowe, tłumiące promieniowanie elektromagnetyczne, redukujące hałas itp.,
- rolnictwie – jako agrowłókniny, opakowania, sznury itp.,
- przemyśle spożywczym, m. in. do produkcji opakowań,
- przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym – jako materiały konstrukcyjne, obciowe, czy też dekoracyjne,
- medycynie – jako materiały opatrunkowe, odzież ochronna, parawany itp.,
- transporcie – jako opakowania, plandeki,
- przemyśle tekstylnym – do produkcji specjalnej odzieży sportowej czy też odzieży dla służb mundurowych itp.

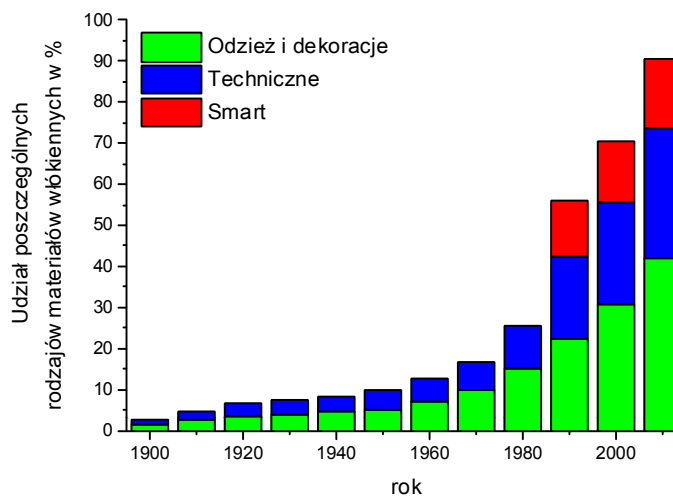
Między innymi z tego powodu obserwuje się wciąż rosnącą produkcję przemysłu tekstylnego (rys. 1.3), która jest źródłem ogromnych dochodów. Przemysł ten plasuje się na trzecim miejscu, po turystyce i informatyce, wśród najbardziej dochodowych gałęzi gospodarki światowej (rys. 1.3).



Rys. 1.3. Dochód roczny w najbardziej dochodowych gałęziach gospodarki światowej [32, 34-37]

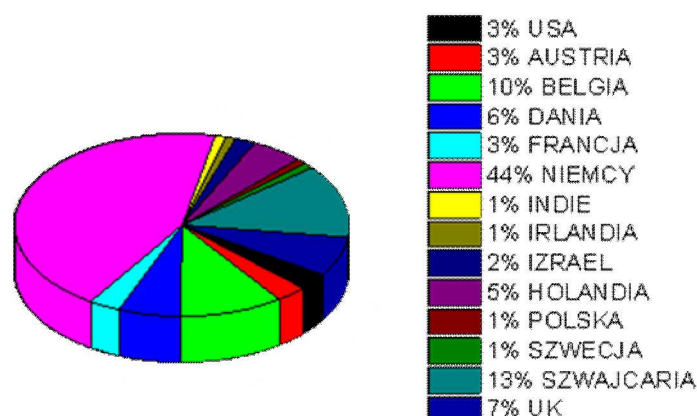
Ten ogromny dochód w przemyśle tekstylnym jest wynikiem wciąż poszerzających się obszarów zastosowań tekstyliów, które pojawiają się wraz z nowymi technologiami, przykładowo z nanotechnologią, czy też tzw. elastyczną elektroniką. W związku z tym aktualnie można wyróżnić trzy główne obszary zapotrzebowania na materiały włókiennicze (rys. 1.4):

- odzież i materiały dekoracyjne,
- włókna techniczne,
- *smart* (innowacyjne) materiały.



Rys. 1.4. Udział w produkcji tradycyjnych, technicznych i *smart* materiałów włókienniczych [32, 34-37]

Postęp we włókiennictwie jest również warunkowany wzrostem nakładów na opracowywanie i badania nowych, innowacyjnych wyrobów włókienniczych. Krajem przodującym w tych badaniach są bezspornie Niemcy (rys. 1.5).

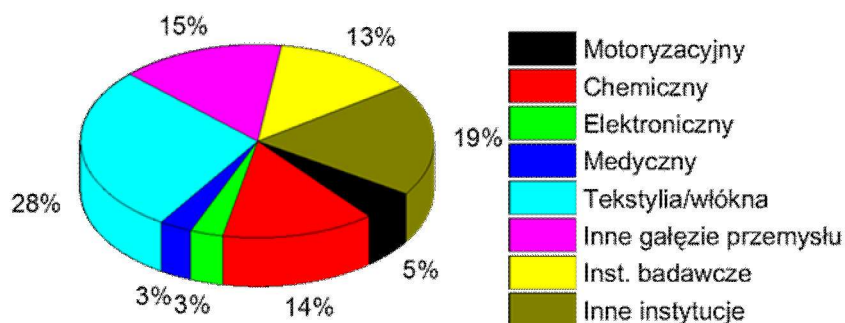


Rys. 1.5. Nakłady na badania nad innowacyjnymi wyrobami włókienniczym w poszczególnych krajach [32, 34-37]

Szczególnie szybki rozwój technicznych materiałów włókienniczych nastąpił po odkryciu polimerów syntetycznych (w początku XX wieku). W ostatnim trzydziestoleciu natomiast obserwuje się intensywny rozwój badań nad innowacyjnymi materiałami włókienniczymi. Te nowoczesne kierunki rozwoju włókiennictwa wynikają ze wzrostu zapotrzebowania na *inteligentne* lub przynajmniej *funkcjonalne* tkaniny (tzw. *smart* materiały), charakteryzujące się nowymi właściwościami nietypowymi dla standardowych materiałów. Takie wyroby, między innymi:

- wpływają na poprawę komfortu higienicznego,
- wykazują dobrą aktywność antybakteryjną,
- są samoczyszczącymi się i/lub dezodorującymi materiałami,
- są materiałami kompleksowo odpowiadającymi na lokalny nacisk, umożliwiającymi na przykład, produkcję materacy dla osób obłożnie chorych, czy też foteli samochodowych dla osób niepełnosprawnych,
- zapewniają ochronę przed wybranym rodzajem promieniowania, równocześnie poprawiają komfort ich użytkowania,
- wykazują określone właściwości elektryczne (przykładowo intensywnie pracuje się nad tekstyliami o bardzo wysokim przewodnictwie objętościowym) itp.

W związku z tym konieczne jest zwiększenie wysiłków na rzecz innowacyjnych rozwiązań technologicznych i wzrostu produkcji silnie zróżnicowanych produktów przez pogłębianie wiedzy na temat wytwarzania i określania nowych właściwości *smart* produktów włókienniczych. Dlatego też największe nakłady finansowe na innowacyjne rozwiązania w świecie odnotowuje się w przemyśle włókienniczym (rys. 1.6).



Rys. 1.6. Udział nakładów na innowacyjne rozwiązania w poszczególnych dziedzinach badawczo-przemysłowych [32, 34-37]

W rozwiniętych krajach europejskich szansę rozwoju gospodarczego upatruje się właśnie w zmianie profilu asortymentu produkcji włókienniczej. Oprócz wyrobów masowych ogromny nacisk kładzie się na rozwój wyrobów innowacyjnych typu *high-tech* lub tzw. *inteligentnych*, które reagują na bodźce zewnętrzne i przystosowują się do zmienionych warunków zewnętrznych. Tego rodzaju nowoczesne wyroby wymagają:

- zastosowania specjalnych domieszek, przede wszystkim nano- lub mikrocząstek funkcjonalnych o pożądanych właściwościach,
- opracowania nowoczesnych technologii wytwarzania funkcjonalnych włókien/wyrobów włóknistych.

Funkcjonalne nano- lub mikromateriały włókniste to między innymi włókna modyfikowane powierzchniowo metodami fizycznymi lub chemicznymi, jak również różnego rodzaju kompozyty/nanokompozyty. Przykładem włókien modyfikowanych powierzchniowo są tzw. materiały włókiennicze powłokowe. W takich materiałach, włókna pokryte są powłokami polimerowymi, zawierającymi domieszki funkcjonalne



i należy zaliczać je do warstwowych kompozytów strukturalnych<sup>1</sup>. Innym przykładem mogą być włókna chemiczne domieszkowane objętościowo cząstkami funkcjonalnymi na etapie przygotowywania roztworów przedzalniczych. Tworzą one kompozyty proszkowe<sup>2</sup>, których osnową są polimery włóknotwórcze. Jeszcze innym sposobem funkcjonalizacji włókien jest mieszanie domieszki będącej związkami organicznymi o nietypowych właściwościach z polimerem włóknotwórczym. Wówczas powstają roztwory stałe<sup>3</sup>.

Opracowanie i uruchomienie produkcji wyrobów *high-tech* lub tekstyliów *inteligentnych* wymaga:

- dużego nakładu myśli twórczej,
- dysponowania odpowiednim zapleczem badawczym i wysokiej klasy aparaturą diagnostyczno-pomiarową,
- znacznych nakładów finansowych na realizację niezbędnych badań.

Z tym wiążą się również duże nakłady na wdrażanie do przemysłu tego rodzaju zaawansowanych wyrobów włókienniczych. Jednakże w wielu wysoko uprzemysłowionych krajach, w tym przede wszystkim w Niemczech (rys. 1.3 i 1.5), właśnie rozwój *high tech* i *inteligentnych* wyrobów włókienniczych jest traktowany jako podstawowy obszar działalności lokalnego przemysłu włókienniczego. W Polsce ten kierunek rozwoju wskazany został przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego już w roku 2006 [194].

W Stanach Zjednoczonych zostały stworzone szczególnie korzystne warunki ekonomiczne zarówno w sferze badań, jak i wdrożeń oraz kształtowania popytu na innowacyjne tekstylia, innowacyjne materiały włókiennicze, modyfikowane nanocząstkami i rozpoczęto ich produkcję na skalę przemysłową. Między innymi Firma Nano-Tex (USA) opracowała bardzo interesujące nanotechnologie umożliwiające otrzymywanie materiałów o różnych właściwościach. Są to m.in. [135]:

---

<sup>1</sup> Warstwowy kompozyt strukturalny – materiał złożony z połączonych ze sobą dwóch lub więcej warstw [51]. W przypadku warstwowych kompozytów strukturalnych włókienniczych jedną warstwą jest włókno, a drugą ciągła lub nieciągła powłoka.

<sup>2</sup> Kompozyt proszkowy – materiał kompozytowy wzmacniany cząstkami [51].

<sup>3</sup> Roztwór stały – mieszanina dwóch lub więcej substancji w stanie stałym zachowująca się podobnie jak roztwór doskonały. Jego właściwości zmieniają się prawie liniowo ze zmianą stężenia poszczególnych składników [50].

- technologia Nano-CARE, umożliwiająca nadanie wyrobom bawełnianym odporności na brud oraz właściwości hydrofobowych lub oleofobowych,
- technologia Nano-DRY, umożliwiająca nadanie wykończonym wyrobom włókienniczym zdolności szybkiego usuwania potu z powierzchni ciała i szybkiego wysychania,
- technologia Nano-FRESH, umożliwiająca nadanie wykończonym wyrobom włókienniczym właściwości pochłaniania przykrych zapachów,
- technologia Nano-PEL, umożliwiająca nadanie wyrobom tekstylnym właściwości przepuszczania pary wodnej (oddychania), a jednocześnie właściwości hydrofobowych oraz odporności na zanieczyszczenia.

Niniejsza monografia dotyczy modyfikacji powierzchni i objętości włókien za pomocą różnych substancji, przede wszystkim nano- i mikromateriałów o specyficznych właściwościach, w celu otrzymania funkcjonalnych włókien, które wykazywałyby właściwości antybakteryjne, pochłaniały promieniowanie elektromagnetyczne w szerokim zakresie częstotliwości, jak też charakteryzowały się wysoką aktywnością fotokatalityczną. Celem tych badań jest również wstępna analiza możliwości opracowania przewodzących elektrycznie włókien domieszkowanych objętościowo nanocząstkami, przede wszystkim srebra. Materiały włókiennicze o wysokiej konduktywności są jednym z najistotniejszych elementów determinujących rozwój nowej gałęzi techniki, określanej mianem elektroniki noszonej lub tekstroniki.

Modyfikację powierzchni wyrobów włókienniczych przeprowadzano metodami wykończalniczymi, aktualnie stosowanymi w przemyśle włókienniczym. W monografii zwrócono uwagę na możliwość stosowania plazmy niskotemperaturowej (wyładowań koronowych) do immobilizacji proszków nanocząstek dwutlenku tytanu na powierzchni włókien nową metodą opracowaną przez autorkę.

Zupełnie nowatorską techniką modyfikacji objętościowej włókien, opracowaną i szeroko charakteryzowaną przez autorkę, jest wytwarzanie *in situ* nanocząstek domieszek funkcjonalnych podczas przygotowywania roztworów przedzalniczych. Powstałe nanocząstki są nie tylko równomiernie rozproszone w całej objętości roztworu przedzalniczego, ale ta doskonała dyspersja zostaje zachowana również w uformowanym włóknie. Takie włókna można zaliczyć do nanokompozytu *in situ*,

którego osnową jest polimer włóknotwórczy, a fazą rozproszoną na przykład nanocząstki metali, tlenków metali i in. [51]. W związku z intensyfikacją prac nad innowacyjnymi wyrobami włókienniczymi w literaturze światowej można znaleźć wiele opisów różnych metod modyfikacji włókien. W monografii przedstawiono wybrane, interesujące i nowatorskie, metody funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych. Poświęcono dużo uwagi sposobom funkcjonalizacji gotowych wyrobów włóknistych (np. tkanin) lub wprowadzania nanocząstek funkcjonalnych do włókien na etapie ich formowania. Celem tego rodzaju modyfikacji było otrzymanie wyrobów włókienniczych o innowacyjnych właściwościach do specjalnych zastosowań, między innymi do elastycznej elektroniki.

W rozdziale 2, zatytułowanym „Podstawowe wiadomości o włóknach”, zamieszczono informacje dotyczące rodzajów włókien i opisano podstawowe sposoby ich formowania. Konieczność dokładniejszego przedstawienia włókien jest spowodowana dużą różnorodnością takich struktur występujących w środowisku naturalnym, jak i otrzymywanych z różnych syntetycznych polimerów włóknotwórczych. Zauważono, że różnorodność ta jest konsekwencją nie tylko dużej liczby źródeł uzyskiwania surowca włóknotwórczego, ale również wynikiem licznych sposobów i różnorodnych etapów ich przerobu. Między innymi rodzaj włókna i sposób jego uzyskiwania determinuje metodę jego modyfikacji. W związku z tym wskazano nowe kierunki rozwoju włókiennictwa, które wynikają z ogólnoświatowej tendencji poszukiwania innowacyjnych wyrobów włókienniczych, w szczególności wyrobów technicznych.

W rozdziale 3 pt. „Historia i przyszłość włókien” przedstawiono krótki rys historyczny rozwoju włókiennictwa, od zarania dziejów ludzkich do dnia dzisiejszego, i wskazano poszczególne etapy jego rozwoju. Na podstawie tego opisu można stwierdzić, że aktualnie włókiennictwo przeżywa swoją „drugą młodość”. Nadal podstawową funkcją odzieży jest ochrona człowieka przed warunkami atmosferycznymi, jednak materiały tekstylne mogą pełnić również inne funkcje i wówczas mówi się o tzw. innowacyjnych materiałach włókienniczych, wśród których można wyróżnić dwa rodzaje: inteligentne i funkcjonalne. Włókienniczy materiał *inteligentny* powinien reagować na bodźce zewnętrzne, takie jak naprężenie,

temperatura, wilgotność, pole elektromagnetyczne, substancje chemiczne itp. Pod wpływem tych bodźców powinna zachodzić istotna zmiana jego właściwości, takich jak objętość, barwa, wydłużenie, rezystancja itp. *Funkcjonalny* materiał włókienniczy posiada natomiast nowe właściwości, to znaczy może wykazywać wysoką aktywność antybakteryjną lub być bakteriostatyczny, może pochłaniać promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu ultrafioletu, czy też charakteryzować się wysoką konduktywnością elektryczną. Włókna są poszukiwane i konieczne do dalszego rozwoju tekstroniki. W tej nowej, rozwijającej się, dziedzinie nauki zadaniem włókien funkcjonalnych jest:

- przenoszenie sygnałów elektrycznych,
- odprowadzanie ładunków elektrostatycznych,
- ochrona przed polem elektromagnetycznym,
- stanowienie elementu grzewczego w odzieży sportowej czy też uniformie wojskowym itp.

W rozdziale 4, zatytułowanym „Nanotechnologia a modyfikacja włókien”, scharakteryzowano domieszki funkcjonalne, stosowane do modyfikacji polimerów. W prezentowanych badaniach stosowano domieszki, które wprowadzano do polimerów zarówno rozpuszczalnych w wodzie, jak i/lub w rozpuszczalnikach organicznych. Omówiono sposoby syntezy cząstek funkcjonalnych o wymiarach nano- lub mikrometrowych. Zwrócono także uwagę na konieczność syntezy cząstek funkcjonalnych o wymiarach nanometrowych w celu efektywnego domieszkowania włókna. Opisano techniki syntezy nanocząstek metodami określanymi mianem *top down* i *bottom up*. Przedstawiono wybrane, najczęściej stosowane, techniki diagnostyczne do charakterystyki nanocząstek i włókien, za pomocą których można określić wymiar, strukturę i skład chemiczny tych materiałów. Jednakże do poprawnej charakterystyki tych materiałów konieczna jest znajomość ograniczeń i fizyki zjawisk wykorzystywanych w poszczególnych technikach.

W rozdziale 5, zatytułowanym: „Modyfikowanie powierzchni włókien z zastosowaniem nanotechnologii”, przedstawiono zagadnienia związane z nadawaniem powierzchniom wyrobów włókienniczych nowych cech technikami konwencjonalnymi,

takimi jak powlekanie czy napawanie. Jako przykład przedstawiono problemy związane z wykonywaniem różnych powłok funkcjonalnych, takich jak:

- oleofobowe,
- hydrofobowe,
- barwne lub fotochromowe układy hybrydowe,
- przezroczyste powłoki pochłaniające promieniowanie ultrafioletowe.

Wśród różnorodnych metod modyfikacji powierzchniowej zwrócono uwagę na sposób modyfikacji powierzchni tkanin dwutlenkiem tytanu metodą nagniatania statycznego<sup>4</sup>. W celu zapewnienia bardzo dobrej adhezji nanocząstek do powierzchni sprężystych włókien, tkaninę wcześniej poddawano działaniu plazmy niskotemperaturowej. Oddziaływanie plazmy z powierzchnią włókien powoduje wzrost powierzchniowej energii swobodnej i zwilżalności. W wyniku plazmowania, na powierzchni włókien powstają charakterystyczne granule układające się we wstęgi. Ułożenie wstęg świadczy o anizotropii podłoża (włókna). Anizotropia ta jest wynikiem liniowego zorientowania makrocząsteczek polimerowych wzdłuż osi włókna.

W rozdziale 6, pt. „Dwutlenek tytanu jako modyfikator” i rozdziale 7 pt. „Wzrost struktur 1D tlenku cynku na włóknach”, zostały przedstawione dwa tlenki: tlenek tytanu (IV) i tlenek cynku. Wśród tlenków metali bloku d tylko te związki mają wystarczającą trwałość stanów fotowzbudzonych, dlatego wykazują dobre właściwości fotokatalityczne. Zarówno dwutlenek tytanu, jak i tlenek cynku wykazują wysoką aktywność antybakteryjną, szczególnie gdy występują w postaci nano- lub mikrostruktur. Omówiono właściwości fotokatalityczne i mechanizmy działania antybakteryjnego obu tlenków. Przy pokrywaniu powierzchni tkanin dwutlenkiem tytanu stosowano metodę nagniatania statycznego, natomiast tlenek cynku osadzano na powierzchni tkanin metodą bezpośredniego wzrostu struktur krystalicznych z kąpeli chemicznej. Oba sposoby modyfikacji powierzchni włókien są nowatorskie, nieopisywane wcześniej w literaturze przedmiotu.

---

<sup>4</sup> Nagniatanie – mechaniczna metoda modyfikacji powierzchni, w której wykorzystuje się nacisk narzędzia, energię kinetyczną narzędzia lub energię kinetyczną cząstek w celu umocnienia na zimno warstwy wierzchniej na zimnym podłożu [51].

Rozdział 8, zatytułowany „Modyfikacja objętościowa włókien poliakrylonitrylowych”, zawiera obszerną wiedzę na temat nowatorskiej metody domieszkowania objętościowego włókien na etapie przygotowywania roztworu przędzalniczego. Zauważono m.in., że do skutecznego domieszkowania, niezaburzającego procesu formowania, można stosować trzy rodzaje modyfikatorów:

- związki organiczne kompatybilne z polimerem włóknotwórczym,
- suche proszki, których wprowadzanie wymaga wykonania bardzo trudnego procesu dyspergowania,
- nanocząstki syntezowane *in situ* w roztworze przędzalniczym.

Modyfikacja objętościowa włókien nanocząstkami syntezowanymi *in situ* jest oryginalną koncepcją autorską. W ramach tej koncepcji:

- przedstawiono mechanizm syntezy nanocząstek *in situ* w bezwodnym roztworze dwumetyloformamidu (DMF),
- wskazano istotne czynniki determinujące wymiar powstających cząstek,
- wyjaśniono zmiany niektórych właściwości włókien poliakrylonitrylowych (PAN), modyfikowanych objętościowo *in situ*,
- opracowano model zmian właściwości mechanicznych i termicznych pod wpływem nanocząstek,
- wyjaśniono wpływ nanocząstek na właściwości strukturalne włókien PAN.

Rozdział 9, zatytułowany „Wnioski końcowe”, zawiera podsumowanie przedstawionych w pracy badań na tle aktualnej wiedzy, stanowiących wkład autorki w rozwój dyscypliny *Włókiennictwo*. Praca powstała w wyniku badań nad modyfikacją powierzchni i objętości włókien oraz nanotechnologią w celu otrzymania *innowacyjnych* włókien.

## 2. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O WŁÓKNACH

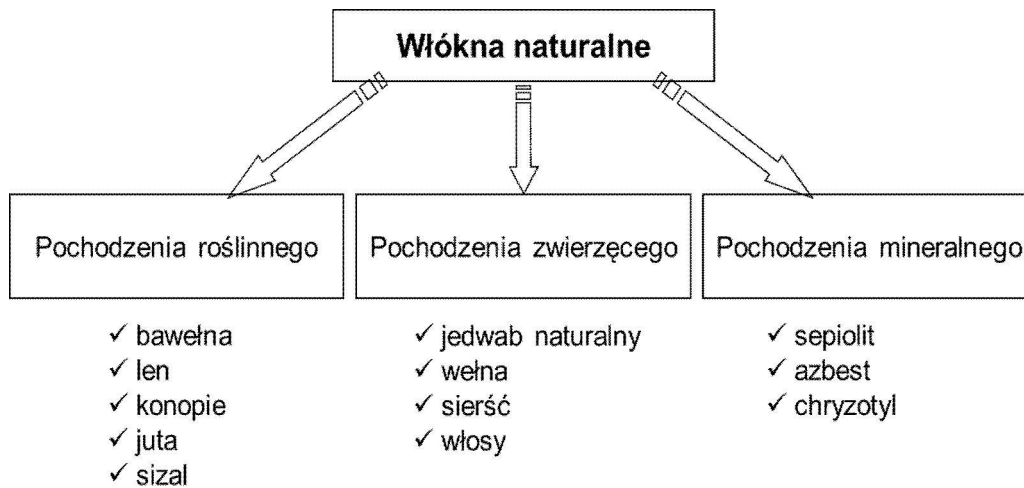
Główną jednostką mikrostrukturalną wielu materiałów jest włókno, które charakteryzuje się znaczną długością i niewielkim polem przekroju poprzecznego. Zazwyczaj przyjmuje się, że jednostka strukturalna jest włóknem, gdy jej długość jest co najmniej 100 razy większa od średnicy. Włókna występują zarówno w naturze, jak i są produkowane przez człowieka. Stosowane są przede wszystkim do wytwarzania wyrobów włókienniczych, takich jak tkaniny, dzianiny czy włókniny (tekstylija) oraz są wykorzystywane w wielu dziedzinach współczesnej techniki, np. jako włókna światłowodowe w optoelektronice, czy też jako materiał zbrojenia w kompozytach o wysokiej wytrzymałości właściwej, żaroodporności i żarowytrzymałości, odporności na korozję, na przykład do projektowania nowej generacji silników lotniczych.

### 2.1. Rodzaje włókien

Pod względem sposobu uzyskiwania i wytwarzania włókien, można podzielić je na dwie podstawowe grupy: włókna naturalne i chemiczne.

**Włókna naturalne** to włókna pochodzenia roślinnego, zwierzęcego lub mineralnego, występujące w środowisku naturalnym (rys. 2.1). Zbudowane są z polimerów naturalnych, takich jak celuloza czy białko, a ich struktura w niewielkim stopniu ulega zmianie w wyniku kolejnych procesów przetwórczych.

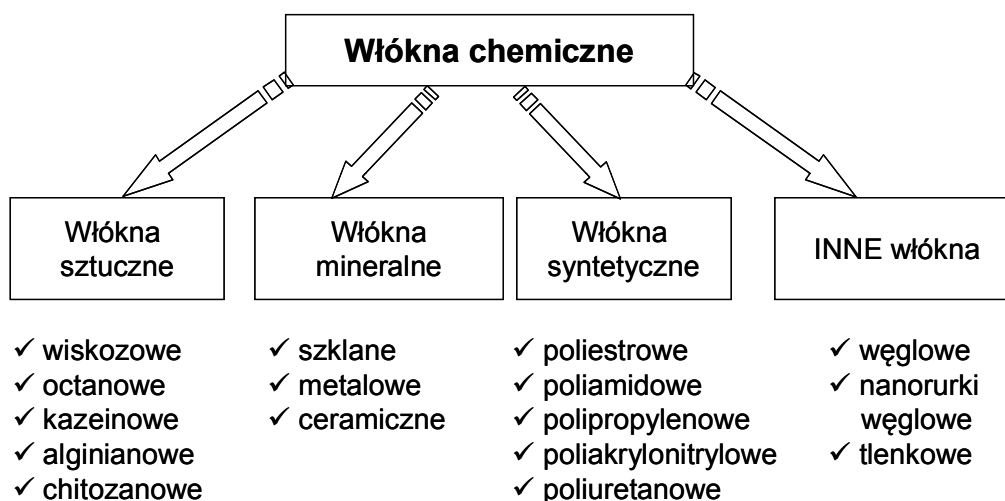
Włókna pochodzenia zwierzęcego to włókna białkowe, między innymi jedwab czy wełna. Włókna pochodzenia roślinnego to włókna celulozowe, otrzymywane z takich roślin, jak len, bawełna, konopie, ramia, juta, manila, kapok i in. Natomiast włókna mineralne to mikrostruktury krystaliczne pewnych minerałów, występujące w środowisku naturalnym, najczęściej w postaci różnych skupisk włóknistych.



Rys. 2.1. Podział włókien naturalnych i ich wybrane przykłady

W odróżnieniu od włókien naturalnych, **włókna chemiczne** są wytwarzane z surowców zarówno naturalnych, jak i syntetycznych w różnych procesach chemicznych. Wśród tych włókien można wyróżnić cztery podgrupy (rys. 2.2):

- włókna sztuczne wytwarzane z polimerów naturalnych,
- włókna mineralne syntezowane z materiałów nieorganicznych,
- włókna syntetyczne wytwarzane z polimerów syntetycznych,
- inne włókna otrzymywane chemicznie z różnych surowców.



Rys. 2.2. Podział włókien chemicznych oraz wybrane przykłady tych włókien

**Włókna sztuczne**, podobnie jak włókna naturalne pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, otrzymuje się z surowców naturalnych, takich jak: celuloza, białko, kauczuk czy kwas alginowy w wyniku modyfikacji ich struktury. Przykładowo włókna wiskozowe są pozyskiwane z celulozy, octanowe z octanu celulozy, a kazeinowe z białka.



**Włókna mineralne** są syntezowane z materiałów nieorganicznych, przede wszystkim z krzemionki, metali i tlenków metali (rys. 2.2). W tej grupie ogromne znaczenie mają włókna szklane (krzemionkowe), powszechnie stosowane we współczesnej optoelektronice jako światłowody [7]. Istotne są również włókna metaliczne lub ceramiczne, stosowane w konstruowaniu zaawansowanych materiałów kompozytowych [42].

Kolejną, bardzo ważną, podgrupą włókien chemicznych są **włókna syntetyczne** produkowane z polimerów niewystępujących w przyrodzie (rys. 2.2). Aktualnie jest to ogromna podgrupa materiałów, wśród których najszerzej znane są włókna poliestrowe (PES), poliamidowe (PA), polipropylenowe (PP), poliuretanowe (PUR) i poliakrylonitrylowe (PAN). Do tej grupy należy również zaliczyć, niezmiernie ważne w optoelektronice, polimerowe włókna światłowodowe wytwarzane najczęściej z polimetakrylanu metylu (PMMA) [55]. W grupie włókien chemicznych można wyróżnić jeszcze jedną, nową podgrupę włókien, otrzymywanych chemicznie z różnych surowców (rys. 2.2). Włókna te otrzymuje się metodami fizykochemicznymi, między innymi z:

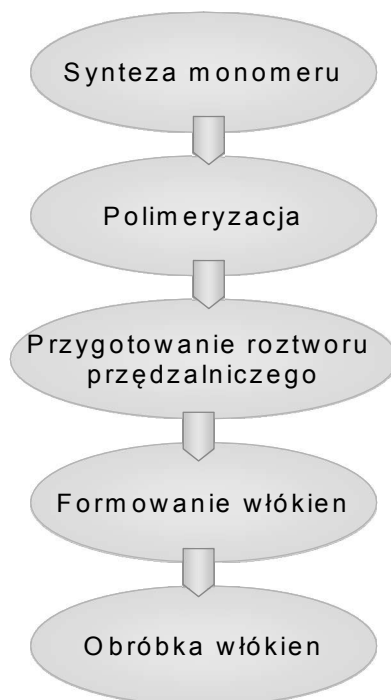
- włókien syntetycznych, będących ich prekursorem [14, 167],
- kompozytów wzmacnianych cząstkami, których osnowę stanowią polimery włóknotwórcze [56],
- roztworów polimerów zawierających w całej swojej objętości prekursor nieorganiczny [14, 215].

Przykładem włókien należących do tej podgrupy są między innymi włókna węglowe otrzymywane z włókien poliakrylonitrylowych [14], czy też nanowłókna tlenku cynku, otrzymywane z włókien formowanych z roztworu alkoholu poliwinylowego i octanu cynku [215].

## **2.2. Metody formowania włókien chemicznych**

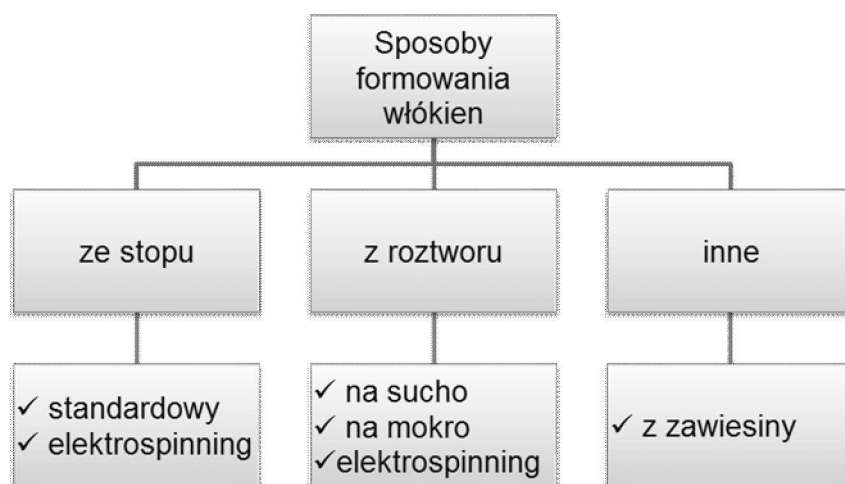
Technologia formowania włókien to bardzo istotny czynnik decydujący nie tylko o średnicy, ale również o ich właściwościach fizyko-chemicznych. Włókna chemiczne powszechnie otrzymuje się w procesach wieloetapowych. Liczba etapów produkcji jest uzależniona od rodzaju włókna. W wypadku włókien syntetycznych pierwszym etapem jest synteza monomeru, który następnie jest poddawany procesowi

polimeryzacji (rys. 2.3). Produktem jest polimer, z którego przygotowuje się roztwór przędzalniczy służący do formowania włókna (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Schemat wytwarzania włókien syntetycznych

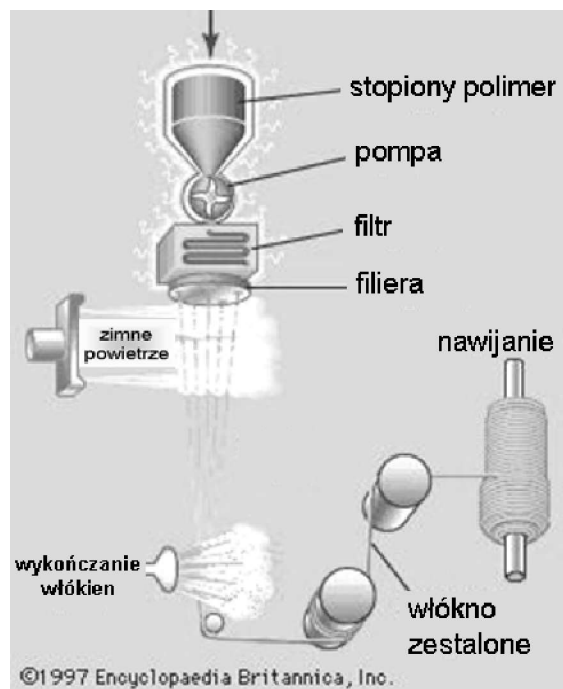
W zależności od stabilności temperaturowej i rozpuszczalności polimerów wyróżnia się trzy metody formowania włókien chemicznych (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Metody formowania włókien chemicznych

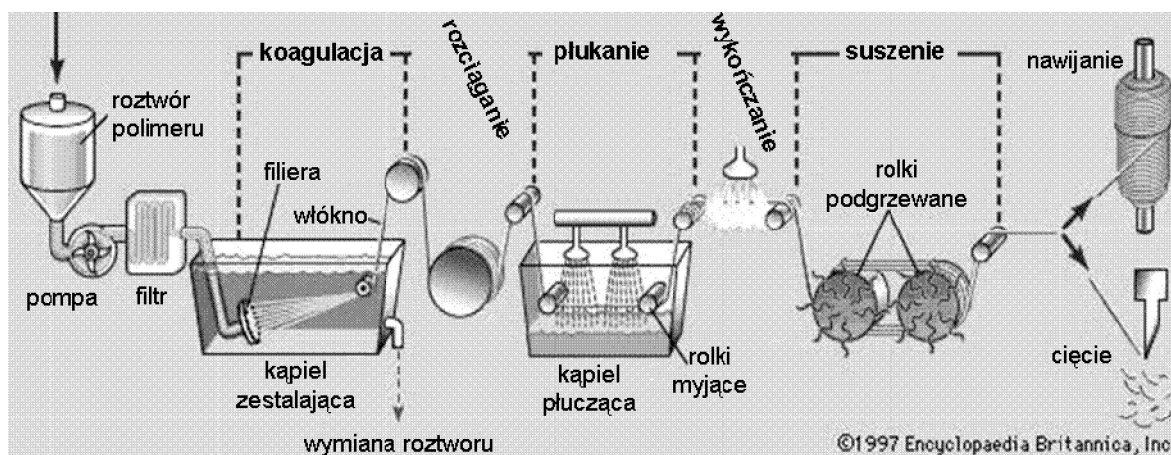
Ze stopu lub roztworu przędzalniczego wytwarza się zarówno włókna syntetyczne, jak i sztuczne. Metodą ze stopu formuje się włókna z polimerów topiących się kongruentnie (bez rozkładu), do których zalicza się poliamidy, poliestry i poliolefiny. Włókna tych polimerów powstają w wyniku oziębienia strumyków

stopu, wychodzących z filiera (rys. 2.5). W kolejnym procesie technologicznym włókna te poddaje się rozciąganiu.



Rys. 2.5. Etapy formowania włókien metodą ze stopu

Metodą z roztworu na sucho lub mokro formuje się włókna z polimerów rozpuszczalnych. W metodzie suchej zestalanie strumyków roztworu następuje w wyniku odparowania rozpuszczalnika, natomiast w metodzie mokrej strumyki roztworu są wprowadzane do kąpeli, w której polimer koaguluje, przybierając postać włókien (rys. 2.6). W kąpeli zachodzą również intensywne procesy fizyczne usuwania rozpuszczalnika i zanieczyszczeń z powstającego włókna. Podczas formowania włókien tą metodą również się je rozciąga. Wówczas zachodzi porządkowanie struktury włókna, tj. zachodzi orientacja makrocząsteczek i krystalitów. W wyniku tego procesu następuje poprawa właściwości mechanicznych włókien, przede wszystkim ich wytrzymałości. Końcowym etapem formowania wszystkich włókien chemicznych jest nanoszenie substancji uszlachetniających i pomocniczych, tzw. preparacji na ich powierzchni. W wypadku włókien syntetycznych wykonuje się dodatkowo preparacje antyelektrostatyczne. Włókna ciągle nawija się na szpule (rys. 2.6).



Rys. 2.6. Etapy formowania włókien syntetycznych metodą na mokro

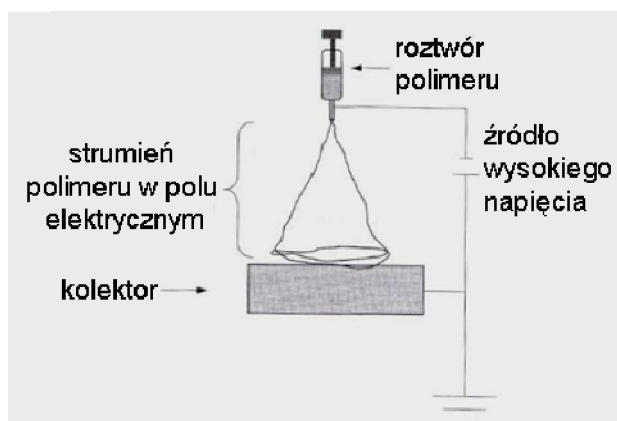
Włókna z polimerów nietopliwych i nierozpuszczalnych formuje się innymi metodami. Przykładowo, z zawiesiny są formowane włókna politetrafluoroetylenowe.

W ostatnich latach, oprócz standardowych technologii formowania włókien, intensywnie rozwijany jest nowoczesny sposób wytwarzania nanowłókien **metodą elektroprzędzenia** (electrospinning). Proces ten prowadzi się w polu elektrycznym [132]. Metodą elektroprzędzenia otrzymuje się nanowłókna ze stopionych polimerów (elektroprzędzenie ze stopu) lub z roztworów polimerów (elektroprzędzenie z roztworu).

Prace nad elektroprzędzeniem poprzedziły badania zjawiska elektrospreju, które odkrył i jako pierwszy opisał Lord Rayleigh (John William Strutt) w 1882 roku [196]. Zauważył on, że krople rozpadają się na małe kropelki pod wpływem wysokiego natężenia pola elektrycznego. Zjawisko zaobserwowane przez Rayleigha badali kolejno J. Zeleny, V.G. Drozin i M. Dole [52, 54, 255].

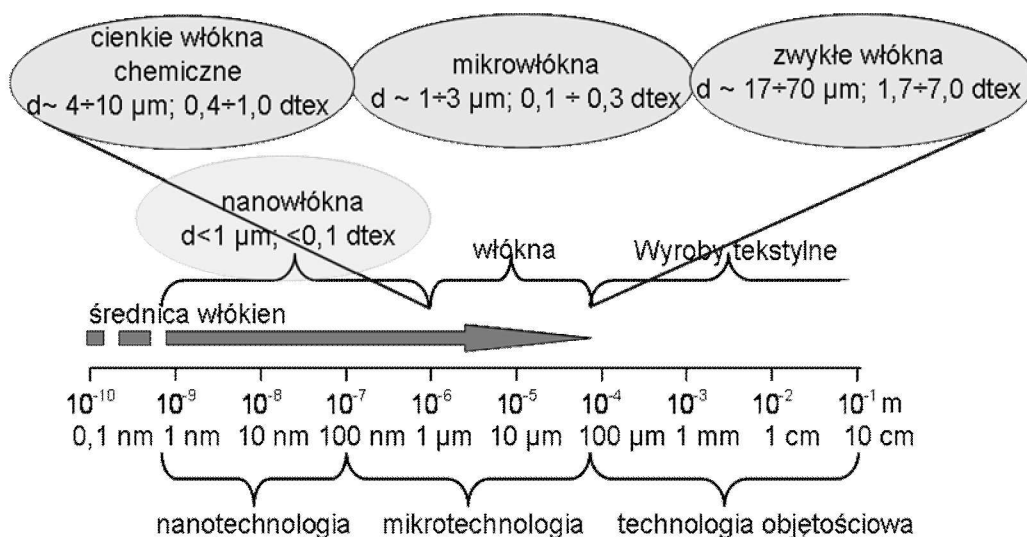
Mechanizm procesu elektrospreju i jego podstawy fizyczne są bardzo podobne do tych zachodzących podczas elektroprzędzenia, które wzbudziło duże zainteresowanie po opublikowaniu patentu Bryana Formhalsa w 1934 roku [60]. W patencie tym opisano proces formowania włókien celulozowych metodą elektroprzędzenia. Jednakże ogromny wzrost prac nad włóknami formowanymi tą metodą nastąpił dopiero na początku lat 90. XX w, kiedy to wytworzono włókna polietylenowe o średnicy nanometrowej [133]. Aktualnie elektroprzędzenie jest intensywnie badane pod kątem zastosowania nanowłókien w medycynie, przemyśle tekstylnym, tekstronice itp. [123, 129, 197, 215].

Urządzenie do elektroprzędzenia składa się ze zbiornika na rozpuszczony lub stopiony polimer, zakończonego dyszą, dwóch elektrod, stałoprądowego źródła wysokiego napięcia i kolektora w postaci uziemionej płyty, na której jest osadzane przędzone włókno (rys. 2.7). Rozpuszczony lub stopiony polimer, wychodząc z dyszy, jest poddawany działaniu sił pola elektrostatycznego o wysokim natężeniu. Gdy formowane włókno przesuwa się ruchem spiralnym w kierunku kolektora wzdłuż linii sił pola elektrostatycznego stopniowo maleje średnica włókna (rys. 2.7).

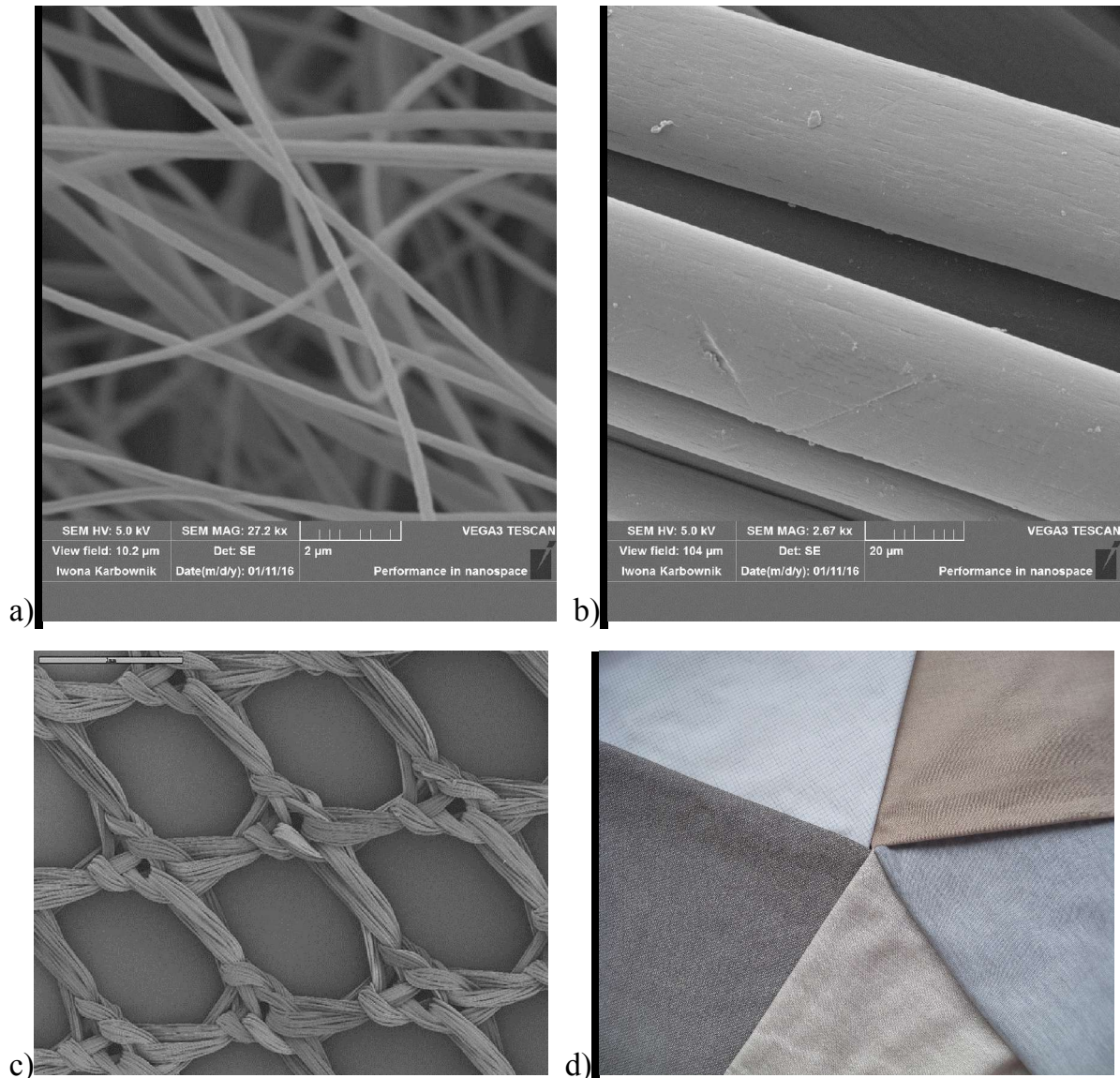


Rys. 2.7. Schemat urządzenia do elektroprzędzenia [132]

Technologię elektrospinningu należy zaliczyć do nanotechnologii, ponieważ średnica włókna otrzymywanego tą techniką jest mniejsza niż 500 nm. Średnica włókien formowanych ze stopu lub z roztworu wynosi od 4 do 70  $\mu\text{m}$  (rys. 2.8), a więc można je uznać za formowane mikrotechnikami.



Rys. 2.8. Rodzaje technologii i wymiary formowanych włókien



Rys. 2.9. Przykładowe materiały włókiennicze: a) nanowłókna PAN z nanocząstkami srebra otrzymanymi *in situ* w objętości, b) mikrowłókna PAN, c) wyrób specjalistyczny z włókien PES (siatka chirurgiczna), d) przykłady tkanin i dzianin poliestrowych

Średnica włókien zależy nie tylko od rodzaju technologii formowania, ale również od rodzaju polimeru, parametrów roztworu przędzalniczego oraz parametrów procesu formowania włókien. W związku z tym wszystkie parametry wpływające na średnicę, morfologię i strukturę włókien można podzielić na cztery grupy, związane z (rys. 2.10):

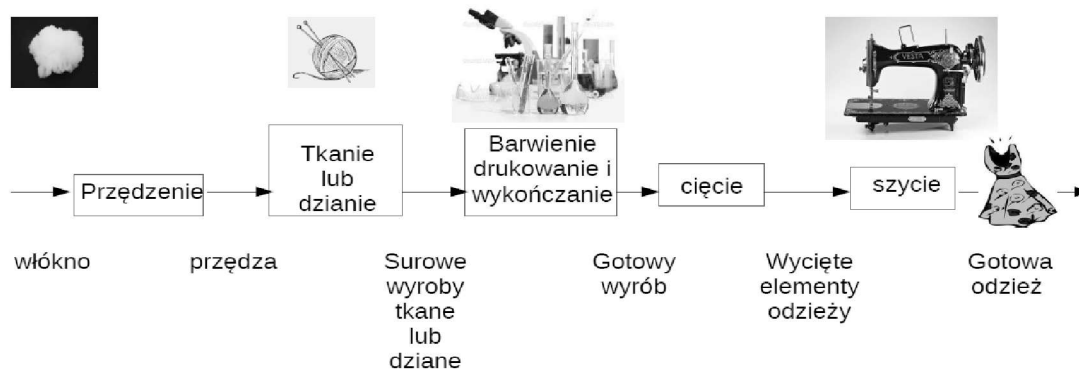
- rodzajem polimeru,
- parametrami roztworu przędzalniczego,
- procesem formowania i jego parametrami,
- parametrami środowiska obróbki włókien.



Rys. 2.10. Parametry wpływające na średnicę, morfologię i strukturę włókien

Do każdej z tych grup zalicza się wiele czynników (rys. 2.10). Modyfikując dowolny z nich, wpływa się na parametry i kinetykę całego procesu formowania oraz właściwości fizykochemiczne włókien. Wprowadzając na przykład nietypowe domieszki, czy też prowadząc syntezę nanocząstek w roztworze przędzalniczym, obserwuje się zmiany nie tylko parametrów reologicznych roztworu, ale również kinetyki procesu, a w konsekwencji właściwości włókien. Z tego powodu każda modyfikacja włókien, niezależnie od ich rodzaju, jest procesem złożonym.

Włókna są następnie poddawane różnym (wieloetapowym) procesom obróbki. Surowiec, jakim jest włókno, podlega przędzeniu, tkaniu lub dzianiu, barwieniu i nadawaniu powierzchniom otrzymanych materiałów innych, założonych cech (rys. 2.11). Po tych operacjach następuje konfekcjonowanie materiału, tzn. cięcie, szycie wyciętych elementów odzieży. W rezultacie tych złożonych czynności powstaje gotowy wyrób.



Rys. 2.11. Główne etapy produkcji odzieży

### 2.3. Podsumowanie

Włókna, niezależnie od tego, czy są produktem naturalnym, czy syntetycznym, przede wszystkim są stosowane do wytwarzania różnorodnych wyrobów włókienniczych. Coraz powszechniej są również wykorzystywane jako materiały techniczne w wielu dziedzinach – w optoelektronice jako włókna światłowodowe czy jako materiał zbrojenia w kompozytach.

W rozdziale 2 podano definicję włókna oraz przedstawiono rodzaje włókien, uwzględniając sposób ich uzyskiwania i wytwarzania (włókna naturalne i chemiczne). Przedstawiono podział włókien naturalnych oraz włókien chemicznych. Zwrócono uwagę na rodzaj surowców, z których są otrzymywane włókna naturalne (surowce pochodzenia roślinnego, zwierzęcego lub mineralnego) oraz włókna chemiczne. Te ostatnie wytwarza się zarówno ze związków organicznych pochodzenia naturalnego, jak i polimerów niewystępujących w przyrodzie (PES, PA, PP, PAN, PUR) oraz za pomocą związków nieorganicznych, takich jak krzemionka, metale czy tlenki metali. W grupie włókien chemicznych wyodrębniono podgrupę włókien otrzymywanych chemicznie z różnych surowców. Między innymi otrzymuje się je z włókien syntetycznych, kompozytów wzmacnianych nanocząstkami, których osnową są polimery włókniste albo z roztworów polimerów zawierających w całej swej objętości prekursor nieorganiczny. Przedstawiono także sposoby formowania włókien chemicznych z uwzględnieniem nowoczesnej techniki elektroprzędzenia, za pomocą której otrzymuje się nanowłókna ze stopionych polimerów lub z ich roztworów.

Rodzaj techniki formowania w pierwszym rzędzie decyduje o średnicy włókien. Jednakże nie tylko technika formowania decyduje o ich średnicy i właściwościach, ale również znacząco zależą one od rodzaju polimeru, parametrów roztworu przędzalniczego oraz parametrów procesu formowania włókien. Z tego powodu parametry decydujące o morfologii i strukturze włókien podzielono na cztery grupy. Do każdej z tych grup można zaliczyć wiele czynników, dlatego modyfikacja włókien jest procesem złożonym. Modyfikując dowolny parametr należący do jednej z tych czterech grup, wpływa się na parametry i kinetykę całego procesu formowania, a w konsekwencji na właściwości fizykochemiczne włókien.

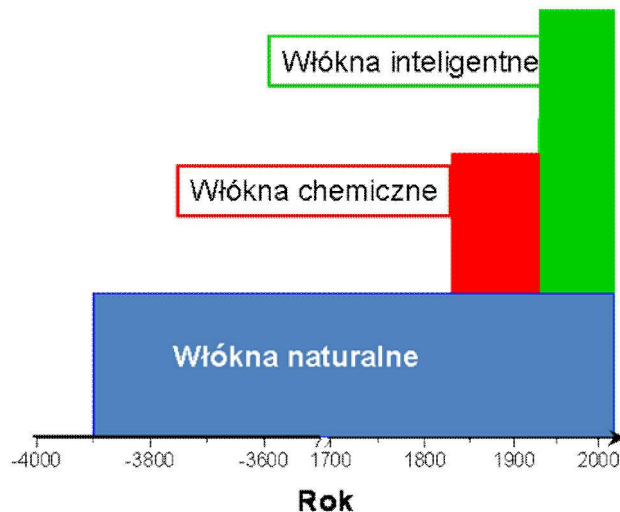


### 3. HISTORIA I PRZYSZŁOŚĆ WŁÓKIEN

Na obecny stan przemysłu włókienniczego decydujący wpływ wywarł przede wszystkim rozwój ubioru człowieka i w niewielkim stopniu konieczność zastosowania włókien w technice (liny, żagle itp.). Historia odzieży rozpoczęła się około 30 tysięcy lat p.n.e. Z tego okresu pochodzą pierwsze igły wykonane z kości. Służyły one do wyrobu okryć ze skór, czy też futer, mających chronić przed zimą. Ubrania przodków wykonywano również z trawy i liści. Przez stulecia ubiór człowieka zmieniał się i był wyznacznikiem jego statusu społecznego. Na zmianę formy ubiorów żeńskich i męskich miał również wpływ coraz większy kontakt między państwami, odkrywanie nowych kultur, a także rozwój świadomości człowieka. Współcześnie podejmuje się również wiele wysiłku, aby we włókiennictwie następowały zauważalne zmiany. Jednak obecnie nie wystarcza już przyciągająca barwa, miękki dotyk i lekka konstrukcja wyrobów. Coraz częściej dąży się do tego, aby odzież, oprócz ochrony przed czynnikami pogodowymi, pełniła jeszcze inne funkcje, np.:

- informowała użytkownika o zbyt dużym nacisku na poszczególne części ciała,
- monitorowała puls i tętno,
- informowała i chroniła przed zbyt dużą dawką promieniowania elektromagnetycznego docierającego do człowieka,
- wykrywała i niwelowała substancje szkodliwe.

Przez kilka tysięcy lat do wyrobu tkanin stosowano tylko włókna naturalne (rys. 3.1). Z tego powodu tkaniny były integralną częścią codziennego życia człowieka. W dziewiętnastym wieku wraz z rozwojem chemii, w szczególności organicznej, rozpoczęto wytwarzanie włókien chemicznych. W ostatnich dwóch dziesięcioleciach XX w. rozpoczęto natomiast prace nad *inteligentnymi* włóknami/wyrobami włóknistymi (*smart*), które zmieniają swoje parametry pod wpływem czynników zewnętrznych (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Oś czasu, na której zaznaczono rodzaj surowca włókienniczego, wykorzystywanego do produkcji odzieży

Intensywny rozwój *smart* tkanin ściśle wiąże się z rozwojem nowej dziedziny nauki i techniki, jaką jest nanotechnologia. *Inteligentne* wyroby włókiennicze otrzymuje się, poddając modyfikacji powierzchniowej lub objętościowej włókna, w szczególności chemiczne. Jako modyfikatory stosuje się różnego rodzaju substancje:

- organiczne nisko- i wielkocząsteczkowe,
- nieorganiczne (nanocząstki).

Ostatnio, w związku z rozwojem nie tylko nanotechnologii, ale również tzw. elektroniki *elastycznej* [226], coraz więcej prac dotyczy zastosowania funkcjonalnych nanocząstek jako modyfikatorów włókien, tkanin, dzianin lub włókien. Wartość dodana wyrobów modyfikowanych cząstkami funkcjonalnymi jest wielokrotnie wyższa niż wyjściowych (niemodyfikowanych).

### 3.1. Historia włókien naturalnych

Tkaniny do wyrobu ubrań prawdopodobnie po raz pierwszy zastosowano około 100 tys. lat temu, czyli w epoce kamiennej. Jednak najwcześniejsze udokumentowane przypadki stosowania lnu, bawełny i jedwabiu w Indiach, Egipcie, Turcji i Chinach do wyrobu ubrań są datowane na lata około 6000÷5000 p.n.e. Wówczas tkaniny wyrabiano z włókien pochodzenia:

- zwierzęcego, tj. jedwabników, owiec, kóz, wielbłądów, królików,
- roślinnego, np. bawełny, juty czy kudzu.

Wyroby z wełny odkryto w zachodniej Azji, a ich powstanie określa się na rok 9000 p.n.e., natomiast dobrze zachowane użytkowe tkaniny wełniane pochodzą z Iraku z około 1200 r. p.n.e. Włókien kudzu zaczęto używać około pięć lub sześć tysięcy lat temu. Nakrycia lniane z około 6500 r. p.n.e. pochodzą z Mezopotamii, a opaski wykonane z tego materiału znaleziono w grobowcach egipskich (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Wygląd tkanin wykonanych w czasach starożytnych z włókien naturalnych [87, 170]

Najwcześniejsze ślady świadczące o stosowaniu bawełny do wyrobu tkanin znaleziono nad Indusem (rzeka płynąca przez Chiny, Indie i Pakistan) oraz w południowym Meksyku. Rośliny bawełny znaleziono w grobach w Indiach i pochodzą one z około 3000 r. p.n.e. Opiewane są one w hymnach hinduskich z 1400 r. p.n.e. Ślady świadczące o stosowaniu bawełny w czasach starożytnych odnaleziono również w Peru (czasy pre-Inków).

Ubrania z jedwabiu, wykonane przed około 4000 lat temu, znaleziono w północnych Chinach. Z tego okresu pochodzi jedwabna suknia ważąca 40 gramów, którą znaleziono w grobie w Mawangdui (Chiny). W rozprzestrzenianiu się jedwabiu w Europie bardzo ważną rolę odegrał Jedwabny Szlak, którego początek sięga ponad 2000 lat p.n.e. Szlak ten ułatwił komunikację między wschodnią a zachodnią częścią Azji. W Chinach, w okresie panowania dynastii Shang (lata 1600-1046 p.n.e.) i Zhou (lata 1045-256 p.n.e.), popularne były również tkaniny z ramii.

Upływ czasu i rozwój włókien chemicznych nie spowodował wyeliminowania włókien naturalnych. Nadal są one szeroko stosowane ze względu na ich powszechnie znane bardzo dobre właściwości (np. miękkość, trwałość, właściwości sorpcyjne i inne). Jednak ich intensywny rozwój ogranicza pracochłonna i wymagająca produkcja. Z tego powodu bardzo długo jakość i ilość posiadanych tkanin, wykonanych z włókien naturalnych, świadczyła o zamożności i pozycji społecznej człowieka. Dopiero po odkryciu włókien chemicznych upowszechniła się dostępność do wyrobów włókienniczych i nastąpił intensywny rozwój włókiennictwa.

### **3.2. Historia włókien chemicznych**

Prace nad tworzywami sztucznymi, które nie występują w przyrodzie, prowadził już Henri Braconnet w 1833 r. W pierwszych pracach do wytwarzania tych materiałów stosowano celulozę, a więc naturalny substrat. W 1839 r. francuski uczonec A. Payen wyodrębnił z drewna „jakiś” biały materiał, wolny od ligniny i nazwał go celulozą od łacińskiego słowa *cellula* – komórka. W 1846 r. Szwajcar Ch.F. Schönbein odkrył, że w wyniku reakcji kwasu azotowego z bawełną powstaje produkt rozpuszczalny w alkoholu i w eterze. Ten produkt nazwano kolloidum od greckiego słowa *kollodes* – lepki, a w 1855 r. również szwajcar G. Audemars przedstawił metodę otrzymywania włókien z kolloidum [4]. Metoda ta polegała na otrzymywaniu cienkich nitek z roztworu za pomocą rurek szklanych, gdyż dyszę przędzalniczą wynalazł M. Ozanam dopiero w 1862 r. W dniu 17 listopada 1884 r. Hilaire Bernigaud de Chardonnet otrzymał we Francji patent nr 165349, dotyczący produkcji jedwabiu kolodionowego, który nazwano Rayonne. W 1889 r. podczas zjazdu przedsiębiorców w Paryżu pokazał pierwszą tkaninę wykonaną z nowych włókien. Włókna te były jednak wyjątkowo łatwopalne i okazały się bezużyteczne w produkcji jakichkolwiek wyrobów, w szczególności odzieży. Nie zaprzestano jednak prac i w 1891 r. uruchomiono produkcję jedwabiu kolodionowego na skalę przemysłową w Besançon (Francja). Zakład produkował od 50 do 100 kg włókna dziennie i był własnością Chardonneta. Palność tego włókna, po procesie denitryfikacji, była porównywalna z palnością naturalnej bawełny, dlatego możliwe było zastosowanie tego materiału do produkcji odzieży. Z tego powodu powszechnie uważa się Chardonneta za ojca włókien chemicznych produkowanych przemysłowo.

Z kolei metodę produkcji włókien octanowych opracowali Anglicy: C.F. Cross, E.J. Bezan i C. Beadle w 1893 r. Rozpuszczali i regenerowali oni celulozę w kąpeli zawierającej siarczan amonu, otrzymując ksantogenian celulozy [44, 183]. Już rok później firma Viscoze Syndicat Ltd. rozpoczęła produkcję włókien zwanych Viscoïd, które były konkurencyjne w stosunku do włókien kolodionowych. Natomiast pierwsze włókna wiskozowe otrzymał w 1898 r. Anglik C.H. Stearn w wyniku regeneracji celulozy w kwaśnej kąpeli koagulującej [181, 182]. Otrzymane przędze i wyroby z włókien wiskozowych zostały zaprezentowane podczas pierwszej Światowej Wystawy (Wystawy Powszechnej) w Paryżu (1900 r.).

Na terenie Polski będącej wówczas pod zaborami, decyzją z 7 lipca 1911 roku, rosyjski car Mikołaj II wyraził zgodę na utworzenie firmy o nazwie *Statut Fabryki Sztucznego Jedwabiu Przedsiębiorstwa z siedzibą w Tomaszowie (Województwo Piotrków)*. W 1912 r. firma ta uruchomiła produkcję jedwabiu kolodionowego.

W XX w. rozpoczęto pracę nad opracowaniem włókien z polimerów syntetycznych niewystępujących w środowisku naturalnym. W 1930 r. zespół naukowców pod kierunkiem amerykańskiego chemika Wallace H. Carothers, pracującego w E.I. du Pont de Nemours & Company, opracował technologię wytwarzania włóknotwórczego polimeru poliamidowego. Pomyślna synteza chemiczna użytecznego polimeru zachodziła w wyniku reakcji łatwo dostępnych substratów, czyli powietrza, wody i węgla lub ropy naftowej. Te prace zapoczątkowały intensywne badania nad innymi polimerami włóknotwórczymi, co doprowadziło do szybkiego powstawania i rozwoju różnych włókien syntetycznych będących podgrupą włókien chemicznych.

Intensywny rozwój ważnych, syntetycznych włókien poliamidowych nastąpił podczas II wojny światowej, kiedy to m.in. brakowało jedwabiu naturalnego do produkcji spadochronów i konieczne było zastąpienie go nowym, tanim materiałem o dobrych właściwościach mechanicznych. W świecie wyniszczonym działaniami wojennymi, brakowało również innego naturalnego surowca – wełny na okrycia wierzchnie, dlatego opracowano technologię i rozpoczęto produkcję wełnopodobnego włókna poliakrylonitrylowego.

W Polsce pierwsza wytwórnia sztucznego jedwabiu powstała w 1911 r. w Tomaszowie Mazowieckim, a po odzyskaniu niepodległości w Chodakowie w 1928 r. powstała wytwórnia włókien wiskozowych. Produkcję włókien poliamidowych (Zakłady Stilon w Gorzowie Wielkopolskim) uruchomiono w 1951 r., w 1958 r. wykonano próbne przędzenia włókien poliakrylonitrylowych (Anilana w Łodzi), a w 1962 r. – włókien poliestrowych (Elana w Toruniu).

### **3.3. Włókna inteligentne i funkcyjne (*smart*)**

Jak już wspomniano, tekstylia przez tysiące lat tradycyjnie stosowano jako pasywną ochronę, ozdobę i w niewielkim stopniu jako wyroby techniczne (najczęściej liny). Wraz z rozwojem włókien chemicznych, w szczególności syntetycznych, coraz szerzej zaczęto je stosować do produkcji różnych wyrobów technicznych. W drugiej połowie XX w. rozpoczęto prace nad inteligentnymi materiałami tekstylnymi (ang. *smart/intelligent textiles*), które są:

- wrażliwe na bodźce zewnętrzne, tzn. zmianie ulegają ich właściwości pod wpływem czynników zewnętrznych,
- multifunkcjonalne,
- stanowią aktywną ochronę.

Inteligentne wyroby włókniste mogą dodatkowo wykazywać właściwości biobójcze, termoregulacyjne czy stymulujące. Materiał inteligentny, reagując na bodźce zewnętrzne, takie jak naprężenie, temperatura, wilgotność, natężenie pola elektromagnetycznego czy obecność substancji chemicznych, zmienia swoje właściwości, takie jak objętość, barwę czy przewodnictwo elektryczne. Przykładem materiałów inteligentnych są tkaniny elektroluminescencyjne emitujące światło pod wpływem różnicy potencjałów lub tkaniny termochromowe zmieniające swój kolor w określonej temperaturze. Zmiana ta jest odwracalna (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Przykłady elektroluminescencyjnych materiałów produkowanych przez firmę LumiGram (Francja) [88]

Wśród włókienniczych materiałów inteligentnych lub funkcyjnych można między innymi wyróżnić materiały:

- zmieniające kolor pod wpływem różnych czynników:
  - promieniowania elektromagnetycznego (fotochromowe),
  - temperatury (termochromowe),
  - gazu (gazochromowe),
  - pola elektrycznego (elektrochromowe),
- emitujące światło (elektroluminescencyjne, fluorescencyjne, fotoluminescencyjne),
- zmieniające swój kształt lub wielkość (materiały piezoelektryczne, materiały z pamięcią kształtu, żele polimerowe),
- reagujące na zmianę naprężenia (materiały piezorezystywne),
- antybakteryjne,
- samoczyszczące.

Materiał inteligentny spełnia jednocześnie funkcje czujnika i procesora (urządzenia wykonawczego i przekazującego dane). Synergiczne połączenie *smart*

materiałów tekstylnych i elementów elektronicznych umożliwia tworzenie nowych, użytecznych rozwiązań elektronicznych, określanych mianem elektroniki noszonej i kontrolowanej przez użytkownika (rys. 3.8, 3.9, 3.10). Aby możliwe było dołączanie elementów elektronicznych do materiałów włóknistych, w pierwszym rzędzie należy wykonać połączenia elektryczne. Optymalnym rozwiązaniem jest wykorzystanie do tego celu włókien polimerowych o wysokiej konduktywności elektrycznej. Zadaniem takich włókien elektroprzewodzących, jak już wspomniano, jest nie tylko przenoszenie sygnałów elektrycznych, ale również odprowadzanie ładunków elektrostatycznych z powierzchni wyrobów włókienniczych oraz ochrona przed polem elektromagnetycznym.

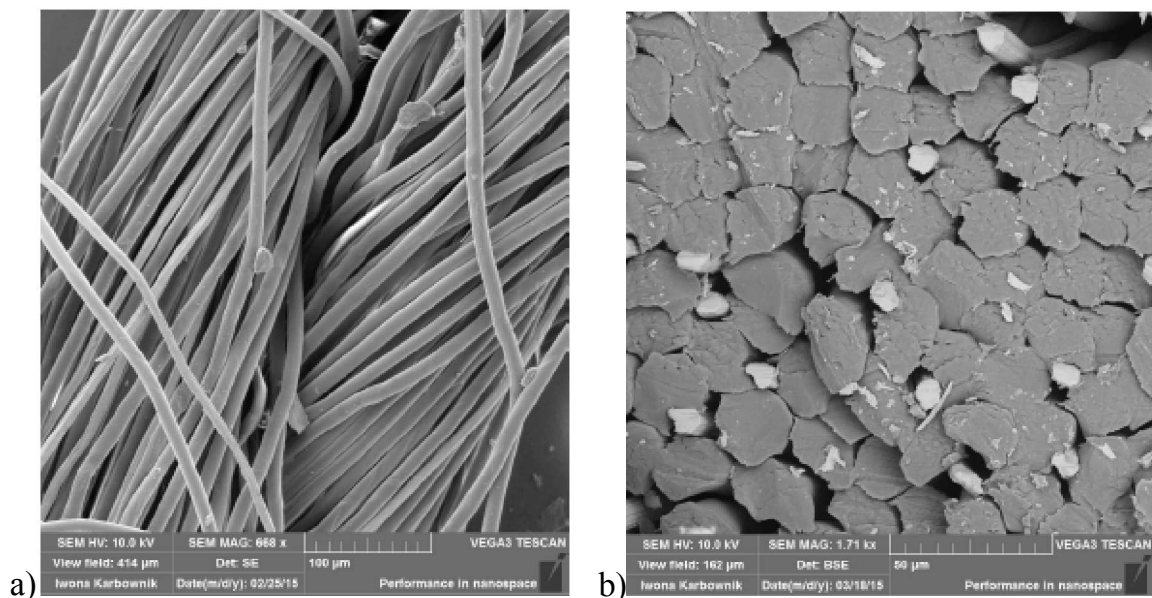
Aktualnie płaskie wyroby włókiennicze, takie jak: tkaniny, dzianiny lub włókniny elektroprzewodzące, produkuje się, stosując:

- włókna i przędze metalowe,
- włókna i przędze metalizowane,
- mieszaninę polimerów z przewodzącymi wypełniaczami (sadza, grafit, związki metali) [18, 78],
- powłoki (warstwy) polimerowe z udziałem polimerów elektroprzewodzących (poliacetyleny, polianiliny, politiofenu, polipirolu) [18, 179].

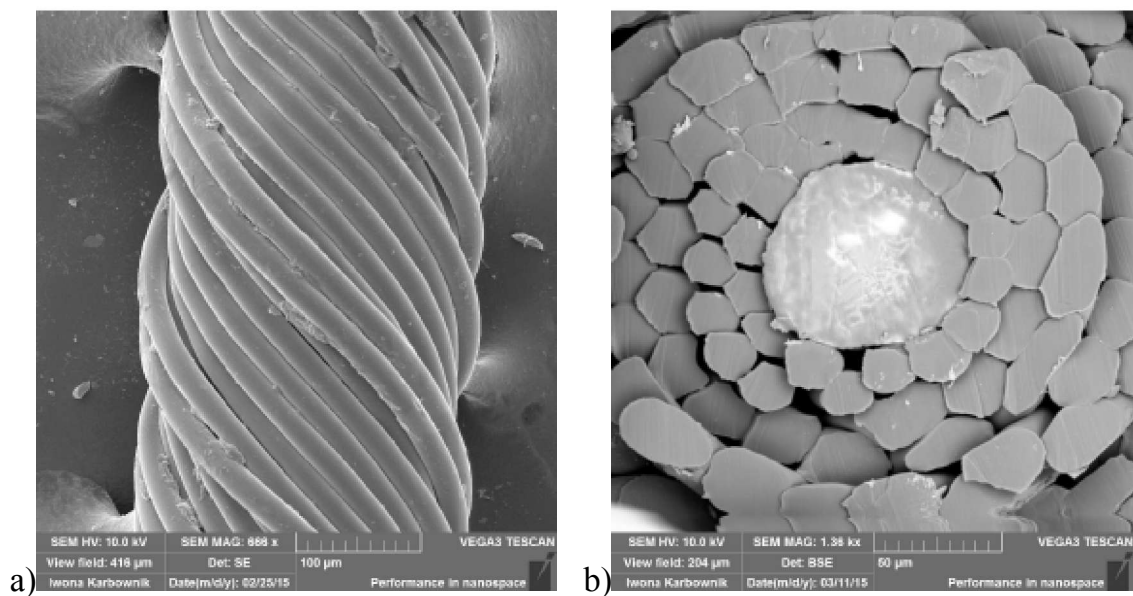
Włókna i przędze metalowe wykonuje się ze stali, srebra, miedzi, mosiądzu i niklu. Obecnie w handlu najbardziej dostępne są włókna i przędze stalowe firm: Bekaert Fibre Technologies (Belgia), Ugitech (Francja), R-Stat (Francja), Nippon Seisen Co., Ltd (Japonia), Koolon Fiber Technology Co. (Chiny) czy Fibretech (Wielka Brytania) [150, 153, 155, 159, 160, 165]. Średnica stosowanych włókien metalowych wynosi od 5  $\mu\text{m}$  do 300  $\mu\text{m}$ , a ich przekrój jest okrągły lub trójkątny. Umieszczane są w przypadkowy sposób w przędzy (rys. 3.4) lub są symetrycznie otoczone włóknami (rys. 3.5).

Zaletą tych włókien jest ich wysoka konduktywność elektryczna, wynosząca nawet  $0,02 \div 0,5 \text{ S/m}$ , natomiast ich wadą jest wysoka cena.





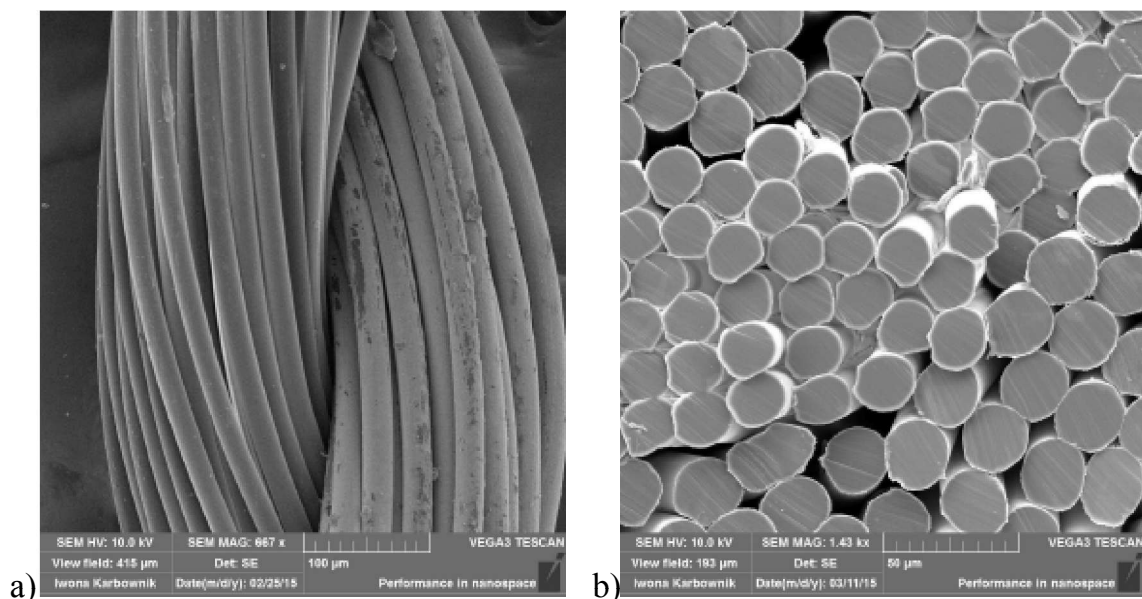
Rys. 3.4. POLYNOX<sup>®</sup> (firmy R-Stat) – przędza poliestrowo-stalowa o udziale odpowiednio 80/20: a) widok wzdłużny, b) przekrój poprzeczny, w którym widoczne jest włókno stalowe (jaśniejsze) wśród poliestrowych, stanowiących ochronę włókna stalowego



Rys. 3.5. Przędza przewodząca EDESTAHL (firmy Statex P roduction & Vertriebs GmbH): a) skręcone włókna poliestrowe, b) przekrój poprzeczny przez rdzeń przędzy utworzonej z włókien poliestrowych, między którymi znajdują się monofilamentowe włókna miedziane pokryte srebrem

Włókna i przędze metalizowane powierzchniowo (rys. 3.6) zawierają różne dodatki przewodzące, jak sadza, grafit lub metale i są oferowane przez firmy: Bekaert Fibre Technologies (Belgia), Noble (USA), R-Stat (Francja), czy też Swiss Shield EMI (Szwajcaria) [146, 163, 164]. Przykładem włókien metalizowanych powierzchniowo

metodami chemicznymi lub za pomocą łuku elektrycznego są włókna pokryte srebrem o czystości 99% (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Przędza z włókna poliamidowego 6.6 pokrytego cienką warstwą srebra o nazwie handlowej Shildex (firmy Statex Production & Vertriebs GmbH):  
a) widok wzdłużny, b) przekrój poprzeczny

Włókna elektroprzewodzące otrzymuje się również w wyniku koordynacyjnego wiązania siarczku miedzi z grupami funkcyjnymi włókien bazowych:

- nitylowych [77, 187],
- amidowych (Amid-Static) [77].

Konduktywność włókien modyfikowanych powierzchniowo różnymi substancjami elektroprzewodzącymi wynosi  $1 \mu\text{S/m} \div 1 \text{ S/m}$ . Producentami takich włókien są Epitropic Fibers Ltd (Wielka Brytania) [151, 156, 161, 162].

Produkowane są również przędze elektroprzewodzące z włókien węglowych oraz wytwarzane są nanowłókna węglowe (CNFS), między innymi przez firmę Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (USA) [158].

Wymienione wyżej przędze elektroprzewodzące między innymi stosuje się w produkcji:

- ekranów chroniących przed promieniowaniem elektromagnetycznym (PEM),
- wyrobów zabezpieczających przed promieniowaniem podczerwonym,
- specjalnej odzieży ochronnej,
- do łączenia elementów tekstronicznych [154].

Specjalne ekrany chroniące zarówno urządzenia elektroniczne, jak i człowieka przed szkodliwym działaniem pola elektromagnetycznego mają duże znaczenie praktyczne. Właściwości ochronne zdecydowanej większości dostępnych tekstyliów o takim przeznaczeniu, wynikają przede wszystkim z ich dużej zdolności odbijania padającego promieniowania elektromagnetycznego, a nie dużej zdolności pochłaniania. Dostępne komercyjnie materiały o dominującej składowej absorpcji PEM to z reguły rozbudowane przestrzennie, skomplikowane struktury, praktycznie niewłókniste. Materiały te są grube, sztywne i charakteryzują się dużą masą powierzchniową (masa/powierzchnia), co znacznie ogranicza obszar ich zastosowań. Takie materiały ekranujące nie nadają się do wytwarzania lekkich ekranów przenośnych, oprócz maskujących czy odzieży ochronnej. Z tego powodu rozpoczęto badania nad materiałami włóknistymi pokrywanymi powłokami polimerowymi, wypełnionymi dodatkami funkcjonalnymi oraz nad specjalnymi strukturami elektroprzewodzącymi, dobrze ekranującymi przed PEM [17, 22-24]. Badano zmiany współczynnika odbicia, przenikania (transmisji) i tłumienia PEM w zakresie częstotliwości 2,4÷18,0 GHz opracowanych warstwowych materiałów włóknistych. Materiały, których warstwa powierzchniowa zawierała różnego rodzaju napełniacze, nie wykazywały zadowalających właściwości tłumieniowych, nawet w wypadku stosowania dużych ilości wybranych napełniaczy (do 30% wag. w stosunku do suchej masy powłoki). Zadowalającymi właściwościami ekranującymi charakteryzowały się dzianiny zawierające 7% wag. elektroprzewodzących włókien srebrzonych lub 20% wag. włókien stalowych. Współczynnik transmisji tych dzianin był niski, a współczynnik odbicia i/lub tłumienia PEM – wysoki. W zakresie częstotliwości od 2,4 do 4,8 GHz wartość transmisji tych dzianin była mniejsza niż 6%, a odbicia nie większa niż 85%. W zakresie częstotliwości 8-18 GHz transmisja była poniżej 10%, natomiast 55÷65% promieniowania ulegało odbiciu. Zadowalającą tłumienność PEM wykazywały również tkaniny o konstrukcji przestrzennej, zawierające stalowe nitki elektroprzewodzące w osnowie i wątku, jednak koszt wytworzenia takich wyrobów okazał się duży [17, 18].

### 3.4. Tekstronika

W ostatnich latach obserwuje się rozwój nowej gałęzi techniki, jaką jest tekstronika, w której wykorzystuje się materiały tekstylne oraz miniaturowe elementy elektroniczne do produkcji inteligentnych wyrobów odzieżowych i/lub wyrobów technicznych o unikatowych właściwościach. Tę nową dziedzinę określa się również mianem *elektronika noszona* (ang. *wearable electronics*). Rozwinęła się ona w wyniku:

- zainteresowania społeczeństw inteligentnymi, aktywnymi materiałami tekstylnymi oraz nowoczesnymi technologiami,
- poszukiwania nowych zastosowań dla wyrobów elektronicznych dzięki postępującej miniaturyzacji elektroniki oraz rozwijającej się tzw. giętkiej (elastycznej) elektroniki,
- poszukiwania nowego zastosowania dla wyrobów włókienniczych – „druga młodość” włókiennictwa,
- prowadzenia zaawansowanych prac badawczych w jednostkach wojskowych – opracowanie komfortowych rozwiązań mundurowych dla nowoczesnej armii,
- rozwoju elektroniki do zastosowań w medycynie i sporcie (ciągła, zdalna kontrola parametrów życiowych użytkownika).

Badania nad tekstroniką zapoczątkował w latach 80. XX w. Techniczny Instytut z Massachusetts (*Massachusetts Institute of Technology* – MIT) z USA wraz z Laboratorium Projektowym Philipsa (*Philips Laboratory of Design*) w Amsterdamie (Holandia). W ramach tych badań rozpoczęto dołączanie elementów elektronicznych do odzieży w celu zwiększenia:

- funkcjonalności,
- komfortu i zadowolenia użytkowników,
- bezpieczeństwa.

W konstrukcji elektroniki noszonej najczęściej są stosowane włókna kompozytowe powstałe w wyniku połączenia cząstek nieorganicznych z organiczną osnową polimerową [56, 66, 125, 126, 243]. Na powierzchni tkanin wykonuje się ścieżki przewodzące techniką sitodruku. Jako materiał o dobrym przewodnictwie elektrycznym, jak również jako materiał aktywny, stosuje się wielościenne nanorurki

węglowe, gdyż charakteryzują się one dobrymi właściwościami chemosensorowymi. Pod wpływem bodźców chemicznych zachodzi zmiana przewodnictwa elektrycznego ścieżek zawierających MWCNT [126].

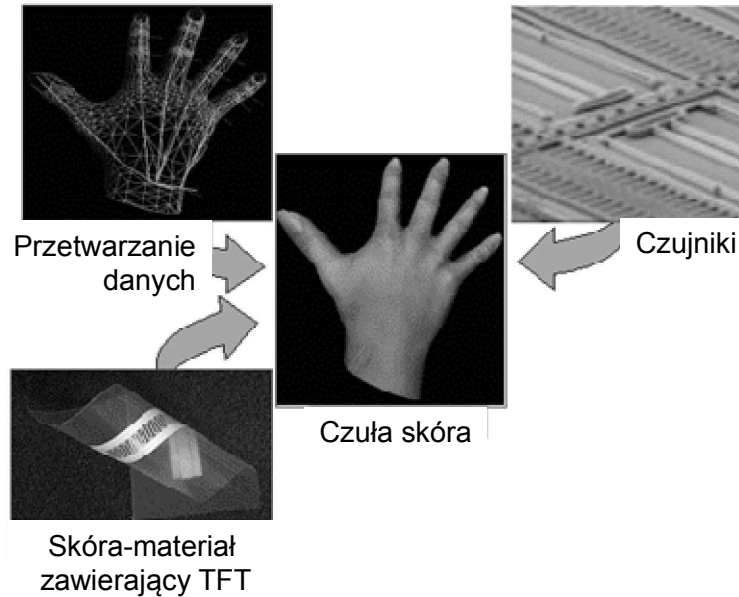
Dalszy rozwój tekstroniki wymaga jednak intensywnego współdziałania naukowców zajmujących się włókiennictwem z naukowcami z wielu różnych dziedzin, między innymi: inżynierii materiałowej, informatyki, chemii, elektroniki i metrologii (rys. 3.7).



Rys. 3.7. Dziedziny współtworzące produkty tekstroniczne

Konieczne jest nie tylko prowadzenie badań nad nowatorskimi rozwiązaniami w dziedzinie inżynierii innowacyjnych materiałów tekstylnych, ale również ich kompleksowa charakterystyka, ponieważ każdy produkt tekstroniczny posiada zarówno cechy układu elektronicznego, jak i wyrobu tekstylnego [127].

Produkty tekstroniczne, jak każde inne elementy elektroniczne, dzieli się na pasywne i aktywne. Pasywne produkty tekstroniczne (*passive smart textiles*) to między innymi czujniki, które zmieniają swoje parametry w wyniku zmiany parametrów otoczenia. Natomiast aktywne elementy (*active smart textiles*) to elementy wykonawcze, reagujące na bodźce zewnętrzne lub sygnały wysyłane przez sensory. Przykładem innowacyjnego tekstronicznego rozwiązania jest czuła sztuczna skóra (rys. 3.8).



Rys. 3.8. Sztuczna czuła skóra firmy Motorola [157]

Bardzo często wymaga się, aby układy tekstroniczne spełniały podstawową funkcję odzieży, tj. chroniły przed działaniem warunków atmosferycznych, a równocześnie monitorowały podstawowe parametry życiowe człowieka, takie jak czynność serca, temperaturę, ciśnienie czy aktywność mięśniową itp. Liczba i rodzaj elementów elektronicznych pełniących różne funkcje są jednak zależne od przeznaczenia odzieży tekstronicznej (rys. 3.9). Przykładowo, kurtka podróżnika produkcji *Philips Laboratory of Design* jest wyposażona w:

- system lokalizacji położenia,
- system pomiaru wysokości i szerokości geograficznej,
- czujniki temperatury,
- moduł GPS,
- czujniki kontrolujące parametry życiowe użytkownika,
- źródła zasilania,
- wyświetlacz.



Rys. 3.9. Kurtka podróżnika produkcji Philips Laboratory of Design

Rozwiązaniom tekstronicznym szczególnie wiele uwagi poświęca wojsko i medycyna. Między innymi, bardzo zaawansowanym rozwiązaniem tekstronicznym jest opracowywany dla żołnierzy amerykańskich tzw. mundur przyszłości (ang. *Future Warrior Concept*) [219]. Do 2020 r. żołnierze armii USA mają być wyposażeni w nowe mundury (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Mundur żołnierza przyszłości (*Future Warrior Koncept*) [219]

Te nowoczesne mundury bojowe żołnierza przyszłości są zintegrowane z:

- systemem komunikacji, zapewniającym kontakt z dowódcą i innymi żołnierzami,
- modułem GPS umożliwiającym dokładne pozycjonowanie żołnierzy,
- transparentnym monitorem na hełmie, wyświetlającym mapy terenu, rozmieszczenie jednostek armii własnej oraz wroga,
- kamerą na podczerwień i noktowizorem w celu poprawy obserwacji w trudnych warunkach,





Należy jednak zauważyć, że istnieje szereg problemów, z którymi aktualnie zmagają się tekstronicy. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- wykonanie stabilnych połączeń elektrycznych między układami elektronicznymi a włóknami elektroprzewodzącymi o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej i bardzo wysokiej konduktywności,
- zapewnienie stabilnych źródeł zasilania (ogniwa Peltiera, efekt Seebecka, efekt piezoelektryczny i fotowoltaiczny),
- opracowanie niezakłócalnej transmisji sygnałów,
- odporność na zakłócenia elektromagnetyczne (nowe metody „odkłócania”),
- zapewnienie wysokich wymagań użytkowych, w tym odporności na:
  - pranie i czyszczenie (woda, temperatura, chemia, tarcie),
  - pot, zmianę wymiarów (kurczenie, marszczenie, gniececie, rozciąganie),
  - udary mechaniczne,
  - promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu widzialnego, itp.

Rozwiązaniom powyższych problemów poświęca się aktualnie wiele wysiłku, gdyż od tego zależy powodzenie całego ww. projektu i innych prowadzonych w zakresie tekstroniki.

W monografii do zastosowania w tekstronice wybrano włókna poliakrylonitrylowe ze względu na ich powszechnie znane zalety. W szczególności w rozdziale 8 przedstawiono nowy, autorski sposób modyfikacji *in situ* nanocząstkami srebra całej objętości włókien. Ten nowatorski sposób otrzymywania nanocząstek metalicznych umożliwia idealną dyspersję cząstek funkcjonalnych w całej objętości włókien. Takie rozwiązanie z jednej strony umożliwia wytwarzanie włóknistego elementu tekstronicznego o pożądanym, wyżej wymienionym, wysokim wymaganiach użytkowych, a z drugiej elementu o wysokim przewodnictwie elektrycznym. W szczególności ta druga cecha jest wyjątkowo interesująca dla rozwoju tekstroniki.

### 3.5. Czynniki wpływające na tworzenie nowych innowacyjnych wyrobów włókienniczych

Polimery włóknotwórcze, jak już wspomniano, są materiałami wyjściowymi do produkcji tekstyliów, które przede wszystkim pełnią rolę ochronną, czyli chronią przed warunkami klimatycznymi/pogodowymi. W tym zastosowaniu ogromne znaczenie ma wygląd, estetyka i komfort użytkowania wyrobu. W życiu codziennym materiały włókiennicze są również powszechnie stosowane jako tekstylne materiały dekoracyjne wyposażenia wnętrz domów, samochodów, pociągów, samolotów itp. Również od tych wyrobów oczekuje się wyjątkowego wzornictwa, dobrej jakości, trwałości itd.

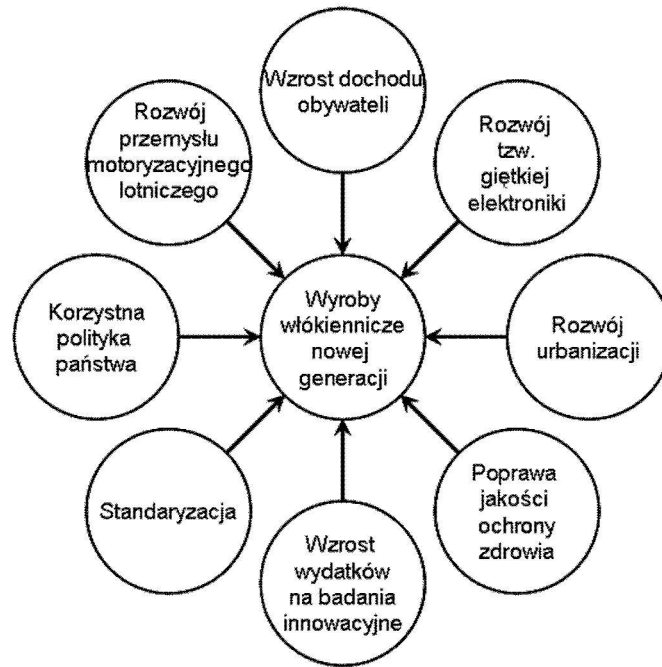
Istotne znaczenie ma również druga grupa materiałów włókienniczych, tzw. technicznych i rosnąca z roku na rok grupa trzecia, czyli inteligentne materiały włókiennicze. O ile znane są już czynniki decydujące o właściwościach użytkowych materiałów włókienniczych stosowanych do wyrobu odzieży, to jednak istnieje jeszcze wiele dodatkowych czynników wpływających na tworzenie nowych, technicznych i/lub *smart* wyrobów włókienniczych. Do istotnych czynników wpływających na tworzenie technicznych wyrobów włókienniczych nowej generacji należą między innymi:

- wzrost zamożności obywateli,
- rozwój przemysłu motoryzacyjnego, lotniczego itp.,
- poprawa ochrony zdrowia,

nowe rozwiązania technologiczne, między innymi rozwój nanotechnologii, tekstroniki i innych (rys. 3.12).

Analizując powyższe czynniki, oczywiste wydaje się powiązanie wzrostu zamożności obywateli, rozwoju budownictwa, infrastruktury przemysłu włókienniczego, przemysłu motoryzacyjnego czy lotniczego ze wzrostem zapotrzebowania na nowe materiały o lepszych parametrach użytkowych. Jednakże w wypadku wyrobów tekstylnych nowej generacji, podstawowym kryterium rynkowym przestaje być tylko i wyłącznie cena. Na pierwsze miejsce wysuwa się ich:

- innowacyjność,
- multifunkcjonalność,
- komfort użytkowania.



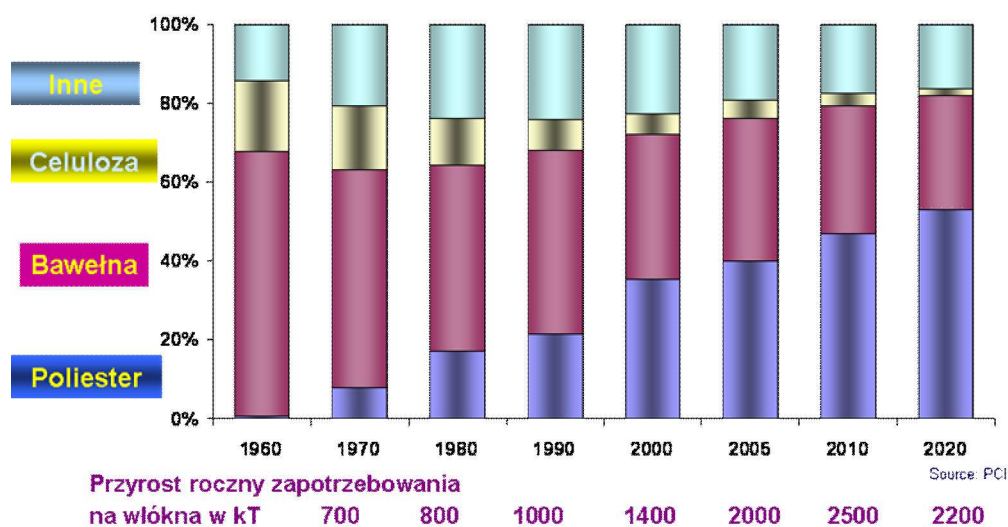
Rys. 3.12. Czynniki wpływające na tworzenie wyrobów włókienniczych nowej generacji

Tendencje te są skutkiem stale wzrastającego poziomu oczekiwań i wymagań użytkowników wyrobów tekstylnych, w szczególności technicznych czy tzw. inteligentnych. Jednakże opracowanie wyrobów włókienniczych nowej generacji, a także uruchomienie ich produkcji, wymaga odpowiednich nakładów finansowych i wysokich kwalifikacji oraz doświadczenia badawczego i technologicznego. Ponadto nowoczesne wyroby włókiennicze powinny być nie tylko wyrobami innowacyjnymi, zapewniającymi wysoki komfort użytkowania, lecz także powinny być wytwarzane z myślą o zdrowiu i bezpieczeństwie. Zatem konieczna jest intensyfikacja badań nad rozwojem technologii wielofunkcyjnych materiałów włókienniczych, co obserwuje się obecnie w świecie, a szczególnie w Niemczech. Prace ukierunkowane na opracowanie innowacyjnych materiałów zapewniających wysoki komfort użytkowania wyrobów oraz ochronę zdrowia i życia człowieka powinny uwzględniać określone wymagania oraz obowiązujące rozporządzenia prawne. W tym względzie istotna jest polityka państwa, która z jednej strony powinna sprzyjać rozwojowi nowoczesnego przemysłu włókienniczego, ustanawiając między innymi nowe wytyczne, dotyczące poprawy poziomu ochrony zdrowia i szeroko pojętego bezpieczeństwa obywateli. Z drugiej strony natomiast podejmowane decyzje powinny zapewniać kierowanie odpowiednich funduszy do sektora włókienniczego w celu tworzenia nowych, innowacyjnych

rozwiązań technologiczno-materiałowych nie tylko dla wojska, ale również dla medycyny i innych zastosowań [200-203].

### 3.6. Wymagania stawiane nowoczesnym wyrobom włókienniczym

Współczesne zadania stawiane przed przemysłem włókienniczym wymagają innowacyjnych rozwiązań, umożliwiających uzyskiwanie włókien o coraz to nowych właściwościach, przy zachowaniu jednocześnie tych cech, które są korzystne. Tendencja taka jest szczególnie widoczna w wypadku badań dotyczących włókien chemicznych. Świadczą o tym prace nad optymalizacją parametrów technologicznych oraz poprawą właściwości tych włókien w wyniku modyfikacji fizycznej i chemicznej powierzchni, a także objętości. Włókna naturalne można modyfikować w niewielkim stopniu i tylko powierzchniowo, natomiast włókna chemiczne, a szczególnie syntetyczne, można modyfikować na każdym etapie ich powstawania. Z tego powodu obserwuje się w świecie wzrost zużycia włókien syntetycznych (np. poliestrowych) i zmniejszanie się zużycia włókien z surowców naturalnych (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Światowe zużycie wybranych włókien sztucznych i syntetycznych oraz roczny przyrost zapotrzebowania [32, 34-37]

Jednakże ten wzrost zapotrzebowania jest również wynikiem badań prowadzonych nad otrzymywaniem włókien chemicznych nowej generacji, czyli włókien wielofunkcyjnych, tzw. inteligentnych. Włókna te mają pożądane właściwości dodane w stosunku do tych, którymi charakteryzują się włókna standardowe, to znaczy, że większa jest ich wytrzymałość mechaniczna czy konduktywność

elektryczna i projektowane są specjalnie na potrzeby nietypowych aplikacji. Czasem wymaga się, aby wydajność produkcji takich włókien była wysoka. Przykładem są włókna polimerowe stosowane jako światłowody [55]. Jednakże inteligentne włókna muszą spełniać również wymagania obecnie obowiązujące. Między innymi powinny:

- charakteryzować się określoną trwałością,
- ulegać degradacji w określony sposób, to znaczy, że ich rozkład powinien zachodzić tylko z wydzielaniem się prostych związków, takich jak woda i dwutlenek węgla,
- charakteryzować się przyjemnym wyglądem i posiadać miękki chwyt,
- być pozyskiwane ze źródeł, których zasoby są zrównoważone,
- nie stwarzać zagrożeń ani dla pracowników wytwarzających je, ani dla użytkowników.

Wyżej wymienione względy ekologiczne oznaczają, że zarówno otrzymywanie surowców, jak i ich przetworzenie (wszelkie procesy technologiczne) oraz użytkowanie i ostateczna utylizacja wyrobów, powinny przebiegać w sposób niezanieczyszczający środowiska. Z tego powodu zarówno nowe technologie, jak i uzyskiwane włókna najnowszej generacji powinny być inspirowane naturą w celu tworzenia materiałów zdolnych zastąpić włókna naturalne. Jednakże, jak już wspomniano, włókna naturalne można modyfikować w niewielkim stopniu. Dlatego pracuje się nad nadawaniem nowych cech włóknom uzyskiwanym przede wszystkim ze związków chemicznych, niewystępujących w środowisku naturalnym. Dbą się jednocześnie o zachowanie możliwie jak największej ilości tych cech, które są charakterystyczne dla włókien naturalnych. Zarówno producenci, jak i odbiorcy zwracają uwagę na jakość i możliwości uzyskiwania włókien nowej generacji w sposób niezakłócający środowiska naturalnego. W związku z tym są również prowadzone intensywne badania związane z modyfikacją wyrobów z włókien naturalnych przez nadawanie ich powierzchniom specjalnych, nowych właściwości.

Tekstyliamodyfikowane nanocząstkami posiadają unikatowe właściwości użytkowe, a popyt na nie zależy od wielu czynników. Podstawowe właściwości zostały wymienione w Raporcie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego i można do nich zaliczyć [194]:

- szybkie dostosowywanie do stale zmieniających się wymagań rynku,
- stałe wyszukiwanie nowych możliwości zastosowań i szybkie opracowywanie odpowiednich wyrobów,
- opracowywanie technologii ekonomicznie wykorzystujących nowoczesne techniki wytwórcze, np. elektroprzędzenie, plazmę niskotemperaturową, laserowe modyfikacje powierzchni, nanopowleczenia itp.,
- rozwój nowych, specjalnych środków wykończalniczych i nanomateriałów,
- nowe techniki wytwarzania nano- i mikrowłókien.

W następnych rozdziałach monografii zostaną przedstawione wyniki prac związanych z modyfikacją materiałów włókienniczych i włókien, które spełniają wiele zadań wymienionych w cytowanym wyżej Raporcie Ministerstwa.

### **3.7. Podsumowanie**

Człowiek nauczył się wytwarzać odzież z włókien naturalnych przed 30 tys. lat p.n.e. Odkryto wiele przykładów różnych ubiorów wykonanych z jedwabiu, wełny, bawełny, juty czy kudzu, które zostały wykonane przed wiekami. Stanowią one potwierdzenie nie tylko wysokich umiejętności obróbki włókien naturalnych, ale również świadczą o wysokim statusie społecznym człowieka, który mógł sobie pozwolić na tego rodzaju kunsztowny i drogi ubiór.

Pojawienie się włókien chemicznych, szczególnie syntetycznych, zrewolucjonizowało włókiennictwo. Tekstylia stały się nie tylko materiałem odzieżowym, ale intensywnie zaczęto z nich wykonywać różne wyroby techniczne. Kolejny krok w rozwoju włókiennictwa nastąpił w drugiej połowie XX w., gdy rozpoczęto prace nad inteligentnymi materiałami tekstylnymi. Rozwój funkcjonalnych materiałów włókienniczych wymaga opracowania nowych sposobów modyfikacji włókien zarówno naturalnych, sztucznych, jak i syntetycznych.

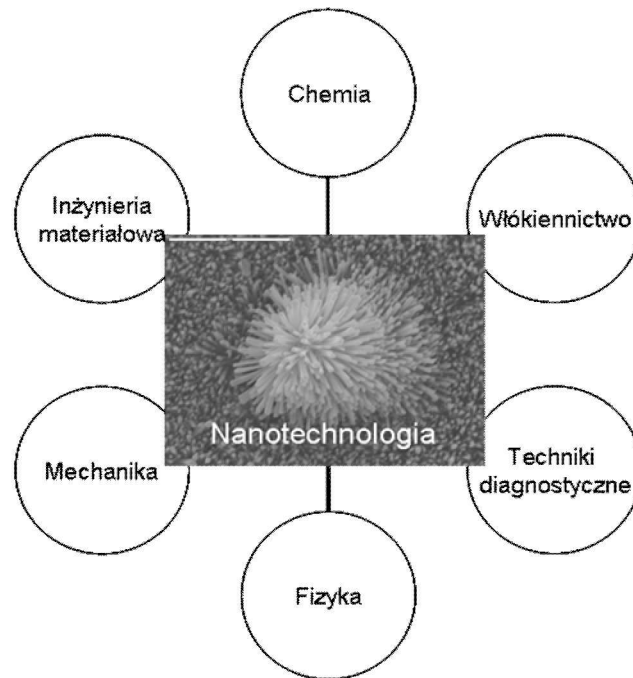
W rozdziale 3 krótko omówiono historię włókien naturalnych i chemicznych. Zwrócono uwagę na pojawienie się nowej gałęzi elektroniki, jaką jest tekstronika, której rozwój bardzo silnie jest skorelowany z rozwojem nowoczesnego włókiennictwa. Rozwój tekstroniki wymaga rozwiązania szeregu istotnych problemów ściśle związanych z postępowaniem we włókiennictwie. Głównym problemem jest m.in. brak stabilnych połączeń elektrycznych między układami elektronicznymi a włóknami

elektroprzewodzącymi o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej i bardzo wysokiej konduktywności oraz brak stabilnych źródeł zasilania układów tekstronicznych. Równocześnie układom tekstronicznym stawia się wysokie wymagania użytkowe. Powinny być m.in. odporne na wodę, temperaturę, pot, rozciąganie itp. Rozwiązanie tych problemów, ze względu na specyfikę włókien, wymaga intensywnej współpracy specjalistów z włókiennictwa oraz specjalistów z innych dziedzin nauki i techniki, jak nanotechnologia, metrologia czy inżynieria powierzchni.

Na te wzajemne korelacje zwrócono uwagę w raporcie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w 2006 roku, w którym wymieniono podstawowe czynniki kształtujące popyt na tekstylia modyfikowane nanocząstkami o unikalnych właściwościach użytkowych. Określono również wymagania dotyczące włókien i wyrobów z nich uzyskiwanych w celu zapewnienia im szybkiego dostosowywania do stale zmieniających się wymagań rynku i rosnącej świadomości tak w kwestii ochrony ludzkiego zdrowia, jak i środowiska naturalnego. Zarówno producenci, jak i odbiorcy zwracają uwagę, że produkcja włókien nowej generacji powinna odbywać się w sposób niezakłócający środowisko naturalne.

#### 4. NANOTECHNOLOGIA A MODYFIKACJA WŁÓKIEN

Prace nad inteligentnymi materiałami włóknistymi są ściśle związane z rozwojem wielu dziedzin nauki, w tym między innymi z rozwojem nanotechnologii (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schemat współzależności nanotechnologii i innych dziedzin nauki

Nanomateriały to materiały, których co najmniej jeden wymiar jest mniejszy niż 100 nm. Były one znane już w starożytności, ale ze względu na brak odpowiednich narzędzi obserwacji i metod pomiarowych nie zajmowano się nimi zbyt dokładnie, aż do połowy lat 70. ubiegłego stulecia [46].

Organizowanie materii na tak niskim poziomie, jakim są pojedyncze atomy, umożliwia otrzymywanie nowych materiałów o unikatowych właściwościach, których nie można opisać klasycznymi prawami fizyki, ponieważ występuje w nich tzw. kwantowy efekt miarowy. Jeśli wymiar cząstek materialnych jest mniejszy niż pewna graniczna wartość, to taka cząstka zaczyna zachowywać się jak układ kwantowy, a jej właściwości można opisać tylko prawami mechaniki kwantowej [146]. Z tego powodu rozwój nanotechnologii zintensyfikował prace nad projektowaniem i wytwarzaniem funkcjonalnych materiałów o pożądanym właściwościach:

- elektrycznych,
- optycznych,



- antybakteryjnych,
- redukcyjno-utleniających,
- fotokatalitycznych,
- mechanicznych,
- biokompatybilnych itp.

na potrzeby nie tylko włókiennictwa, ale również: medycyny, wojska, przemysłu lotniczego, telekomunikacji, elektroniki czy też optoelektroniki.

Ośrodki badawcze zajmujące się nanotechnologią koncentrują się na:

- syntezie nowych związków,
- tworzeniu nowych struktur,
- projektowaniu nanomateriałów i nanourządzeń,
- kompleksowej diagnostyce nanomateriałów,
- wytwarzaniu elementów elektronicznych, optycznych oraz mechanicznych o wymiarach nanometrycznych.

Podstawowym problemem występującym podczas wytwarzania materiałów włóknistych, modyfikowanych nanocząstkami, jest powtarzalna synteza nanocząstek o pożądanym wymiarach i kształcie oraz morfologii powierzchni, ponieważ te czynniki decydują o ich unikatowych właściwościach [46].

Kolejny problem jest związany z efektywną stosowalnością nanocząstek funkcjonalnych w procesach modyfikacji powierzchni lub objętości materiałów, szczególnie włókien. Aby skutecznie prowadzić te procesy, należy spełnić kilka ważnych warunków:

- cząstki domieszki muszą mieć wymiary nanometryczne (co najmniej jeden z wymiarów nie powinien przekraczać 100 nm),
- cząstki powinny łatwo ulegać dyspersji w rozpuszczalnikach stosowanych we włókiennictwie, a powstały koloid powinien być stabilny w czasie,
- cząstki nie powinny tworzyć aglomeratów ani przed wprowadzeniem ich do past/roztworów polimerowych, ani do innych substancji stosowanych do napawania wyrobów włókienniczych,

- rozproszenie nanocząstek na powierzchni wyrobu włóknistego lub w jego objętości powinno być jednorodne, ponieważ tylko wtedy wyrób będzie miał pożądaną cechę dodaną,
- modyfikacja nie może wpływać negatywnie na własności fizykochemiczne wyrobu wyjściowego (warstwy powierzchniowej lub włókna).

Ponadto ważne, a zarazem trudne jest określenie oddziaływań nanocząstek z rozpuszczalnikami i polimerami włóknotwórczymi. Również charakterystyka funkcjonalnych materiałów włókienniczych, otrzymanych z zastosowaniem nanocząstek, jest wyjątkowo trudna, ponieważ zmodyfikowany materiał jest najczęściej nanokompozytem mającym postać włókna. Z tych powodów najczęściej najpierw wykonuje się charakterystykę nanocząstek, a następnie, według określonych norm, określa się właściwości objętościowe otrzymanych materiałów kompozytowych. Badania te wymagają właściwego wyboru technik stosowanych zarówno do charakteryzacji nanocząstek, jak i nanokompozytów.

**Podstawowe metody badawcze** stosowane w diagnostyce nanomateriałów można podzielić na:

- mikroskopowe (optyczne, elektronowe),
- spektroskopowe (emisyjne, absorpcyjne, rozpraszania),
- dyfrakcyjne (rentgenowskie, elektronowe, neutronowe).

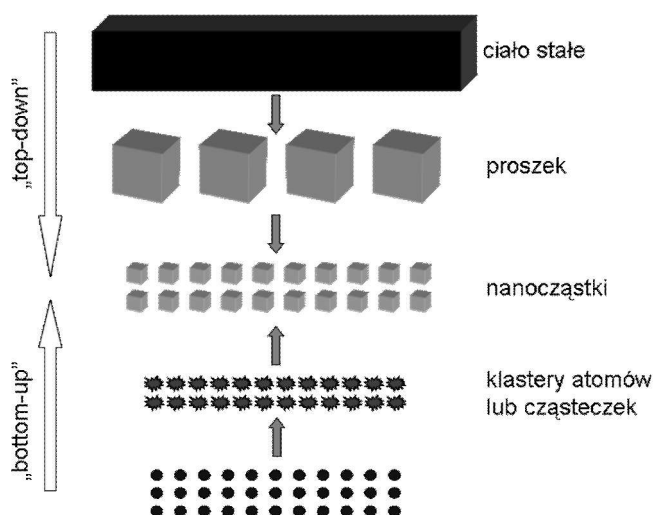
Każda z tych metod dostarcza innych informacji o analizowanym preparacie. Opierając się tylko na jednej z dostępnych metod, nie można uzyskać pełnych i wiarygodnych danych o badanej próbce.

Do charakterystyki nanokompozytowych włóknistych materiałów są wykorzystywane techniki pomiarowe, m.in. powszechnie stosowane podczas badania włókien. Wykonywane są badania wytrzymałości mechanicznej, wykorzystuje się technikę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) czy technikę spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Wybrane techniki badawcze, najczęściej stosowane przez autorkę, przedstawiono w dalszej części rozdziału 4.

#### **4.1. Metody syntezy nanocząstek**

Właściwości chemiczne i fizyczne nanomateriałów są inne niż materiałów objętościowych, zbudowanych z tych samych atomów, jonów czy cząsteczek. Wynika

to, jak już wspomniano, zarówno z wymiaru i kształtu nanocząstek, jak i morfologii ich powierzchni. Nanomateriały otrzymuje się różnymi metodami, które powszechnie dzieli się na dwie główne grupy, z angielskiego określane mianem *top down* i *bottom up* (rys. 4.2). W metodach *top down* materiał objętościowy rozdrabnia się (najczęściej metodami fizycznymi) na proszek i dalej na nanocząstki. W metodach *bottom up* (najczęściej są to metody chemiczne) z atomów, jonów lub cząsteczek otrzymuje się klasterki atomów lub cząsteczek, z których powstają nanocząstki (rys. 4.2) [225].



Rys. 4.2. Schemat metod otrzymywania nanomateriałów

Za pomocą obu metod otrzymuje się wysokorozdrobnione materiały. Metodami fizycznymi nie można jednak otrzymywać nanocząstek o jednakowych kształtach, a ich wymiar nie jest jednorodny [225]. Nanomateriały otrzymywane metodami fizycznymi często zawierają również duże cząstki, co negatywnie wpływa na ich aktywność. Dodatkową wadą metod fizycznych otrzymywania nanomateriałów jest mała powtarzalność. Parametry procesów chemicznych można kontrolować dużo dokładniej i dlatego metodami chemicznymi można otrzymywać nanocząstki o zadanej zarówno wielkości, jak i morfologii oraz o małej dyspersji wymiaru. Inną istotną różnicą jest postać nanomateriałów syntezowanych tymi metodami. Nanomateriały syntezowane metodami fizycznymi są w postaci suchej i wymagają dyspersji, co w wypadku dyspersji cząstek o tak małych wymiarach jest procesem niezmiernie trudnym. Nanocząstki otrzymywane chemicznie mają natomiast postać roztworów koloidalnych.

Synteza nanomateriałów intensywnie badana w licznych ośrodkach krajowych i zagranicznych jest skomplikowana. Dlatego najczęściej jest prowadzona w dobrze znanym rozpuszczalniku, na przykład w wodzie [8, 31, 99]. Zdecydowanie trudniejsza jest synteza nanomateriałów w roztworach bezwodnych, a prace z tego zakresu nie są tak liczne jak prace dotyczące syntezy w roztworach wodnych [5, 70, 72].

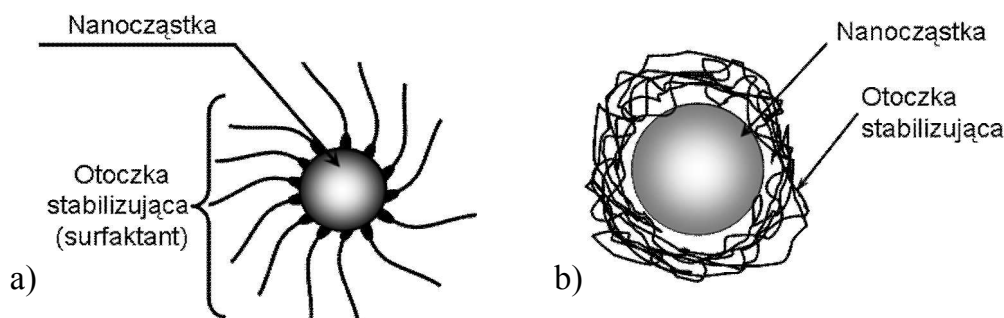
Metoda syntezy chemicznej i rodzaj użytego rozpuszczalnika to bardzo ważne czynniki decydujące o wymiarze, kształcie i morfologii nanocząstek. Jednak w rzeczywistych warunkach syntezy morfologia, wymiar i kształt nanocząstek zależą nie tylko od metody syntezy i jej parametrów, ale również od:

- rodzaju stosowanych prekursorów,
- bardzo silnie od rodzaju stosowanych stabilizatorów [59, 199].

Przykładowo podczas syntezy nanocząstek tlenków metali metodami chemicznymi w roztworze, jako substraty stosuje się prekursory jonów metalu oraz czynnik strącający. Od razu po powstaniu pierwszych nanocząstek dochodzi do ich aglomeracji. Dzieje się tak, ponieważ układ dąży do osiągnięcia minimum energii termodynamicznej. Aby nie dopuścić do aglomeracji nanocząstek, stosuje się substancje stabilizujące, które zapewniają odpowiedni stopień dyspersji powstającego koloidu. Na efektywność oddziaływania tych związków wpływa między innymi rodzaj stosowanego prekursora.

Czynnikami stabilizującymi mogą być różnego rodzaju polimery lub surfaktanty [112, 199]. Cząsteczki tych związków, dobierane stosownie do rodzaju prekursora i rozpuszczalnika, pełnią trzy funkcje:

- tworzą kompleksy z jonami prekursora i wówczas nanocząstki powstają w objętości makrocząsteczki stabilizatora,
- ulegają adsorpcji na powierzchni powstających nanocząstek, powodując zmniejszenie szybkości ruchów Browna,
- tworzą barierę uniemożliwiającą aglomerację nanocząstek (rys. 4.3).



Rys. 4.3. Stabilizacja steryczna nanocząstek: a) surfaktantem, b) polimerem [73]

Ponadto surfaktanty, ze względu na specyficzną budowę, często tworzą micelle, we wnętrzu których zachodzi proces nukleacji nanocząstek [173].

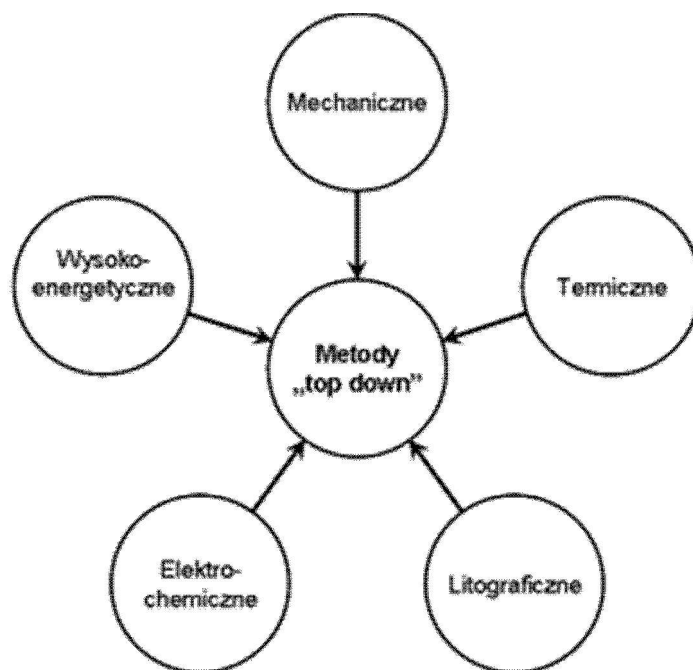
#### 4.1.1. Synteza nanocząstek metodą *top down*

Istnieje wiele metod *top down* otrzymywania nanomateriałów (rys. 4.4) [43]. Najczęściej stosowane są metody mechaniczne, takie jak mielenie, skrawanie, walcowanie, przeciąganie, wyciskanie czy mikrofluidyzacja [172]. Metodami wysokoenergetycznymi otrzymuje się nanocząstki podczas wyładowań w łuku elektrycznym, ablacji laserowej, za pomocą metody plazmowej czy też wybuchowej [119, 241]. Słabo zdefiniowaną kategorią metod *top down* są techniki termiczne, do których należy elektrospinning czy metoda szybkiego chłodzenia cieczy (ang. *melt quenching*) [43]. Do metod fizycznych zalicza się również różnego rodzaju techniki litograficzne, takie jak jonolitografia, elektronolitografia, rentgenolitografia itp. Metodami tymi powszechnie otrzymuje się dwuwymiarowe nanomateriały [43, 46].

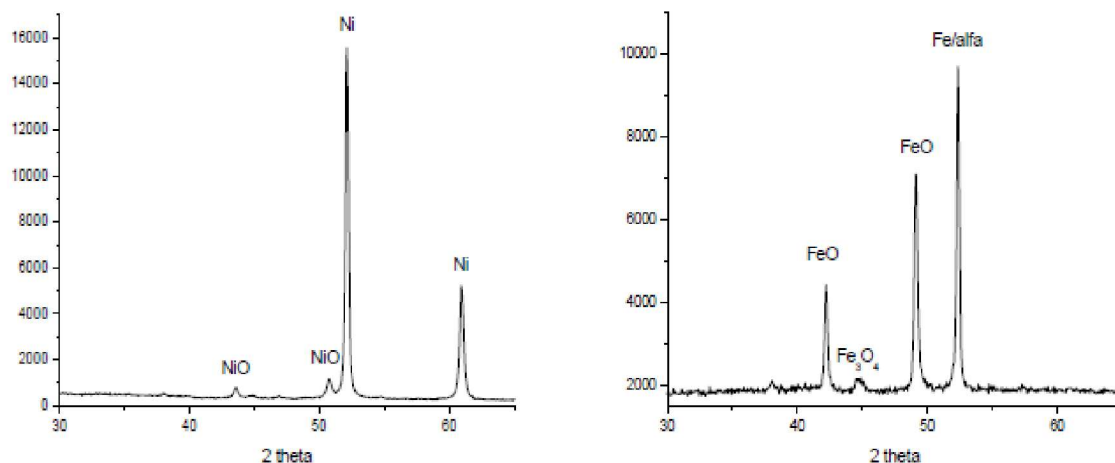
Interesującą metodą *top down* jest metoda wysokoenergetyczna z zastosowaniem wyładowań łukowych, umożliwiająca syntezę nanomateriałów zarówno w atmosferze gazowej, jak i w cieczach. Metodą tą między innymi syntezowano nanoproszki o właściwościach magnetycznych w cieczach, które dodawano do polimerów tworzących powłoki o właściwościach magnetycznych [121, 149, 211]. Materiałem rozdrabnianym były druty wykonane z nanokrystalicznego stopu niklu lub żelaza  $\{(FeCuNb)_{77,5}SiB_{22,5}\}$ . Produkty powstałe podczas wyładowań łukowych w cieczy ulegały częściowemu utlenieniu w atmosferze otoczenia (rys. 4.5).

Bardziej podatne na zmianę stopnia utlenienia były stopy zawierające żelazo niż nikiel, co wynika z ich potencjału elektrochemicznego. Procentowy udział tlenków

żelaza w utlenionym proszku był większy niż pierwiastkowego żelaza. Proszki ulegały namagnesowaniu, czyli wykazywały właściwości ferromagnetyczne, co jest wynikiem powstawania tlenku  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetytu) – będącego tlenkiem o naturalnych właściwościach magnetycznych (rys. 4.5).



Rys.4.4. Podział metod *top down* otrzymywania nanomateriałów



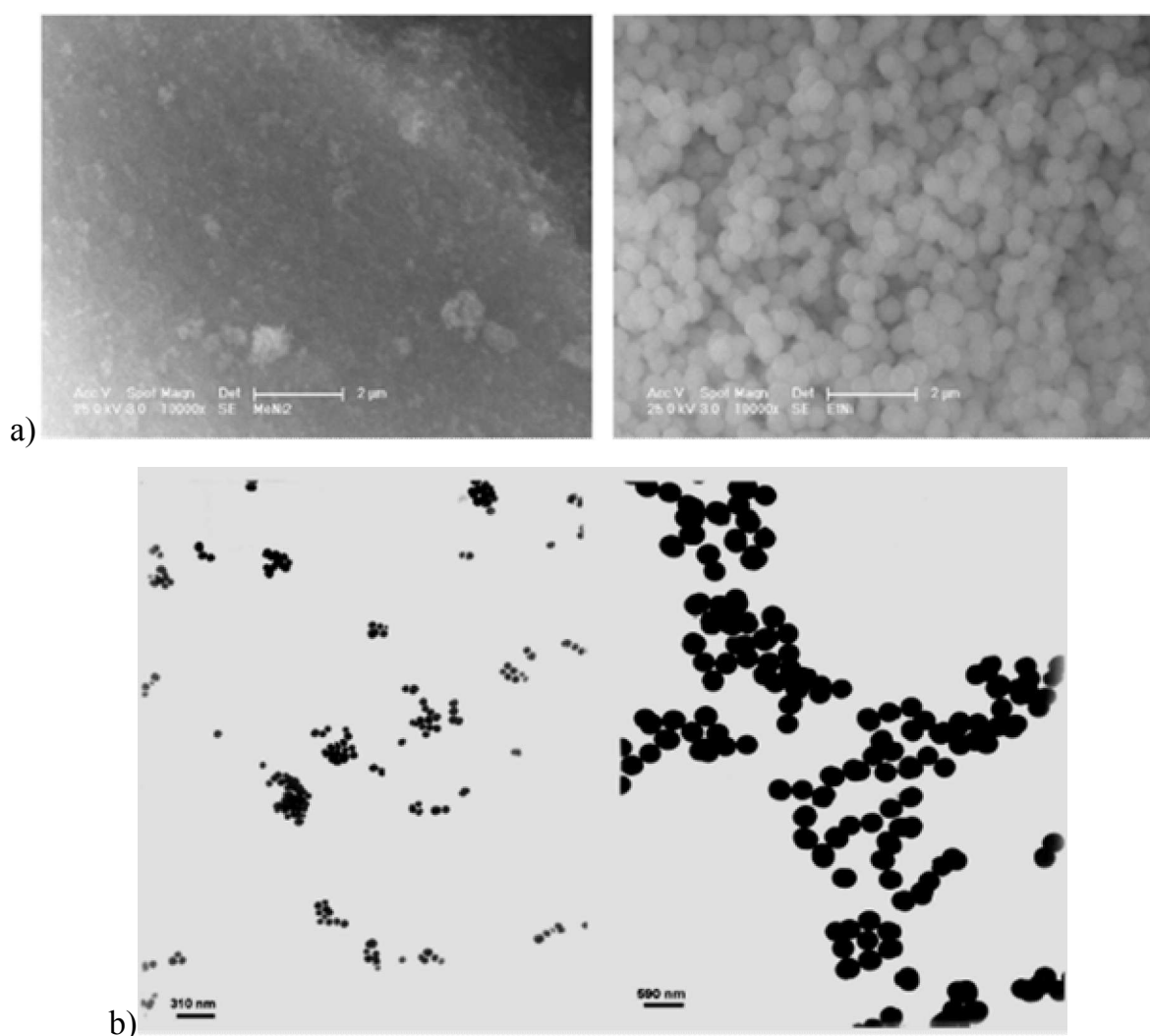
a) Nikiel

b) Żelazo

Rys. 4.5. Dyfraktogram rentgenowski proszków o właściwościach ferromagnetycznych otrzymywanych podczas wyładowań łukowych w cieczy

Średni wymiar nanocząstek stopu  $(\text{FeCuNb})_{77,5}\text{SiB}_{22,5}$ , generowanych podczas wyładowań łukowych w cieczy, wyznaczony metodą DLS, mieścił się w zakresie od

10 do 200 nm i nie zależał od składu stopu. W wyniku otrzymywano koloid, z którego konieczne było wydzielenie nanocząstek w suchej postaci. Podczas usuwania rozpuszczalnika zachodziła aglomeracja nanocząstek uniemożliwiająca otrzymanie homogenicznych past termopolimerowych do nanoszenia na materiały włókniste. Aby zapobiec aglomeracji nanocząstek, otrzymywano hydrolizat metodą zol-żel z użyciem prekursorów krzemionkowych, do którego dodawano zatężony, koloidalny roztwór cząstek o właściwościach ferromagnetycznych. Powstające mikrometrowe ziarna krzemionki przeciwdziałają agregacji i zapewniają bardzo dobrą dyspersję nanocząstek ferromagnetycznych w całej objętości pasty (rys. 4.6).



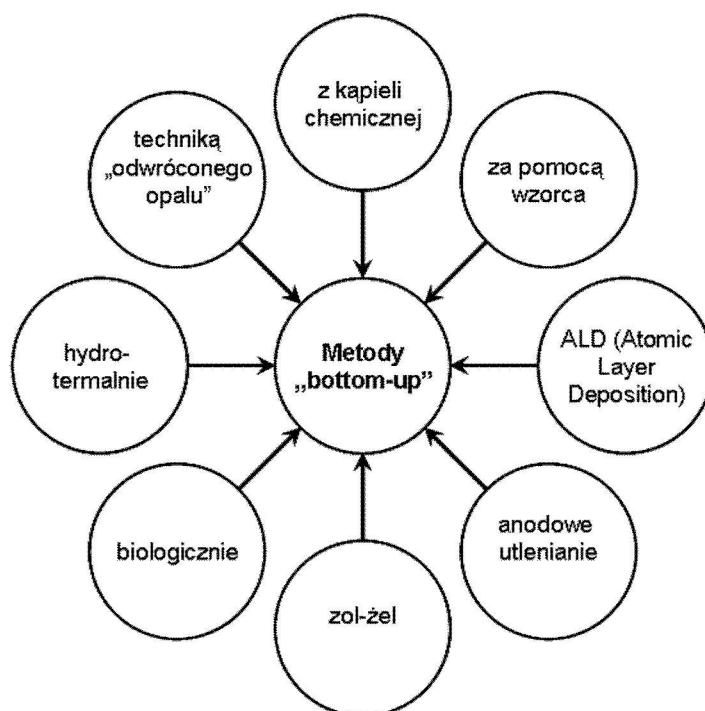
Rys. 4.6. Obrazy materiałów krzemionkowych o różnej zawartości ferromagnetyka otrzymane za pomocą: a) SEM, b) TEM

Średni wymiar ziaren, zarówno nośnika krzemionkowego, jak i magnetyka, zależy od stężenia substratów stosowanych w procesie zol-żelowym. W optymalnych warunkach

średni wymiar ziaren magnetyka zawierał się w zakresie 50÷80 nm, a matrycy krzemionkowej w zakresie od 300 nm do 380 nm. Nanoproszki te z powodzeniem zastosowano do wytwarzania materiałów kompozytowych o różnej koncentracji magnetyka. Jako osnowę stosowano poliakrylan [121, 149].

#### 4.1.2. Synteza nanocząstek metodami chemicznymi

Metody *bottom up* syntezy nanomateriałów obejmują najróżniejsze rodzaje syntezy chemicznej (rys. 4.7) [43].



Rys. 4.7. Rodzaje metod *bottom up* syntezy nanomateriałów

Metodami tymi syntezuje się różne nanomateriały stosowane w modyfikacji materiałów włóknistych, między innymi dwutlenek tytanu, tlenek cynku, srebro czy złoto itp. [58, 112].

Synteza nanocząstek tlenku tytanu(IV) o określonym kształcie i małej polidispersyjności wymiaru jest skomplikowana z powodu ograniczonej liczby prekursorów, które nie ulegają szybko hydrolizie w obecności wody. Z tego powodu w wielu ośrodkach naukowych prowadzone są badania syntezy nanocząstek TiO<sub>2</sub>.

Na skalę przemysłową nanocząstki dwutlenku tytanu otrzymuje się metodą płomieniową, opracowaną przez firmę Degussa. Częstki powstają w wyniku rozkładu chlorku tytanu(IV) w temperaturze powyżej 1200°C. Reakcja zachodzi

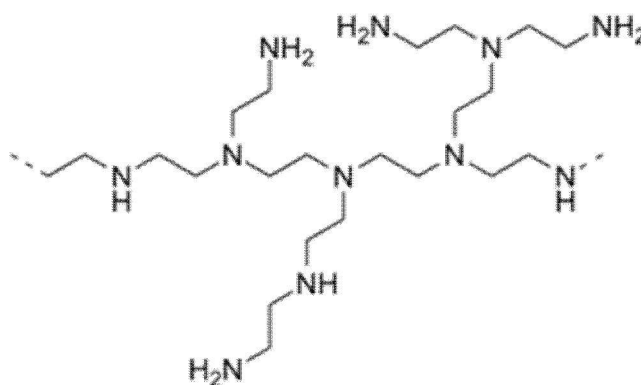


w niebezpiecznej atmosferze, zawierającej wodór i tlen. Wymiar powstających cząstek nie jest jednakowy, a ich kształt jest nieregularny.

Prostą, nową metodą syntezy nanocząstek dwutlenku tytanu w roztworze wodnym jest synteza z zastosowaniem trójchlorku tytanu jako prekursora i wodorotlenku amonu jako czynnika strącającego. W tej syntezie stosowano dwa typowe związki stabilizujące, często używane podczas syntezy nanocząstek w roztworach wodnych [84], a mianowicie:

- surfaktant niejonowy Triton<sup>®</sup>X-100 C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>10</sub> (POCH Polska), którego HLB wynosi 13,5, a krytyczne stężenie micelarne (CMC) ok. 0,23 mM,
- polimer kationowy, czyli polietylenoiminę (PEI) o zróżnicowanej średniej masie cząsteczkowej produkcji (Sigma-Aldrich Niemcy).

Polietylenoimina PEI, w szczególności wysokocząsteczkowa, jest polimerem rozgałęzionym (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Schemat struktury polietylenoiminy wysokocząsteczkowej

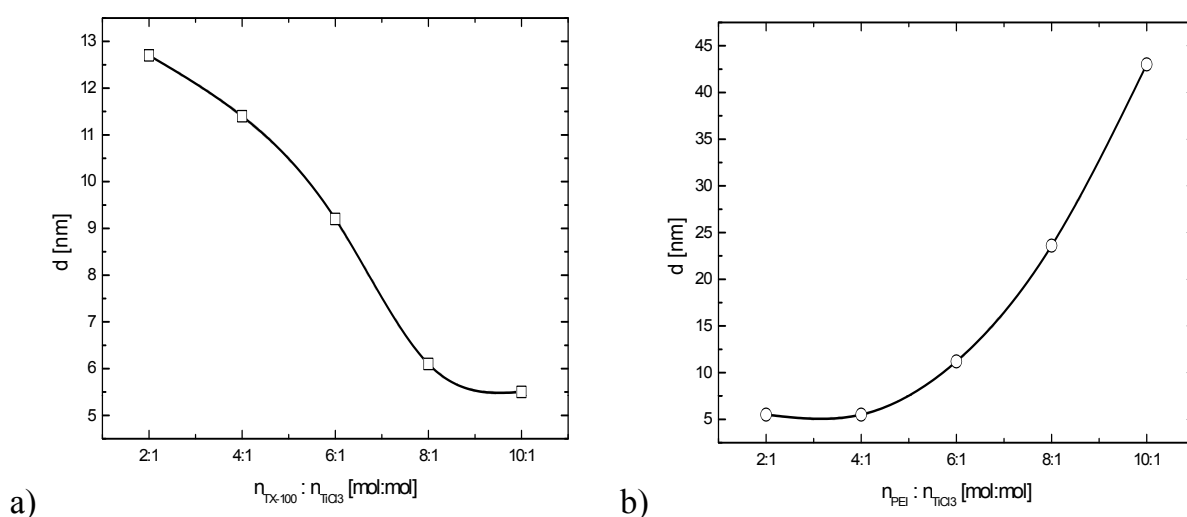
W środowisku kwaśnym ulega ona protonacji, a jej kształt jest liniowy, natomiast w środowisku zasadowym łańcuchy PEI mają postać kłębków [40].

W pierwszym etapie syntezy powstaje tlenek tytanu(III) (4.1.1), który utlenia się do TiO<sub>2</sub> w wyniku reakcji z tlenem (4.1.2) [112]:



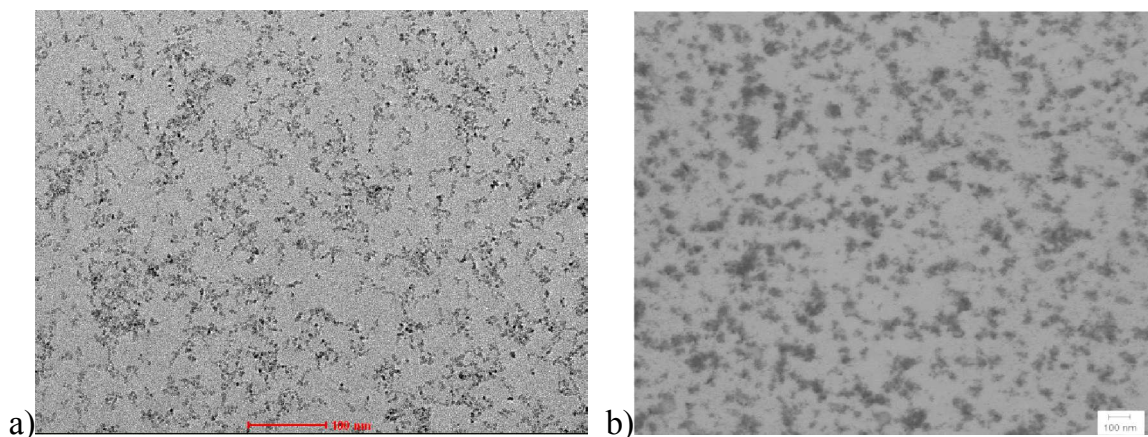
Wymiar nanocząstek powstających w wyniku tych reakcji zależał od wielu czynników i wynosił od 2,5 do 43 nm, zależnie od warunków syntezy. Średni wymiar

powstających nanocząstek  $\text{TiO}_2$  nie zależał od ilości dodanego czynnika strącającego. W badanym zakresie stężenia czynnika strącającego, średni wymiar powstających nanocząstek dwutlenku tytanu wynosił około 11 nm. Stabilne koloidy nanocząstek  $\text{TiO}_2$  powstawały w obecności obu stabilizatorów, tj. zarówno polimeru, jak i surfaktantu. Bardzo duży wpływ na średni wymiar nanocząstek dwutlenku tytanu miało stężenie surfaktantu i polietylenoiminy. Ze wzrostem stężenia surfaktantu niejonowego Tritonu<sup>®</sup>X-100 zmniejszał się średni wymiar cząstek  $\text{TiO}_2$  (rys. 4.9a). Wzrost stężenia polietylenoiminy powodował natomiast gwałtowny wzrost średniego wymiaru nanocząstek (rys. 4.9b).



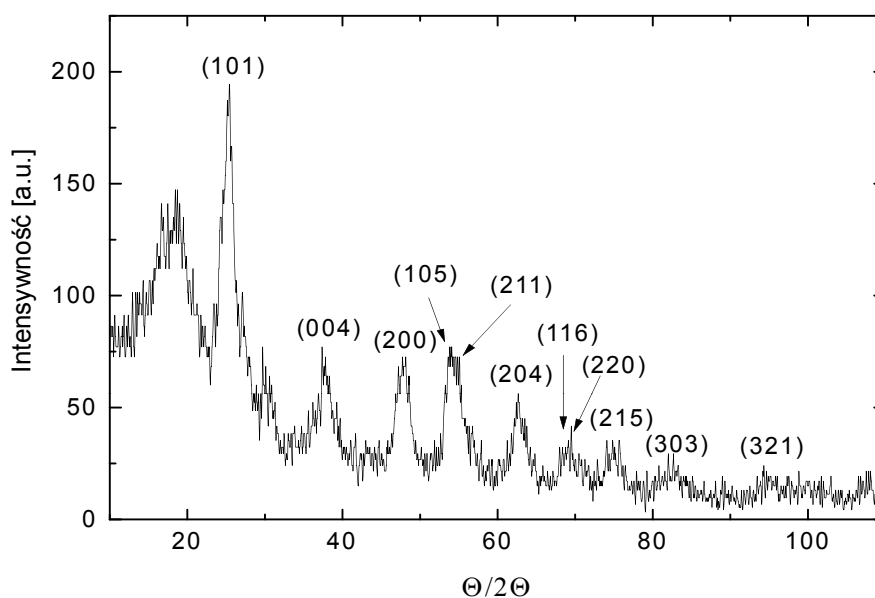
Rys. 4.9. Zależność średniego wymiaru nanocząstek  $\text{TiO}_2$  od stosunku molowego:  
a) Tritonu<sup>®</sup>X-100, b) polietylenoiminy do trójchlorku tytanu

W roztworach o większej zawartości surfaktantu powstają micelle, wewnątrz których powstają cząstki  $\text{TiO}_2$ , co skuteczniej stabilizuje nanocząstki. Natomiast wpływ stężenia polietylenoiminy PEI na średni wymiar nanocząstek wyjaśniono na podstawie analizy obrazów wykonanych za pomocą mikroskopu TEM (rys. 4.10). Z analizy wyników pomiarów metodą DLS wynika, że zarówno w roztworach o najwyższej, jak i o najniższej zawartości polietylenoiminy powstają nanocząstki  $\text{TiO}_2$  o średnim wymiarze około 11 nm (rys. 4a). Jednak w roztworach o wysokim stężeniu PEI, ze względu na bardzo duże powinowactwo tego polimeru do dwutlenku tytanu, zachodzi aglomeracja nanocząstek (rys. 4b) [221].



Rys. 4.10. Obrazy TEM nanocząstek  $\text{TiO}_2$  powstałych w roztworze: a) o niskim, b) wysokim stężeniu PEI [112]

Poddając roztwór koloidalny procesowi liofilizacji, można otrzymać suchy proszek  $\text{TiO}_2$ . Nanocząstki tego proszku mają tetragonalną strukturę krystaliczną typu anatazu (rys. 4.11).



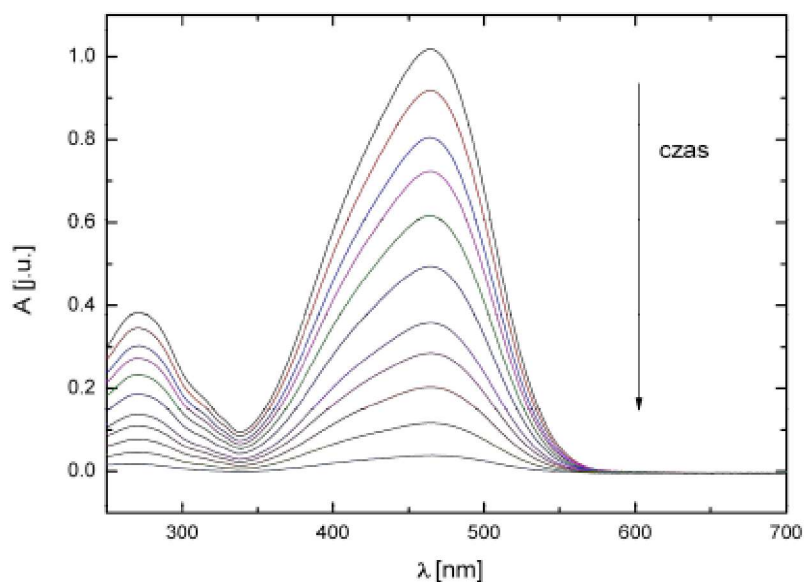
Rys. 4.11. Dyfraktogram rentgenowski nanocząstek  $\text{TiO}_2$  [112]

Aktywność fotokatalityczną tak syntezowanych nanocząstek dwutlenku tytanu można określić badając proces fotodegradacji oranżu metylowego (rys. 4.12).



Rys. 4.12. Zmiana zabarwienia roztworu oranżu metylowego, spowodowana działaniem fotokatalitycznym nanocząstek dwutlenku tytanu. Czas między pobieraniem kolejnych próbek wynosił 30 minut

Intensywne zmiany wysokości pików absorpcyjnego, występującego przy długości fali  $\lambda = 466$  nm i charakterystycznego dla oranżu metylowego, świadczą o wysokiej aktywności dwutlenku tytanu. Wysokość pików zmniejsza się wyraźnie w czasie w wyniku fotokatalitycznej degradacji modelowego zanieczyszczenia, jakim jest oranż metylowy (rys. 4.13).



Rys. 4.13. Zmiana intensywności widma absorpcyjnego podczas procesu fotokatalitycznego rozkładu oranżu metylowego

Reasumując, opracowano prostą i powtarzalną metodę syntezy nanocząstek dwutlenku tytanu do modyfikacji powierzchniowej tkanin. Metoda ta posiada szereg zalet, między innymi:

- umożliwia syntezę nanocząstek  $\text{TiO}_2$  o jednorodnym wymiarze, dobrze zdyspergowanych w wodnym roztworze,

- zachodzi w temperaturze pokojowej i nie wymaga stosowania kosztownej aparatury,
- pożądany wymiar cząstek można uzyskać zmieniając warunki reakcji, przede wszystkim wzajemny stosunek reagentów,
- nanocząstki po procesie liofilizacji łatwo ulegają dyspersji w roztworach wodnych i alkoholowych,
- nanocząstki wykazują wysoką aktywność fotokatalityczną,
- struktura krystaliczna nanocząstek jest strukturą typu anatazu, a więc najbardziej aktywnej fotokatalitycznie odmiany polimorficznej tego związku.

#### **4.2. Dynamiczne rozpraszanie światła w nanotechnologii**

Podczas syntezy nanomateriałów konieczne jest przede wszystkim określenie średniego wymiaru powstających cząstek. Takie badania wykonuje się najczęściej dwiema metodami:

- metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS),
- metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

Każda z tych metod ma swoje zalety i ograniczenia. Technika DLS wyznacza się wymiar hydrodynamiczny nanocząstek, natomiast obserwacje za pomocą TEM pozwalają na uzyskanie informacji o strukturze, rozmiarze i morfologii nanocząstek. Połączenie metody Dynamicznego Rozpraszania Światła Laserowego (ang. *Dynamic Light Scattering*) z badaniami za pomocą Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (ang. *Transmission Electron Microscope*) umożliwia zatem uzyskanie kompleksowej informacji o badanym nanoobiekcie.

**Techniką DLS** można określać wielkości cząstek, których wymiar mieści się w zakresie od około 2 nm do około 6  $\mu\text{m}$ , czyli do około 6000 nm. Podczas wyznaczania średniego wymiaru cząstek metodą DLS, roztwór koloidalny oświetlany jest monochromatycznym i koherentnym światłem laserowym o określonej długości fali. Długość promieniowania laserowego dobiera się zależnie od właściwości optycznych badanego roztworu koloidalnego. Zdyspergowane nanocząstki rozpraszają promieniowanie, które jest rejestrowane przez detektor umieszczony pod kątem  $\alpha$  względem wiązki padającej. Natężenie promieniowania rozproszonego  $I(t)$  stale

fluktuuje, ponieważ nanocząstki znajdujące się w roztworze koloidalnym wykonują ruchy Browna i ruchy termiczne. Intensywność tych ruchów zależy od lepkości ośrodka dyspergującego oraz temperatury. Analizując zmiany natężenia promieniowania laserowego zachodzące w czasie, uzyskuje się informację o ruchach Browna i ruchach termicznych nanocząstek. Podczas pomiarów sygnał z detektora, umieszczonego pod kątem  $\alpha$  względem padającej wiązki promieniowania laserowego, jest przekazywany do autokorelatora. Następnie wyznacza się zależność autokorelacyjną  $G(\tau)$  natężenia promieniowania rozproszonego w funkcji czasu:

$$G(\tau) = \langle \{I(t) \cdot I(t + \tau)\} \rangle \quad (4.2.1)$$

$G(\tau)$  – zależność autokorelacyjna zmian natężenia rozproszonego promieniowania laserowego w funkcji czasu,  $\langle \dots \rangle$  – wartość średnia,  $I(t)$  – natężenie rozproszonego promieniowania laserowego,  $\tau$  – różnica czasu pomiędzy fluktuacjami natężenia promieniowania.

Jeśli w objętości  $V$  koncentracja monodispersyjnych nanocząstek ulegających ruchom Browna jest duża, to autokorelacyjna zmiana natężenia rozproszonego promieniowania laserowego  $G(\tau)$  jest malejącą funkcją wykładniczą różnicy czasu między fluktuacjami natężenia promieniowania:

$$G(\tau) = A \cdot [1 + B \exp(-2\Gamma \tau)] \quad (4.2.2)$$

$\Gamma$  – szybkość zaniku zmian promieniowania,  $A$ ,  $B$  – stałe.

Szybkość zaniku zależy od współczynnika dyfuzji monodispersyjnych, kulistych nanocząstek, wykonujących ruchy Browna (4.2.3):

$$\Gamma = Dq^2 \quad (4.2.3)$$

$D$  – współczynnik dyfuzji,  $q$  – wektor rozpraszania.

Techniką Dynamicznego Rozpraszania Światła Laserowego można wyznaczyć współczynnik dyfuzji  $D$ . Zakładając, że zdyspergowane w cieczy o lepkości  $\eta$  nanocząstki kulistego kształtu nie oddziałują ze sobą, zależność współczynnika dyfuzji od wymiaru nanocząstek można opisać równaniem Stokesa-Einsteina (4.2.4):

$$D = kT / 3\pi\eta d \quad (4.2.4)$$

$k$  – stała Boltzmanna,  $T$  – temperatura bezwzględna,  $\eta$  – lepkość ośrodka dyspergującego,  $d$  – średnica nanocząstek.

Jeśli nanocząstki nie są kuliste, to wyznaczana średnica jest średnicą kuli mającej taki sam współczynnik dyfuzji jak charakteryzowane nanocząstki.

Jak już wspomiano, podstawową cechą układów koloidalnych zawierających cząstki o wymiarze nano- jest dążenie do osiągnięcia stanu minimum termodynamicznego w wyniku agregacji. Zachowanie specyficznych właściwości nanocząstek wymaga, aby zachowany był stan bardzo wysokiej dyspersji, niezależnie od stosowanego sposobu syntezy. Wymaga to stosowania czynników stabilizujących. Dlatego podczas charakteryzowania nanocząstek techniką DLS należy pamiętać, że wyznaczana średnica nanocząstek jest średnicą hydrodynamiczną, obejmującą zarówno mierzoną nanocząstkę, jak i podwójną warstwę elektryczną wraz z cząsteczkami stabilizatora (rys. 4.3).

### **4.3. Mikroskopowe techniki charakterystyki nanocząstek**

Intensywny rozwój nanomateriałów nastąpił po opracowaniu przez G. Binning & H Rohrera w 1981 r. skaningowego mikroskopu tunelowego (STM). Od tego czasu mikroskopia ta jest powszechną techniką, służącą do charakterystyki powierzchni, obszarów przypowierzchniowych, składu chemicznego oraz materiałów o budowie nanostrukturalnej. Dostarcza ona informacji zarówno o strukturze, jak i o wielkości danej postaci materiału [116]. Stała się ona również kluczową techniką pozwalającą obserwować struktury i materiały o rozmiarach nanometrycznych [48, 80, 262]. Oprócz obserwacji za pomocą skaningowego mikroskopu tunelowego (STM), aktualnie w badaniach materiałów stosuje się wiele różnych metod mikroskopowych i spektroskopowych, do których należą:

- Transmisyjna mikroskopia elektronowa – TEM (*Transmission Electron Microscopy*),
- Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM (*Scanning Electron Microscopy*),

- Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego – EDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*),
- Spektroskopia strat energii elektronów – EELS (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*) itp. [48, 80, 262].

W powszechnie stosowanej **mikroskopii elektronowej** obrazy mikrostruktury uzyskuje się, analizując sygnały z dwóch różnych detektorów:

1. Informacje o topografii, czyli obraz morfologii powierzchni, wielkości i kształtu ziaren uzyskuje się, analizując sygnał z detektora elektronów wtórnych,
2. Informacje o składzie chemicznym próbki uzyskuje się, analizując sygnał z detektora elektronów wstecznie rozproszonych – detektor kontrastu materiałowego (fazowego). Obszary materiału zawierające pierwiastki o wyższej liczbie atomowej są jaśniejsze, natomiast obszary zawierające pierwiastki o niskiej liczbie atomowej – ciemniejsze. Obraz SEM uzyskany w trybie pracy mikroskopu „kontrast materiałowy” jest tym wyraźniejszy, im większa jest różnica liczby atomowej pierwiastków znajdujących się w materiale. Obrazy otrzymane w trybie „kontrastu materiałowego” materiałów proszkowych lub powierzchni nierównych są niezbyt czytelne, ponieważ w tych próbkach na uzyskany obraz kontrastu nakłada się obraz topografii.

W badaniach za pomocą **mikroskopu transmisyjnego** próbka prześwietlana jest wiązką elektronową, a tworząc obraz wykonuje się analizę:

- elektronów nierozproszonych,
- elektronów rozproszonych,
- elektronów nierozproszonych i rozproszonych HREM – wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *High Resolution Electron Microscopy*).

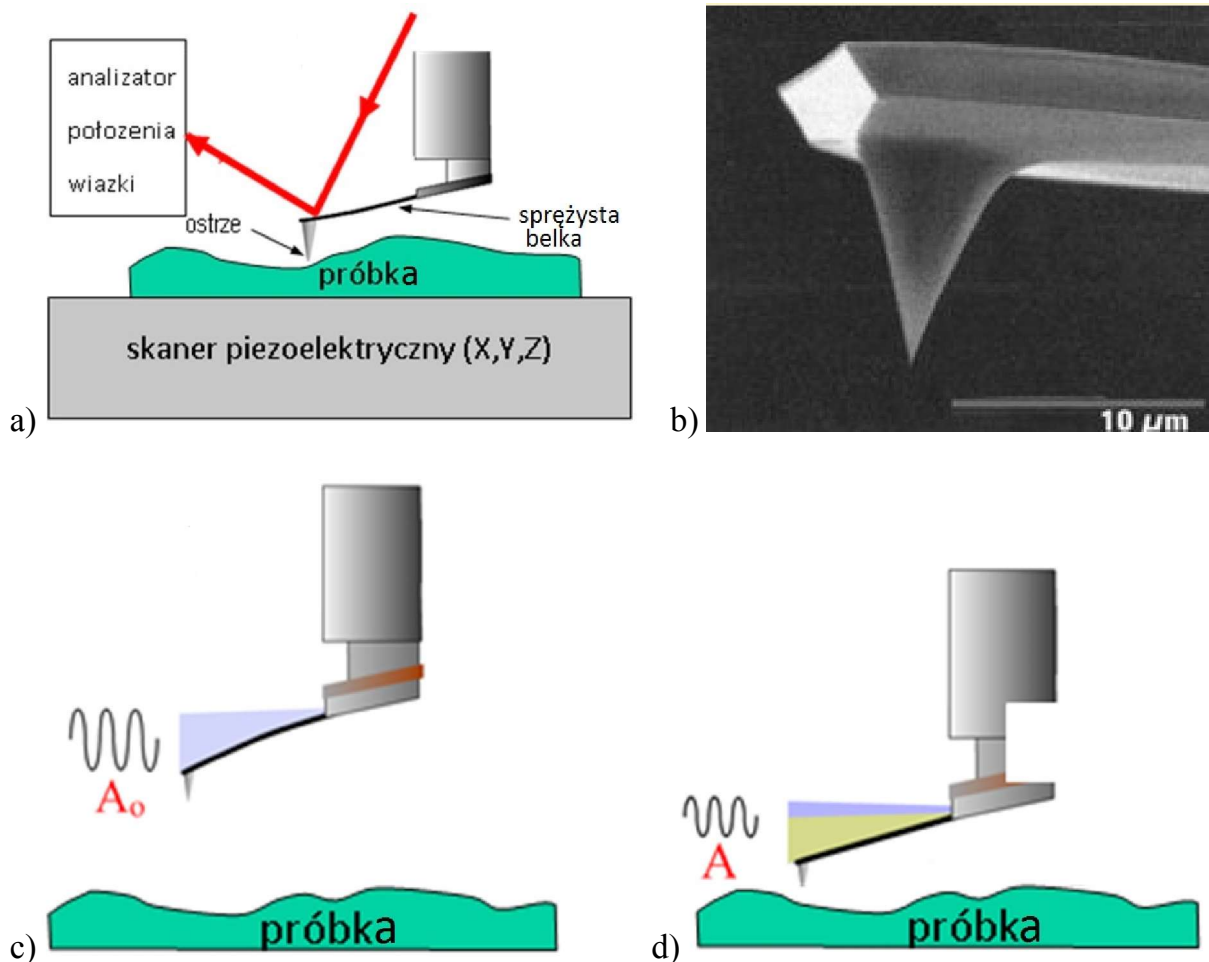
Badania za pomocą TEM wykonuje się przy niskich ciśnieniach (około  $10^{-5}$  Pa), dlatego tą techniką są analizowane substancje stałe. Próbki do badań przygotowuje się, nanosząc kroplę zawiesiny nanocząstek na siateczki miedziane (200 mesh). Siateczki te pokryte są warstwą węgla i powleczone żywicą Formvar. Po naniesieniu kropli na



siateczkę suszy się ją. Podczas tej operacji, gdy usuwany jest rozpuszczalnik, może dojść do częściowej aglomeracji nanocząstek. Ponadto obrazy kontrastu materiałowego, w wypadku badań za pomocą Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego (TEM), są również wynikiem różnic grubości i orientacji krystalograficznej badanej próbki.

Podsumowując, technika Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM) w połączeniu z metodą Dynamicznego Rozpraszania Światła Laserowego (DLS) umożliwia pełne spojrzenie na strukturę nanocząstek. Z obserwacji TEM można uzyskać informacje na temat wymiaru, morfologii i struktury zdyspergowanych cząstek. Wykonując badania metodą DLS, uzyskuje się natomiast informacje o wymiarze hydrodynamicznym nanocząstek. Jednakże ze względu na zupełnie inną fizykę zjawisk wykorzystywanych w tych metodach można uzyskiwać rozbieżne wyniki, jeśli nie uwzględni się wpływu przygotowywania próbki do badań TEM [223].

**Mikroskopia sił atomowych (AFM)** polega na uzyskiwaniu obrazu powierzchni przez badanie lokalnych oddziaływań krótkiego zasięgu, występujących między ostrzem sondy umocowanej na sprężystej dźwigni a fragmentem powierzchni próbki. Promień krzywizny ostrza sondy skanującej wynosi kilka nm. Obraz AFM jest mapą (o odpowiedniej rozdzielczości) lokalnych oddziaływań między ostrzem a próbką i powstaje w wyniku skanowania sondą, linia po linii, określonego obszaru powierzchni. Odległość między końcem ostrza a powierzchnią próbki decyduje o sile oddziaływań między nimi. Analiza tych oddziaływań jest istotą badań wykonywanych za pomocą mikroskopu sił atomowych. Podczas skanowania układ sprzężenia zwrotnego dostosowuje odległość między powierzchnią próbki a ostrzem w taki sposób, aby oddziaływanie, którego miarą jest ugięcie belki, było takie samo. Ugięcie belki jest monitorowane jako zmiana położenia wiązki światła laserowego odbitego od jej powierzchni. Dwuwymiarowa matryca odwzorowuje właściwości (głównie topograficzne) powierzchni próbki. Rejestrując zmiany położenia próbki w pionie, konieczne dla zapewnienia stałego oddziaływania powierzchni i przesuwającego się ostrza, możliwy jest pomiar profilu powierzchni z rozdzielczością około 0,1 nm. Jest to podstawowy tryb pracy mikroskopu AFM, tzw. tryb kontaktowy (ang. *contact mode*) (rys. 4.14).



Rys. 4.14. Schemat zasady działania mikroskopu sił atomowych: a) w trybie kontaktowym (ang. *contact mode*), b) obraz SEM typowego ostrza, c) i d) w trybie z oscylującą sondą (ang. *tapping mode*)

Szczególną odmianą pracy AFM jest metoda obrazowania z oscylującą sondą, (ang. *tapping mode*) (rys. 4.14b,c) W tym trybie pracy mikroskopu ostrze belki oscyluje z częstotliwością bliską częstotliwości rezonansowej (np. 300 kHz). Element piezoelektryczny, do którego jest zamocowana sonda, wymusza jej oscylacje. W dostatecznej odległości od próbki (rzędu kilku mikrometrów) sprężysta belka z ostrzem oscyluje z amplitudą  $A_o$  (kilka nm). Gdy sonda zbliża się do powierzchni próbki i zaczyna z nią silnie oddziaływać, wówczas maleje amplituda drgań oraz stosunek  $A/A_o$ . To zmniejszanie się amplitudy jest miarą siły oddziaływania sondy z badaną powierzchnią. Podczas skanowania układ sprzężenia zwrotnego zmienia odległość między próbką a ostrzem tak, aby amplituda drgań  $A$  była stała. Nie występują efekty tarcia pomiędzy sondą a powierzchnią podczas jej skanowania w trybie z oscylującą sondą. Gdy amplituda drgań sondy jest za wysoka, wówczas

możliwe jest jej wnikanie w obszar przypowierzchniowy próbki. Podczas kontaktu sondy z warstwą powierzchniową następuje rozproszenie energii, powodujące zmianę fazy drgań sondy w stosunku do fazy drgań wymuszających. Rozproszenie energii zależy od wielu czynników, m.in. od sprężystości warstwy powierzchniowej materiału i adhezji między ostrzem a próbką. Zmianę przesunięcia fazowego powoduje również zmiana lokalnego nachylenia powierzchni. Rejestracja zmian fazy drgań sondy podczas skanowania jest dokonywana jednocześnie z akwizycją zmian topograficznych i pozwala na uzyskanie dodatkowego obrazu – obraz kontrastu fazowego.

Jak już wspomniano, układ sprzężenia zwrotnego podczas pracy w modzie oscylacyjnym ma za zadanie utrzymywanie stałej amplitudy drgań sondy. Jednakże układ nie może idealnie nadążać za zmianami topografii powierzchni, co prowadzi do bardzo niewielkich zmian amplitudy względem wartości zadanej. Niewielki błąd wielkości amplitudy, pojawiający się, gdy ostrze napotyka krawędzie i nierówności powierzchni, może być również rejestrowany jednocześnie z obrazem topograficznym i jest to tzw. obraz amplitudowy. Taki obraz, analogicznie do obrazu kontrastu fazowego, pozwala na pełniejszą interpretację obrazu topograficznego.

Badania za pomocą mikroskopu AFM dają bardzo dobre wyniki w wypadku obserwacji powierzchni gładkich, płaskich i jak najbardziej równoległych do płaszczyzny skanowania. Jeżeli powierzchnia próbki jest chropowata (rzędu kilku mikrometrów) lub powierzchnia (nawet płaska) jest nachylona, to obszar skanowania jest ograniczony ze względu na ograniczony zakres ruchu sondy.

#### **4.4. Podsumowanie**

Rozwój włóknistych materiałów inteligentnych w dużej mierze jest związany z rozwojem nanotechnologii oraz nowoczesnych technik diagnostycznych, umożliwiających charakteryzację z jednej strony nanocząstek, a z drugiej nanokompozytów, to jest włókien modyfikowanych powierzchniowo lub w całej objętości nanocząstkami.

Modyfikowanie materiałów włóknistych nanocząstkami wymaga opracowania powtarzalnej syntezy nanocząstek o pożądanym wymiarach i kształcie oraz morfologii

powierzchni. Nanocząstki można otrzymywać różnymi metodami, które powszechnie dzieli się na dwie podstawowe grupy: *top down* i *bottom up*. Metodami tymi można otrzymywać materiały wysokorozdrobnione, jednak do modyfikacji materiałów włóknistych korzystniej jest syntezować nanomateriały metodami chemicznymi (*bottom up*). Dokładna kontrola parametrów procesów chemicznych umożliwia otrzymywanie nanocząstek zarówno o zadanej wielkości, jak i morfologii oraz o małej dyspersji wymiaru.

Podczas syntezy nanocząstek metodami chemicznymi, oprócz substratów, stosuje się różnego rodzaju polimery lub surfaktanty jako czynniki stabilizujące. Cząsteczki tych związków, dobierane stosownie do rodzaju prekursora i rozpuszczalnika, wpływają na wymiar, kształt i morfologię powierzchni nanocząstek, zapewniając przede wszystkim wysoki stopień dyspersji. Podczas syntezy nanocząstek stabilizatory mogą tworzyć kompleksy z jonami prekursora i wówczas nanocząstki powstają w objętości makrocząsteczki polimeru lub surfaktantu. Mogą one również ulegać adsorpcji na powierzchni nanocząstek, powodując zmniejszenie się szybkości ruchów Browna. Najistotniejsze jednak jest to, że w wyniku adsorpcji stabilizatory tworzą barierę uniemożliwiającą aglomerację nanocząstek, a tym samym zostają zachowane unikalne właściwości nanocząstek.

Do charakterystyki nanocząstek (badania kształtu, wymiaru, morfologii powierzchni), a także oddziaływania z rozpuszczalnikami i polimerami włóknotwórczymi stosuje się metody spektroskopowe i mikroskopowe. Niezbędne jest dostosowanie rodzaju badań do charakteru chemicznego i fizycznego otrzymywanych próbek o wymiarach nanometrowych. Metody optyczne, ze względu na ich powszechną dostępność, dają największe możliwości analizy cząstek w cieczach. Szczególnie ważna jest metoda DLS, umożliwiająca określenie promienia hydrodynamicznego nanocząstek. Substancje stałe, krystaliczne, można natomiast analizować z wykorzystaniem metod mikroskopowych (analiza SEM, TEM, AFM) lub zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (analiza XRD).

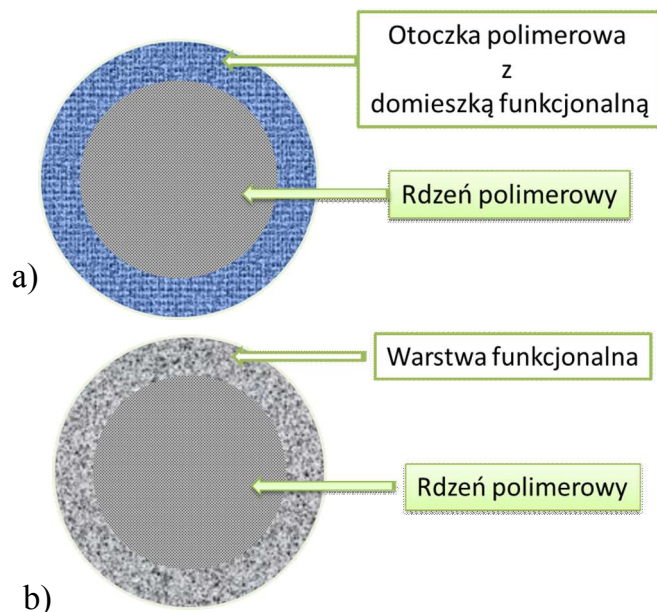
## 5. MODYFIKOWANIE POWIERZCHNI WŁÓKIEN Z ZASTOSOWANIEM NANOTECHNOLOGII

W innowacyjnych materiałach polimerowych, szczególnie włóknistych, oraz w otrzymywanych z nich produktach włókienniczych, oprócz walorów estetycznych pożądane są określone właściwości powierzchniowe. Dotyczy to przede wszystkim włókien technicznych stosowanych w medycynie, a także w tekstronice. W tych zastosowaniach bardzo często rdzeń włókna jest nośnikiem kształtu i postaci produktu włóknistego, a warstwa powierzchniowa decyduje o jego właściwościach użytkowych (rys. 5.1). Rdzeń musi charakteryzować się wymaganymi właściwościami fizykochemicznymi oraz odpowiednią wytrzymałością mechaniczną [51].

Powierzchnia każdego materiału, nie tylko włókna, ma inną strukturą niż jego objętość. Pod pojęciem powierzchni rozumie się obszar materiału grubości nanometrowej, przy czym uwzględnia się nieciągłości wynikające z obecności szczelin, porów i innych elementów strukturalnych. Najczęściej za powierzchnię uważa się warstwę materiału grubości 2-3 warstw atomowych, wykazującą odmienne właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne od objętości materiału [184]. Atomy, cząsteczki i jony powierzchni materiału mają większą energię potencjalną w porównaniu do elementów strukturalnych warstw położonych głębiej [217]. Między innymi z tego powodu szybkość adsorpcji i dyfuzji powierzchniowej jest dużo większa niż adsorpcji i dyfuzji atomów, jonów czy cząsteczek w objętości materiału [51].

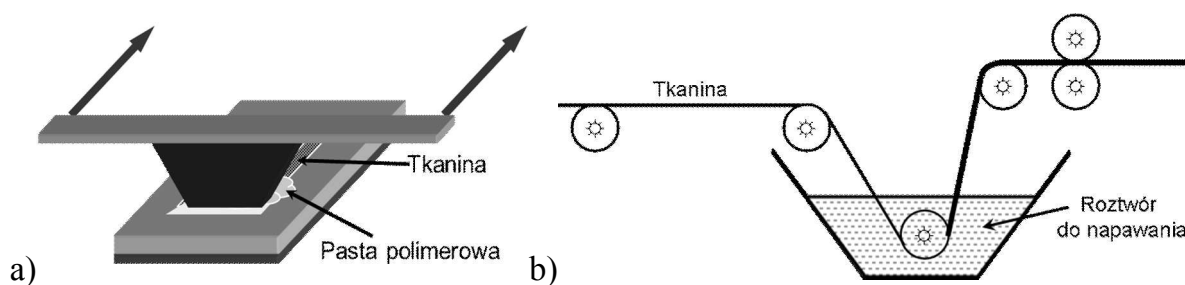
Właściwości warstwy powierzchniowej materiałów włókienniczych zmienia się, wprowadzając do niej domieszki funkcjonalne, nadające całemu materiałowi pożądane cechy. Domieszki stanowią wypełniacz kompozytu polimerowego nanoszonego na powierzchnię włókna (rys. 5.1a) lub tworzą warstwę funkcjonalną bezpośrednio na powierzchni włókna (rys. 5.1b).

W pierwszym przypadku z proszku funkcjonalnego i polimeru wykonuje się pastę lub roztwór, którymi pokrywa się powierzchnię włókien, stosując metodę powlekania lub napawania (rys. 5.2).



Rys. 5.1. Schemat przekroju porzecznego włókna modyfikowanego powierzchniowo:  
 a) polimerowym materiałem kompozytowym z domieszką funkcjonalną,  
 b) z warstwą funkcjonalną

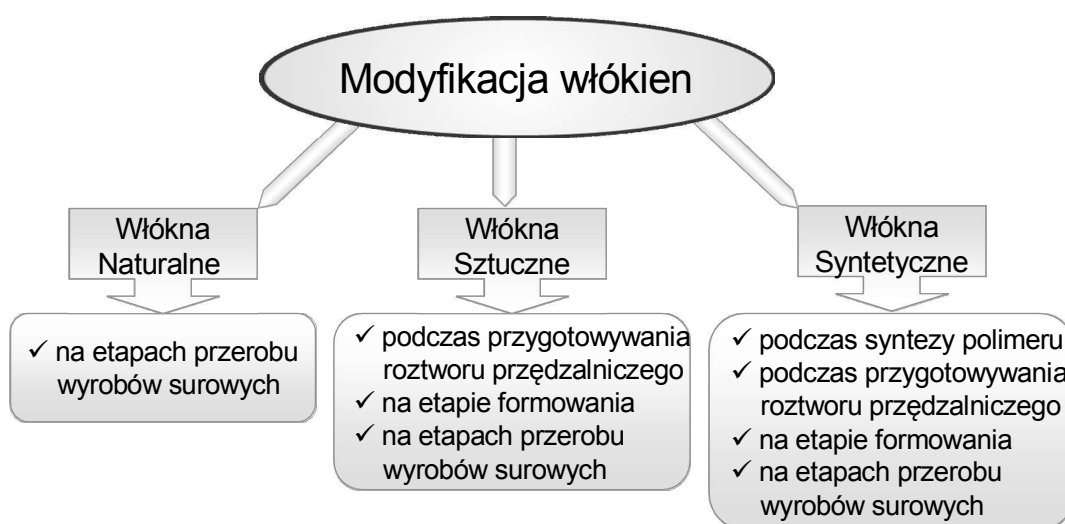
W drugim przypadku, warstwy osadza się bezpośrednio na powierzchni włókna. Tak osadzone powierzchniowe warstwy tworzą powłoki ciągłe lub nieciągłe na wyrobach (włóknach, tkaninach, dzianinach itp.).



Rys. 5.2. Schemat procesu modyfikacji powierzchniowej tkanin metodami:  
 a) powlekania, b) napawania

Materiały włókiennicze, modyfikowane powierzchniowo wyżej przedstawionymi metodami, można zaliczyć do grupy kompozytów warstwowych [51]. O ich właściwościach funkcjonalnych decydują, jak w wypadku każdego kompozytu warstwowego, właściwości warstwy powierzchniowej. Badania w tym zakresie są przedmiotem inżynierii materiałowej powierzchni.

Modyfikacji można poddać każdy rodzaj włókna, zarówno naturalnego, jak i chemicznego (rys. 5.3). Włókna naturalne można modyfikować podczas kolejnych etapów przerobu wyrobów surowych (rys. 5.3), tj. na etapie przędzenia, tkania lub dziania, a przede wszystkim w procesach wykończania. Włókna sztuczne natomiast mogą być modyfikowane na etapie przygotowania roztworu przędzalniczego, a syntetyczne już nawet na etapie syntezy polimeru (rys. 5.3).



Rys. 5.3. Rodzaj włókien oraz etapy możliwej modyfikacji tych włókien

Czynnikiem decydującym o sposobie modyfikacji wyrobu włókienniczego jest zazwyczaj przeznaczenie docelowe takiego produktu. Modyfikacji powierzchniowej, wykonywanej podczas operacji wykończalniczych, poddaje się np. wyroby przeznaczone dla personelu szpitalnego, czyli fartuchy, maseczki, chusty, parawany i inne wyroby włókniste, które są wykorzystywane podczas zabiegów chirurgicznych. Materiałom tym nadaje się właściwości antybakteryjne. Przykładem są tzw. tkaniny Sanitized<sup>®</sup>, które wykończono substancjami uniemożliwiającymi wzrost bakterii i grzybów. Zastosowany środek antymikrobowy do modyfikacji powierzchniowej tkanin zapewnia ochronę tylko w określonym czasie użytkowania [89].

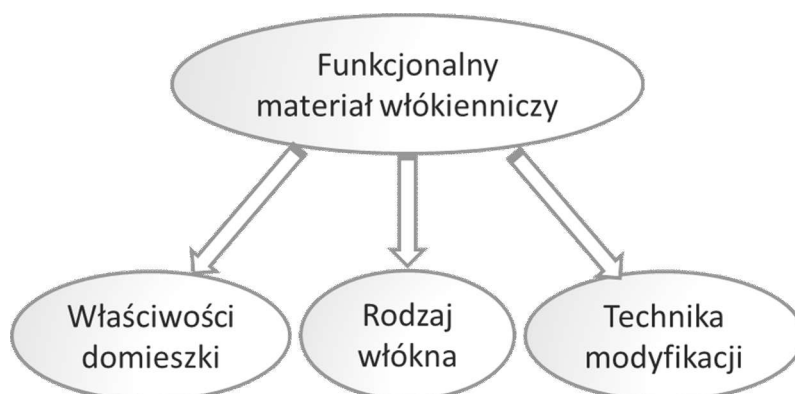
Inaczej wykonuje się modyfikację antybakteryjną tkanin, jeśli produkty mają być:

- odporne na ścieranie i nie mogą tracić dodanych cech podczas wielokrotnego prania,

- używane w bardzo trudnych warunkach (np. odzież dla strażaków), a ich pranie jest trudne lub wręcz niewskazane.

Wówczas włókno lub produkt należy modyfikować w sposób umożliwiający zachowanie jego unikatowych właściwości podczas całego okresu użytkowania. Można to osiągnąć, zapewniając doskonałą adhezję substancji modyfikujących do powierzchni włókna albo wykonując włókna modyfikowane objętościowo. Jednakże modyfikacja objętościowa, ze względu na grubość warstwy powierzchniowej i średnicę włókna (od 4 do 70  $\mu\text{m}$ ), wymaga stosowania cząstek aktywnych substancji modyfikujących o wymiarach zdecydowanie mniejszych niż 1  $\mu\text{m}$ , a więc najlepiej cząstek o wymiarach nanometrowych.

Otrzymanie materiału funkcjonalnego w wyniku modyfikacji powierzchniowej z danego rodzaju włókna wymaga w pierwszym rzędzie wyboru właściwej domieszki funkcjonalnej (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Czynniki wpływające na właściwości włókienniczego materiału funkcjonalnego

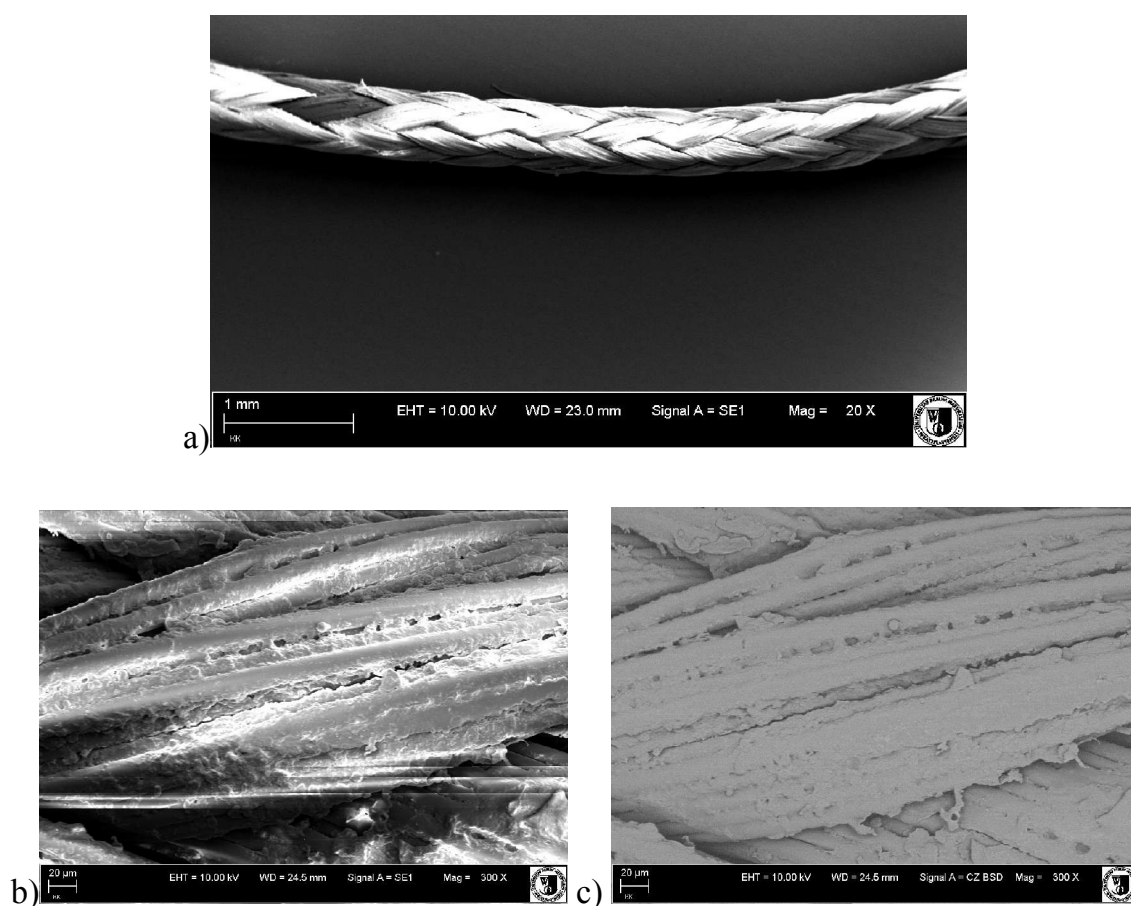
Rodzaj domieszki modyfikującej nie tylko nadaje modyfikowanej tkaninie pożądane właściwości fizykochemiczno-biologiczne, ale również determinuje rodzaj techniki modyfikacji powierzchni. Jako materiał modyfikujący powierzchnię włókien można stosować:

- inny rodzaj polimeru niż polimer włóknotwórczy,
- jony lub cząstki różnych substancji,
- polimerowy kompozyt proszkowy, czyli polimer zawierający różne domieszki,
- związki organiczne wiązane z powierzchnią w procesie szczepienia.



Powierzchniowa warstwa polimeru może być również wykonana z polimeru włóknotwórczego, ale wówczas powinna zawierać domieszkę funkcjonalną.

Przykładem produktu modyfikacji powierzchniowej metodą powlekania z zastosowaniem czystego polimeru jest poliestrowa nić chirurgiczna, powleczona polimerem hydrofobowym (rys. 5.5). Celem tak wykonanej modyfikacji było otrzymanie nici o wysokiej hydrofobowości i mniejszej nasiąkliwości, aby zapobiec adhezji i wzrostowi mikroorganizmów na powierzchni włókna poliestrowego.



Rys. 5.5. Obrazy SEM poliestrowej nici chirurgicznej, tzw. plecionki, powleczonej polimerem hydrofobowym: a, b) przy różnych powiększeniach, c) w trybie kompozycji

Zdecydowanie inaczej modyfikuje się polimerowe włókna światłowodowe. W tym wypadku stosuje się jony jako domieszkę modyfikującą powierzchniową warstwę włókna [117]. W wyniku otrzymuje się włókna, w których zmienia się skokowo współczynnik załamania światła. Wówczas w takim włóknie zachodzi całkowite wewnętrzne odbicie promieniowania elektromagnetycznego, dzięki czemu możliwe jest przesyłanie sygnału optycznego.

Stosując cząstki o odpowiedniej średnicy, można domieszkować zarówno rdzeń, jak i warstwę powierzchniową kompozytów. Szczególnie dobre wyniki uzyskuje się, stosując wypełniacze w postaci nanocząstek ze względu na ich wysoką efektywność działania oraz brak negatywnego wpływu na strukturę i właściwości warstw polimerowych. Pasty do powlekania wykonuje się na przykład z nieusieciowanych poliuretanów rozpuszczonych w rozpuszczalnikach organicznych lub z dyspersji wodnych polimerów akrylowych. Jako domieszkę aktywną można stosować krzemionkę domieszkowaną nanocząstkami srebra [19, 20, 97]. Tkaniny powlekane pastą zawierającą takie cząstki funkcjonalne wykazują właściwości bakteriostatyczne lub bakteriobójcze.

Powierzchnię wyrobów włókienniczych (tkanin, dzianin lub włókien) nie tylko poddaje się klasycznym metodom obróbki (powlekania, napawania), ale modyfikuje się również innymi metodami fizycznymi lub chemicznymi. Nowoczesną metodą fizycznej obróbki powierzchni materiałów włókienniczych jest obróbka plazmą niskotemperaturową, którą stosuje się najczęściej w celu ułatwienia przebiegu dalszych etapów przerobu [25, 26]. Wyroby o zupełnie nowych właściwościach, najczęściej biologicznych, otrzymuje się natomiast w wyniku szczepienia (metoda chemiczna) innych związków organicznych na powierzchni włókien polimerowych [27, 28, 92, 95].

Wymienione wyżej nowoczesne techniki modyfikacji powierzchni zostaną omówione w kolejnych podrozdziałach. Za pomocą tych technik w istotny sposób funkcjonalizuje się powierzchnię materiałów włókienniczych. Te dwa rodzaje modyfikacji powierzchni nie wpływają jednak negatywnie na właściwości objętościowe materiału, co jest ich bardzo ważną zaletą.

### **5.1. Modyfikacja powierzchni włókien zimną plazmą**

Uzyskanie czystej powierzchni o dużej powierzchniowej energii swobodnej i dobrej zwilżalności, zapewniającej bardzo dobrą adhezję warstw powierzchniowych można osiągnąć, poddając powierzchnię wyrobów polimerowych działaniu plazmy. Pod wpływem tego działania zachodzi:

- zmiana morfologii powierzchni włókien polimerowych,

- wzrost chropowatości,
- usuwanie zanieczyszczeń organicznych oraz makromolekuł o małym stopniu polimeryzacji,
- wzrost powierzchniowej energii swobodnej prowadzący do poprawy hydrofilowości i adhezji nanocząstek [25, 26, 69].

Mała odporność termiczna materiałów włókienniczych powoduje, że trudno jest dobrać warunki plazmowania. Z jednej strony plazmowanie powinno zapewniać pożądany stopień modyfikacji powierzchni, z drugiej natomiast nie może degradować materiału modyfikowanego. Energię i czas działania plazmy należy zatem dobrać adekwatnie do rodzaju polimeru, z którego jest wykonany wyrób. Pod wpływem plazmy o zbyt wysokiej energii lub długiego czasu działania plazmy na modyfikowaną powierzchnię włókien powstają nierówności, mikropęknięcia, nadtopienia, a w skrajnych przypadkach włókna przepalają się [21, 25, 26].

#### **5.1.1. Plazma i jej właściwości**

Plazma jest medium aktywnym chemicznie. W zależności od sposobu jej aktywacji generowana jest plazma o niskiej lub bardzo wysokiej temperaturze. Jest ona określana odpowiednio jako plazma niskotemperaturowa (określana jako plazma zimna) o temperaturze mniejszej niż  $10^4$  K lub gorąca o temperaturze wyższej niż  $10^6$  K. Ten szeroki zakres temperatury plazmy umożliwia stosowanie jej w różnych procesach, m.in. jako obróbkę wstępną przed nanoszeniem powłok, do niszczenia odpadów, syntezy chemicznej, obróbki skrawaniem itp. [51, 256].

Plazma powstaje, gdy gaz poddaje się działaniu energii wystarczającej do reorganizacji struktury elektronowej atomów i/lub cząsteczek. W wyniku tego działania powstaje mieszanina elektronów, jonów i wzbudzonych obojętnych atomów lub cząsteczek. Istnieją dwa sposoby dostarczenia dużej ilości energii do gazu; poprzez poddanie go działaniu:

- wysokiej temperatury,
- pola elektromagnetycznego o wysokim natężeniu.

W pierwszym przypadku powstaje gorąca plazma wysokotemperaturowa, podczas gdy w drugim powstaje zimna plazma. Jedną z najważniejszych cech plazmy zimnej jest to, że reakcje wymagające setek stopni Celsjusza, zazwyczaj zachodzą w jej obecności już w temperaturze otoczenia (do 50°C). Zjawisko to wynika z faktu, że pomimo niskiej temperatury gazu (do 50°C), energia elektronu jest duża, a średnia droga swobodna bardzo długa. Temperatura plazmy mikrofalowej jest jeszcze niższa niż tradycyjnej plazmy, w której stosuje się wyładowanie jarzeniowe o częstotliwości radiowej (RF – Radio Frequency). Właśnie z tego powodu mikrofalowa plazma zimna stosowana jest powszechnie do modyfikowania powierzchni materiałów organicznych, czyli nieodpornych na działanie wysokiej temperatury [69, 256].

Podczas działania na powierzchnię włókien polimerowych wysokoenergetycznych cząstek plazmy, takich jak elektrony, jony, rodniki, wzbudzone czy obojętne atomy/cząsteczki, zrywane są wiązania w makrocząsteczkach znajdujących się w warstwie powierzchniowej. Powstają wówczas określone, aktywne grupy funkcyjne oraz wolne rodniki. W wyniku działania plazmy zachodzi:

- szybkie usuwanie niskocząsteczkowych zanieczyszczeń, takich jak dodatki czy środki umożliwiające przetwarzanie,
- szybkie usuwanie adsorbowanych cząstek,
- trawienie powierzchni [251].

Procesy te są wynikiem zarówno rozpadu wiązań, jak i zrywania łańcuchów polimeru oraz usuwania fragmentów cząstek w postaci gazów. Dlatego zmniejsza się masa folii polimerowych poddanych działaniu plazmy w powietrzu. Ubytek masy polimeru zwiększa się, gdy wzrasta czas działania plazmy o określonej energii lub zmniejsza się odległość między źródłem plazmy a powierzchnią modyfikowaną [251]. Spowodowane jest to nierównomiernym rozkładem cząstek plazmy na powierzchni modyfikowanej. W obszarze wyładowania obecne są wszystkie rodzaje reaktywnych cząstek, a mianowicie elektrony, jony, czy rodniki, natomiast na obrzeżach stwierdzono tylko obecność rodników. Ponadto różny jest czas życia reaktywnych cząstek. Przykładowo stała szybkości rekombinacji elektron-jon dodatni i rekombinacji rodnikowej wynosi odpowiednio  $10^7$  i  $10^{33}$  cm<sup>3</sup>/s [74].

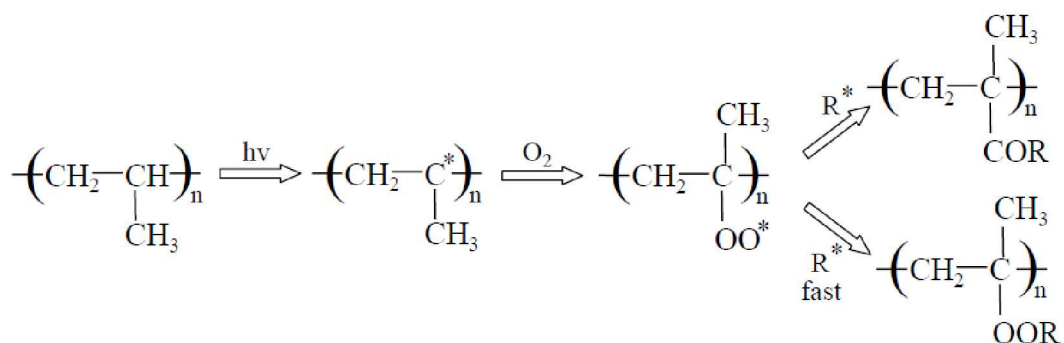
### 5.1.2. Oddziaływanie plazmy z powierzchnią włókien

Podczas działania plazmy na powierzchnię włókien powstają określone, aktywne grupy funkcyjne i wolne rodniki. Do aktywnych, polarnych grup funkcyjnych należą między innymi grupy:

- karboksylowa (-COOH),
- nadtlenkowa (-O-O-),
- karbonylowa (-C=O),
- hydroksylowa (-OH).

Rodzaj grupy funkcyjnej zależy od rodzaju modyfikowanego polimeru oraz składu atmosfery, w której prowadzi się proces [16, 69, 256]. Obecność tych grup funkcyjnych stwierdzono na podstawie wyników analizy XPS powierzchni folii PET poddanej działaniu plazmy. Powierzchniowa energia swobodna folii po plazmowaniu była większa i powierzchnia stała się bardziej hydrofilowa [209].

Wyżej wymienione aktywne grupy funkcyjne powstają w wyniku pękania wiązań pod wpływem plazmy i szeregu reakcji następczych o mechanizmie rodnikowym (rys. 5.6) [206].



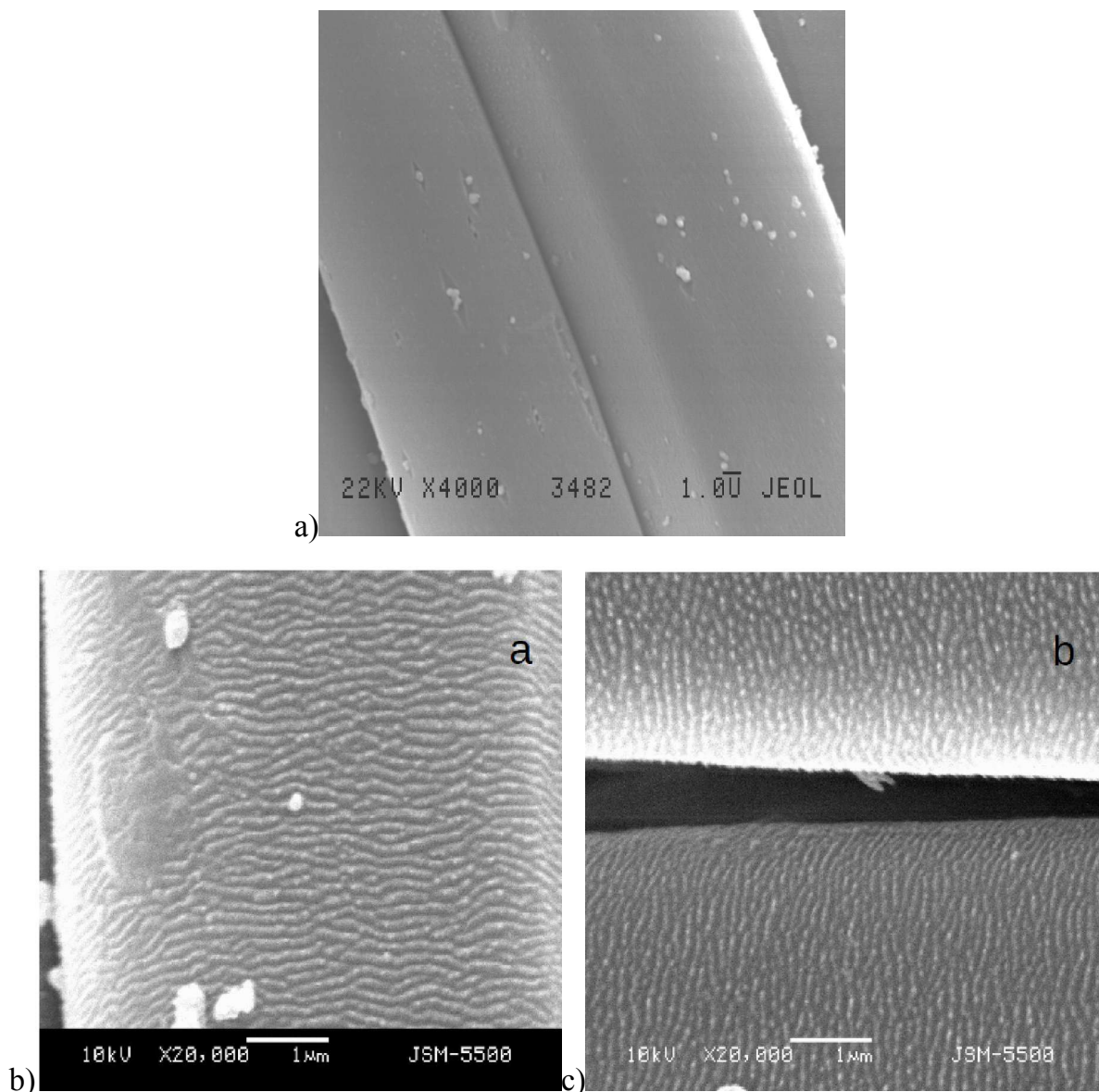
Rys. 5.6. Schemat rodnikowego mechanizmu powstawania grup aktywnych na powierzchni polipropylenu poddanego działaniu plazmy

W pierwszym etapie, pod wpływem zderzeń elektronów wysokoenergetycznych i obserwowanego podczas wyładowań promieniowania z zakresu UV, powstają rodniki alkilowe, które reagują ze wzbudzonymi cząsteczkami tlenu, tworząc rodniki nadtlenkowe. Rodniki te przekształcają się do związków zawierających grupy karbonylowe, karboksylowe itp.

Powstawanie wolnych rodników, jonów oraz aktywnych grup funkcyjnych na powierzchni włókien poddanych działaniu plazmy powoduje nie tylko wzrost

hydrofilowości. Powierzchnia staje się również bakteriostatyczna oraz odporna na działanie promieniowania UV itp. [25, 26, 71, 204].

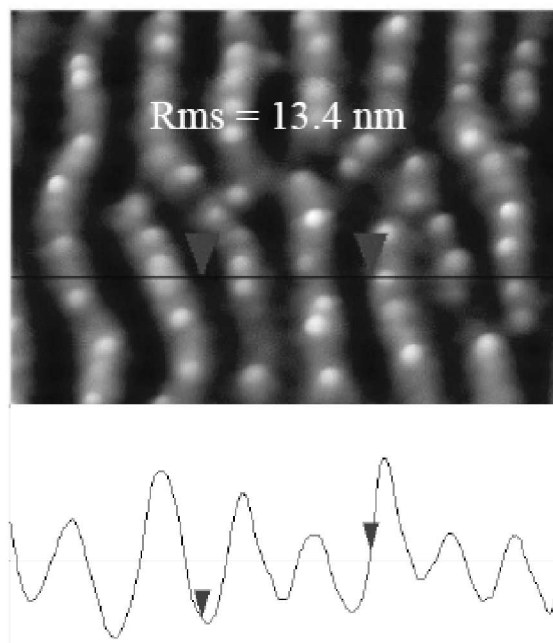
Obserwacje za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) wykazały, że podczas procesu plazmowania zachodzi wyraźna zmiana morfologii powierzchni (rys. 5.7). Gładka powierzchnia wyjściowych włókien poliestrowych (rys. 5.7a) pod wpływem plazmy ulega charakterystycznej granulacji (rys. 5.7b,c), [21].



Rys. 5.7. Obrazy SEM tkaniny poliestrowej PET: a) przed procesem, b) osnowa, c) wątek po procesie aktywacji metodą wyładowań koronowych

Jednakże obserwacje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego nie umożliwiają ani dokładnej oceny morfologii, ani oceny głębokości zmienionego

(uszkodzonego) obszaru. Oceny takiej dokonuje się za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM (rys. 5.8).

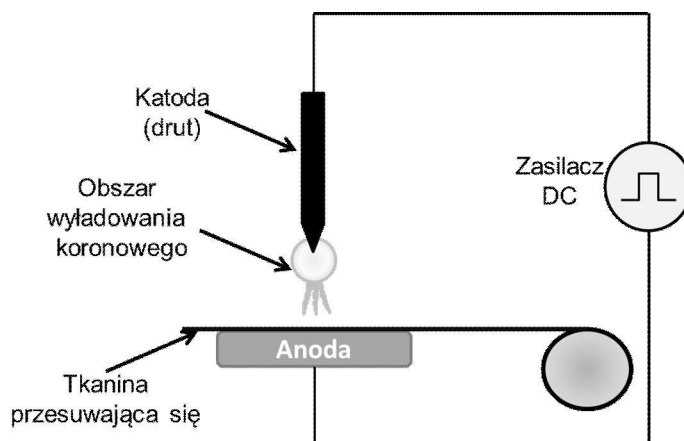


Rys. 5.8. Obraz powierzchni włókien PET (włókna osnowy) po aktywacji metodą wyładowań koronowych oraz profil chropowatości tej powierzchni

Ziarnisty wygląd (granulacja) powierzchni polimeru powstaje w wyniku działania na makrocząsteczki wolnych, aktywnych cząstek plazmy. Podczas wyładowania koronowego łańcuchy polimeru są rozrywane, a produktami są silnie polarne związki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Te krótsze łańcuchy polimerowe, znajdujące się na powierzchni, są bardziej ruchliwe i wykazują tendencję do tworzenia się granuli, co jest wyraźnie widoczne na obrazach SEM (rys. 5.7 b, c) i AFM (rys. 5.8). Ten proces tworzenia się granuli nie zależy od rodzaju polimeru [218].

W materiałach włóknistych, szczególnie we włóknach osnowy, granule są rozmieszczone stosunkowo równomiernie (rys. 5.7b), podobnie jak perły w sznurze pereł i na ogół są ułożone prostopadle do osi włókna. W osnowie szerokość wstęgi granul i odległość między tymi wstęgami są porównywalne (rys. 5.8), natomiast we włóknach wstęgi granule również powstają, ale nie tworzą tak wyraźnych wstęg (rys. 5.7c). Jest to wynikiem różnego ułożenia makromolekuł polimerowych włókna w stosunku do kierunku działania plazmy koronowej (rys. 5.10).

Wyładowanie koronowe jest wyładowaniem o niskiej gęstości prądu typu n-LTEP (*non-Local Thermodynamic Equilibrium Plasmas*) [205]. Urządzenie do wytwarzania wyładowań koronowych zasilane jest impulsowo, stałoprądowo (DC). Katodą jest drut, a anodą – modyfikowany materiał. Plazma tworzy promienistą koronę wokół drutu, stąd określenie „koronowe” (rys. 5.9).



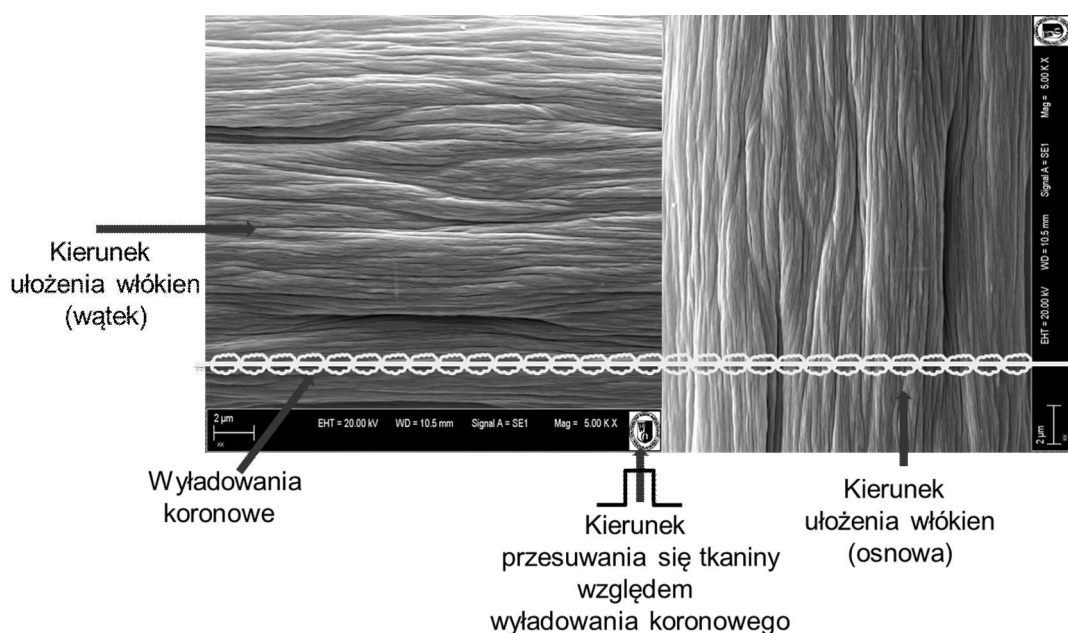
Rys. 5.9. Schemat urządzenia do modyfikacji powierzchniowej tkanin za pomocą wyładowań koronowych

Po przyłożeniu do katody (drutu) ujemnego wysokiego napięcia, emitowane z niej elektrony wtórne są przyspieszane w kierunku rozchodzenia się plazmy (w kierunku anody). Przód plazmy zawiera elektrony o wysokiej energii (około 10 eV), a ogon elektrony o niższej energii (około 1 eV) [13]. Niesprężyste zderzenia, występujące między elektronami o wysokiej energii a cząsteczkami gazów, powodują powstawanie reaktywnych cząstek chemicznie. Aby nie zachodziło niszczenie włókien (spalanie), czas trwania impulsu powinien być krótszy niż czas niezbędny do powstania łuku. Prąd rozładowania jest bardzo mały i wynosi od  $10^{-10}$  do  $10^{-5}$  A.

Podczas obróbki powierzchni wyrobów włókienniczych (np. tkanin) wyładowaniami koronowymi, kierunek przemieszczania się włókien osnowy jest prostopadły do linii wyładowań koronowych, mających charakter wyładowań impulsowych (rys. 5.10). Z tego powodu wszystkie powierzchniowe łańcuchy polimerowe są zrywane jednocześnie i tworzą granule układające się we wstęgi (rys. 5.7b, 5.8). Odległość między poszczególnymi wstęgami jest stała, ponieważ czas trwania impulsu jest stały (rys. 5.8). Włókna wтку przesuwały się natomiast prawie



równoległe w stosunku do linii wyładowań koronowych i dlatego powstające granule nie tworzą tak uporządkowanych wstęg jak we włóknach osnowy (rys. 5.7c).



Rys. 5.10. Schemat przemieszczania się tkaniny podczas działania na jej powierzchnię wyładowań koronowych

Ułożenie wstęg powstałych z granul świadczy o anizotropii podłoża (włókna) będącej wynikiem liniowego zorientowania makrocząsteczek polimerowych wzdłuż osi włókna. Podobnego ułożenia granul nie obserwuje się na powierzchni membran polimerowych po działaniu wyładowań koronowych [93].

## 5.2. Chemiczna metoda funkcjonalizacji powierzchni włókna – szczepienie

Obróbce chemicznej poddaje się różne wyroby włókiennicze, zarówno luźne włókna, przędze, tkaniny, gotowe wyroby, np. odzieżowe, dekoracyjne itp. Podczas tego procesu są one poddawane działaniu środków chemicznych w postaci roztworów, zawiesin lub emulsji, najczęściej wodnych, rzadziej zawierających rozpuszczalniki organiczne. Oddziaływanie tych roztworów, zwanych kąpielami, ma charakter okresowy, półciągły lub ciągły [166]. Podczas tego oddziaływania składniki kąpeli wchodzi w różne reakcje chemiczne z powierzchniowymi makromolekułami włókna. Kinetyka tych reakcji zależy przede wszystkim od budowy chemicznej samego włókna, od jego struktury cząsteczkowej i nadcząsteczkowej, które to czynniki znacząco wpływają na dostęp związków chemicznych do wnętrza włókien.

Specyficzną chemiczną metodą funkcjonalizacji powierzchni wyrobów włóknistych jest proces szczepienia, podczas którego tworzą się wiązania pomiędzy cząsteczkami aktywnymi kąpieli a makrocząstkami polimeru włóknotwórczego. Podczas szczepienia, do głównego łańcucha można przyłączyć jeden lub więcej bocznych łańcuchów złożonych z różnych merów. W wyniku szczepienia powstaje rozgałęziona makrocząsteczka polimeru włóknotwórczego, przy czym łańcuch główny jest podstawowym składnikiem włókna, a boczne stanowią szczepione łańcuchy związków funkcjonalnych.

W wypadku szczepienia włókien, np. poliestrowych (PES), jako związki modyfikujące stosuje się:

- kwas akrylowy,
- kwas metakrylowy i ich pochodne,
- kwas maleinowy,
- produkty reakcji wielofunkcyjnych epoksydów z aminami wielofunkcyjnymi [186, 213].

Podczas szczepienia łańcuchy boczne o innym charakterze chemicznym niż łańcuch główny powstają w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej polimeru i substancji użytej do szczepienia. Czynnikiem inicjującym polimeryzację są wolne rodniki, powstające w wyniku rozkładu związków nadtlennokowych lub azowych. Rozkład tych związków zachodzi pod wpływem temperatury, promieniowania UV, X lub gamma oraz plazmy [41].

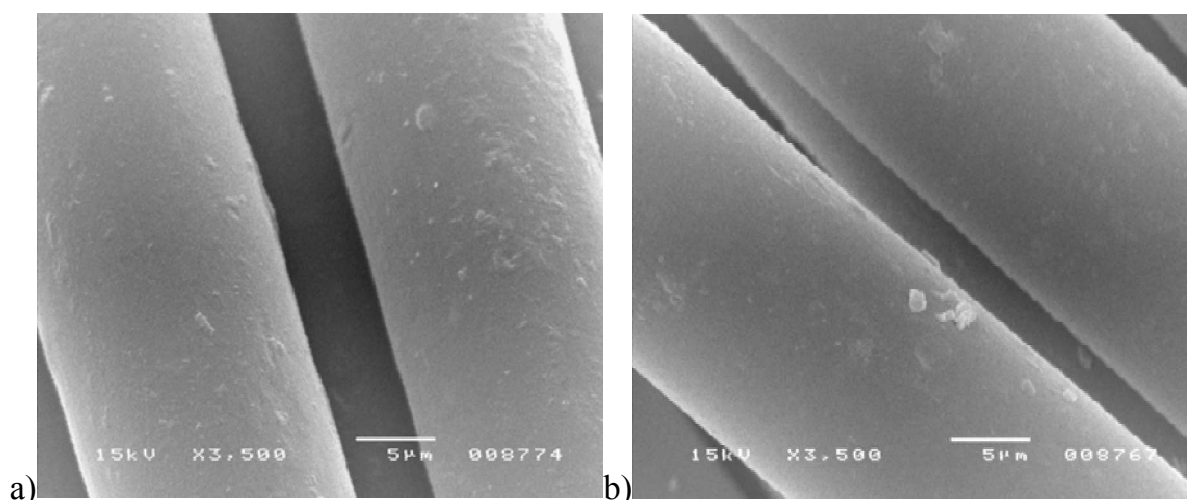
Boczne łańcuchy, powstałe podczas szczepienia, nadają włóknom pożądane właściwości. W procesie tym modyfikuje się m.in. włókna ciągłe z poli(tereftalanu etylenowego) PET, które są cennym surowcem w produkcji nici chirurgicznych [195]. Wytwarza się z nich również takie wyroby biomedyczne, jak:

- protezy naczyniowe,
- sztuczne ścięgna,
- dzianiny chirurgiczne.

Od takich wyrobów wymaga się nie tylko biogodności, ale również właściwości bakteriobójczych lub przynajmniej bakteriostatycznych. Efekt antybakteryjny można uzyskać szczepiąc poli(kwas akrylowy) na powierzchni nici

z poli(tereftalanu etylenowego), a następnie łącząc go z cząsteczkami antybiotyków [29, 30, 100, 101].

Gładkość tak zmodyfikowanych poliestrowych nici chirurgicznych jest zadowalająca. Parametr ten jest istotny, gdyż decyduje o tzw. poręczności chirurgicznej nici (rys. 5.11). Ten parametr jest ważny nie tylko dla chirurga wykonującego zabieg, ale również wpływa na jakość wykonanego szwu oraz szerokość blizny pooperacyjnej.

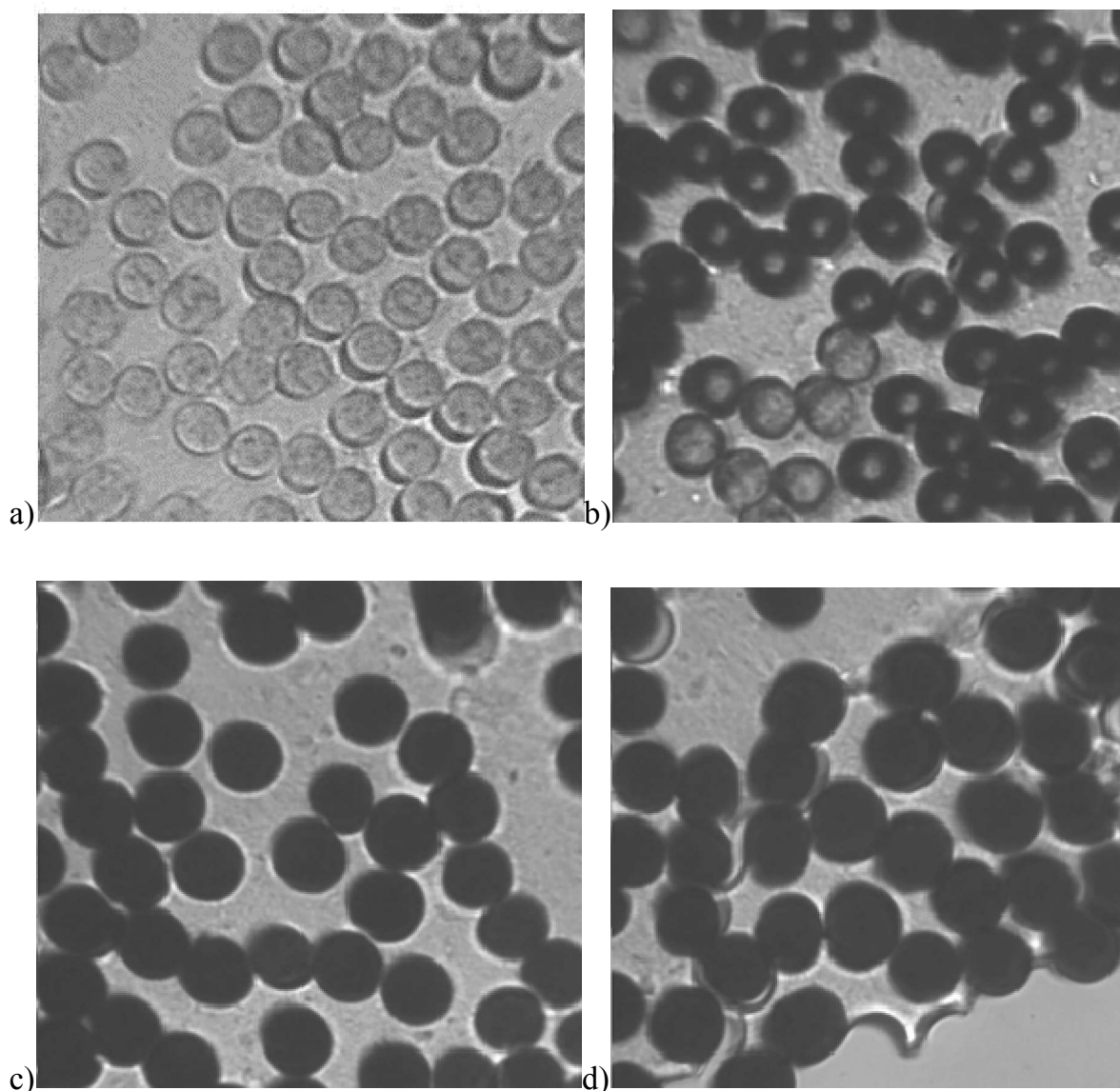


Rys. 5.11. Obraz SEM nici chirurgicznej: a) nieszczepionej, b) szczepionej

Kolejnym parametrem jest równomierność szczepienia, którą ocenia się barwiąc nici, a następnie wykonując obserwacje mikroskopowe przekrojów poprzecznych włókien. Barwnik kationowy pokrywa tylko te elementy włókna, które zawierają grupy karboksylowe pochodzące od kwasu akrylowego. Intensywność zabarwienia powierzchni włókien zależy od koncentracji grup karboksylowych (rys. 5.12a-d) [103]. Analizując intensywność zabarwienia, wyznacza się stopień szczepienia, który zależy od:

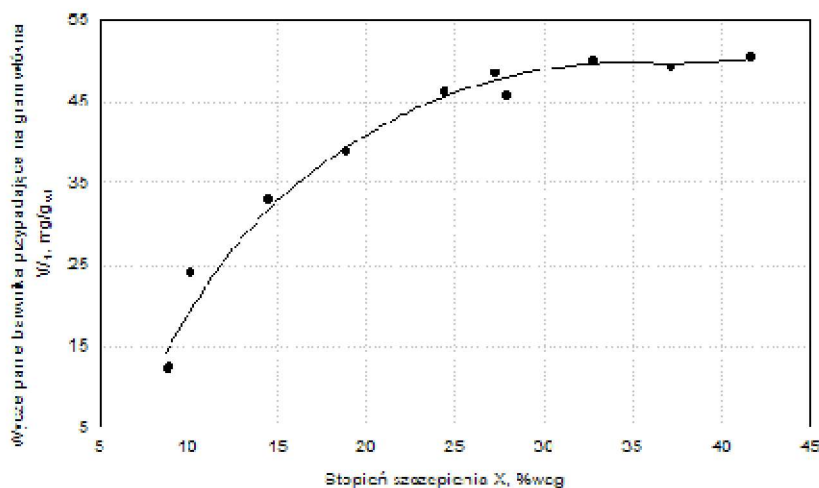
- czasu modyfikacji,
- stężenia kwasu akrylowego,
- temperatury reakcji,

przy czym wszystkie te parametry wpływają również na orientację molekularną włókien [102]. Ten rodzaj szczepienia ma charakter zarówno powierzchniowy (rys. 5.12b), jak i objętościowy (rys. 5.12c, d).



Rys. 5.12. Obrazy SEM włókien PET: a) nieszczepionych, średnica włókna 15,5  $\mu\text{m}$ , b) po szczepieniu i barwieniu – stopień szczepienia 9,5%, średnica włókna 15,7  $\mu\text{m}$ , c) po i barwieniu szczepieniu – stopień szczepienia 27,9%, średnica włókna 19,8  $\mu\text{m}$ , d) po szczepieniu i barwieniu – stopień szczepienia 41,6%, średnica włókna 23,5  $\mu\text{m}$

Ze wzrostem stopnia szczepienia zachodzi wzrost średnicy włókien. Związane jest to bezpośrednio z właściwościami chemicznymi włókien, a szczególnie z ich zdolnością sorpcji cieczy i powinowactwem do barwników [234]. Gdy wzrasta ilość grup karboksylowych we włóknie, wówczas wyczerpuje się barwnik z kąpieli (rys. 5.13).



Rys. 5.13. Zależność wyczerpania barwnika w funkcji stopnia szczepienia nici PET

Graniczna wartość wyczerpania barwnika wynosiła ok. 50 mg/g<sub>wł</sub> przy stopniu szczepienia około 25% wag. Dalszy wzrost stopnia szczepienia nie powoduje zmiany granicznej wartości wyczerpania barwnika (rys. 5.13) [103]. Ilością szczepionych cząsteczek można sterować, zmieniając parametry procesu. Między innymi z tego powodu w ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój szczepienia różnych materiałów, nie tylko do celów medycznych [67]. Metodą tą otrzymano np. przędzę bawełnianą o wysokiej przewodności elektrycznej [142].

Mimo intensywnego postępu w dziedzinie szczepienia, jaki nastąpił w ciągu ostatnich kilku lat, nadal wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi. Przede wszystkim brakuje gruntownego zrozumienia, od czego zależy przestrzenny rozkład powtarzających się związków szczepionych na powierzchni polimeru, aczkolwiek wiadomości z zakresu szczepienia wykorzystuje się w zapobieganiu aglomeracji nanocząstek metali [144], tlenków [39], czy też kropek kwantowych [252].

### 5.3. Podsumowanie

Powszechnie modyfikację powierzchni wyrobów wykonanych z włókien naturalnych i syntetycznych wykonuje się, aby nadać im pożądany chwyt, teksturę powierzchni, kolor i inne walory estetyczne i użytkowe. W tym celu tkaniny poddaje się działaniu odpowiednich związków chemicznych w różnych procesach fizykochemicznych, np. wybielania czy barwienia. Opracowywano i nadal tworzy się m.in. barwniki, które zapewniałyby wyrobom włókienniczym trwałe, pożądane walory

estetyczne. Jako barwniki stosowano również nanocząstki. Przykładowo już w 1794 r. M. Fuhlame opracowała proces barwienia jedwabiu przy użyciu koloidalnego złota [45, 63].

Aktualnie prowadzi się intensywnie badania mające na celu nadanie powierzchni włókien nowych innowacyjnych cech. Badania w tym zakresie są przedmiotem inżynierii materiałowej powierzchni. Powierzchnia włókien powinna być:

- hydrofobowa lub hydrofilowa,
- bakteriostatyczna lub wykazująca bakteriobójczość,
- charakteryzująca się dobrą adhezją,
- samoczyszcząca się lub mniej brudząca się,
- absorbująca promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV,
- chroniąca przed działaniem promieniowania elektromagnetycznego,
- posiadająca wysoką powierzchniową przewodność elektryczną.

W podrozdziale 5.1 omówiono modyfikację powierzchni materiału włókienniczego w procesie plazmowania, natomiast w podrozdziale 5.2 modyfikację powierzchni metodą chemiczną, jaką jest szczepienie.

Proces plazmowania można określić mianem modyfikacji fizycznej powierzchni. W tym procesie powierzchnia włókien jest poddawana działaniu plazmy niskotemperaturowej, składającej się z elektronów, jonów, rodników i wzbudzonych atomów i/lub cząsteczek. Składniki plazmy, działając na powierzchnię włókien, usuwają z niej zanieczyszczenia organiczne oraz makromolekuły o małym stopniu polimeryzacji, dzięki czemu powierzchnia jest oczyszczana. Ponadto pod wpływem plazmy powierzchniowe łańcuchy polimerowe są jednocześnie zrywane i tworzą granule układające się we wstęgi i znacznie wzrasta energia swobodna powierzchni. Po procesie plazmowania powierzchnia włókien wykazuje dobrą zwilżalność. Zmienia się również morfologia powierzchni włókien polimerowych – wzrasta jej chropowatość. Wzrost powierzchniowej energii swobodnej i chropowatości prowadzi do poprawy hydrofilowości i adhezji cząstek do powierzchni plazmowanej. Proces plazmowania należy prowadzić tak, aby zapewniać wymagany stopień modyfikacji powierzchni, a jednocześnie nie niszczyć materiału modyfikowanego. Energię i czas

działania plazmy należy zatem dobierać adekwatnie do rodzaju polimeru, z którego jest wykonany wyrób. Plazma o zbyt dużej energii lub zbyt długi czas jej działania powodują powstawanie nierówności, mikropęknięć, nadtopień, a w skrajnych przypadkach zniszczenie (przepalenie) włókien.

Specyficzną chemiczną metodą funkcjonalizacji powierzchni wyrobów włóknistych jest szczepienie. W procesie tym powstają wiązania między cząsteczkami aktywnymi a makrocząstkami polimeru włóknotwórczego. W wyniku tworzy się rozgałęziona makrocząsteczka polimeru włóknotwórczego, przy czym podstawowy składnik włókna to łańcuch główny, a boczne łańcuchy to szczepione związki funkcjonalne. Do głównego łańcucha można przyłączyć jeden lub więcej bocznych łańcuchów złożonych z różnych związków. Ilość szczepionych cząsteczek można kontrolować, zmieniając parametry procesu. Najczęściej tym sposobem modyfikuje się materiały włókiennicze stosowane w medycynie, aby nadać im określoną aktywność antybakteryjną. Również prowadzi się badania procesu szczepienia w celu otrzymania materiałów o wysokiej przewodności elektrycznej, czy też w celu zapobiegania aglomeracji nanocząstek.

W ciągu ostatnich kilku lat nastąpił intensywny postęp w dziedzinie szczepienia, jednak nadal wiele pytań pozostaje bez odpowiedzi. Brakuje m.in. wyczerpującej teorii, od czego zależy przestrzenny rozkład powtarzających się związków szczepionych na powierzchni polimeru.

## 6. DWUTLENEK TYTANU JAKO MODYFIKATOR

Tytan i jego związki, ze względu na swoje bardzo użyteczne właściwości, są intensywnie badane i stosowane [53, 79]. Wśród związków tytanu na szczególne wyróżnienie zasługuje tlenek tytanu(IV), który jest związkiem biozgodnym o wysokiej stabilności fotochemicznej i małej rozpuszczalności w większości rozpuszczalników stosowanych we włókiennictwie. Podczas syntezy w tlenku tytanu(IV) w podwyższonej temperaturze powstają wakansje tlenowe. W wyniku tego tlenek tytanu(IV) staje się półprzewodnikiem typu  $n$  [6, 33].

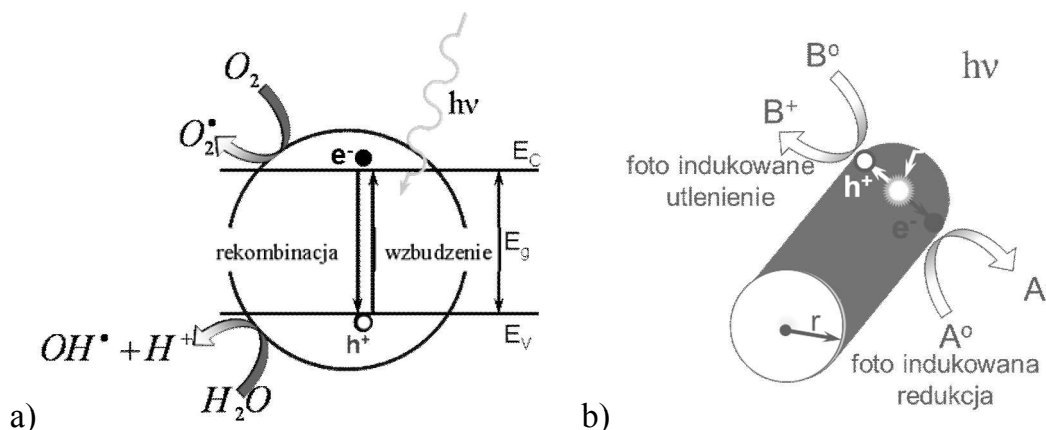
We włókiennictwie dwutlenek tytanu jest powszechnie stosowany jako środek matujący i składnik past drukarskich. Również w tym obszarze nauki i techniki są prowadzone badania nad wykorzystaniem jego właściwości fotokatalitycznych. Na rynku można znaleźć pojedyncze innowacyjne wyroby tekstylne, takie jak materiały wyposażenia wnętrz, wykończone dwutlenkiem tytanu o działaniu fotokatalitycznym [135]. Materiały te są przeznaczone przede wszystkim na zasłony i rolety w szpitalach, hotelach i innych miejscach użyteczności publicznej. Pełnią one funkcję aktywnego wyrobu dekoracyjnego, który w procesie fotokatalitycznym dezaktywuje zanieczyszczenia o specyficznym, uciążliwym zapachu oraz mikroby. W wyniku tego procesu powietrze staje się czyste, a na powierzchni tkanin nie gromadzą się zanieczyszczenia, ponieważ ulegają one rozkładowi pod wpływem promieniowania. Tkaniny tak wykończone trudniej ulegają zabrudzeniu, a tym samym wydłużają się cykle międzypralnicze i zmniejszają się koszty ich czyszczenia [135].

### 6.1. Właściwości fotokatalityczne warstw polimerowych zawierających $\text{TiO}_2$

Znane są trzy odmiany polimorficzne dwutlenku tytanu: anataz, rutil i brukit, z których najpowszechniej występuje rutil. Szerokość pasma wzbronionego anatazu, rutilu i brukitu wynosi odpowiednio: 3,26 eV, 3,02 eV, 2,96 eV [114, 178]. Mimo że szerokość przerwy energetycznej anatazu jest większa niż rutilu, to jednak anataz wykazuje najwyższą aktywność fotokatalityczną. Wynika to z mniejszej szybkości rekombinacji par elektron-dziura w anatazie. Ze względu na odpowiednią wartość energii pasma wzbronionego, wszystkie trzy odmiany polimorficzne  $\text{TiO}_2$  ulegają wzbudzeniu pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiego ultrafioletu (UV), będąc przy tym odporne chemicznie i termicznie [33, 178].



Właściwości fotokatalityczne  $\text{TiO}_2$  są bezpośrednio związane z jego właściwościami fotoelektrycznymi [96]. Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego o energii większej niż szerokość przerwy energetycznej  $\text{TiO}_2$  (zakres UV), elektrony z pasma walencyjnego są przenoszone do pasma przewodnictwa (rys. 6.1a).



Rys. 6.1. Schemat procesu fotokatalitycznego: a) z uwzględnieniem poziomów energetycznych, b) zachodzącego na powierzchni nanocząstek  $\text{TiO}_2$

Elektrony ( $e^-$ ) te dyfundują w kierunku powierzchni, gdzie reagują z tlenem z powietrza, tworząc aktywne cząstki tlenu  $O_2^\bullet$  (6.1.1) (rys. 6.1) [33]:



Aktywne cząstki biorą udział w reakcjach redukcji, a dziury elektronowe reagują z cząsteczkami wody, tworząc rodniki wodorotlenowe (6.1.2) [75, 189]:



Dwutlenek tytanu, na tle innych substancji o właściwościach fotokatalitycznych, wyróżnia się wysoką skutecznością fotokatalityczną, wysoką stabilnością fizykochemiczną i niskimi kosztami wytwarzania [81]. Ponadto  $\text{TiO}_2$  jest dokładnie przetestowanym, bezpiecznym materiałem, znanym i stosowanym od starożytności.

Efekt fotokatalityczny zachodzący na powierzchni dwutlenku tytanu Fujishima i Hond w 1972 r. wykorzystali do fotoelektrochemicznego rozkładu wody [64]. Procesy fotokatalityczne zachodzące na ziarnach/warstwach dwutlenku tytanu powodują samooczyszczanie się różnych powierzchni [83, 168, 244]. W związku z tym, że proces fotokatalitycznego rozkładu związków organicznych na powierzchni cząstek, czy też warstw  $\text{TiO}_2$  zachodzi już w warunkach otoczenia, to może on

zachodzić również na powierzchni tkanin powlekanych pastami polimerowymi, zawierającymi ten tlenek [65, 253].

## **6.2. Modyfikacja powierzchniowa włókien z użyciem dwutlenku tytanu**

Prostą, nietypową metodą modyfikacji powierzchni włókien dwutlenkiem tytanu, i nie tylko, jest wgniatanie statyczne w powierzchnię suchych proszków za pomocą kalandra [111]. Ze względu na specyfikę polimerów proces ten bez wstępnego przygotowania powierzchni nie jest wydajny. Najczęściej przyczyną słabej adhezji cząstek do powierzchni włókien jest ich znaczna hydrofobowość i wysoka sprężystość. Adhezja cząstek zdecydowanie ulega poprawie po poddaniu włókien wstępnej aktywacji plazmą. Jak wiadomo, plazmowanie jest bardzo często stosowane jako proces wstępnej obróbki powierzchni, poprzedzający właściwą modyfikację. Zmiany mikrostruktury powierzchni materiałów włóknistych, spowodowane działaniem plazmy, poprawiają adhezję (podrozdz. 5.1) do powierzchni aktywowanych następujących modyfikatorów:

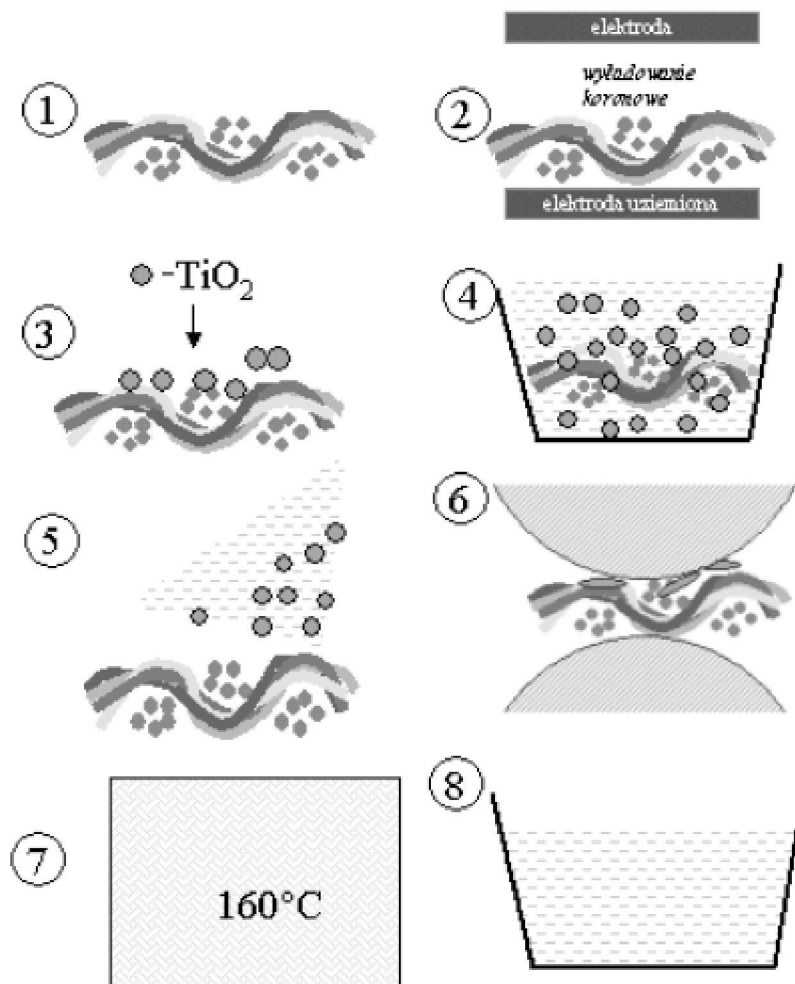
- monomery,
- cząsteczki środków pomocniczych,
- nanocząstki lub mikrocząstki funkcjonalne,
- powłoki polimerowe.

W celu poprawy adhezji proszku dwutlenku tytanu z warstwą powierzchniową włókien, należy dodatkowo poddać je działaniu plazmy niskotemperaturowej [110].

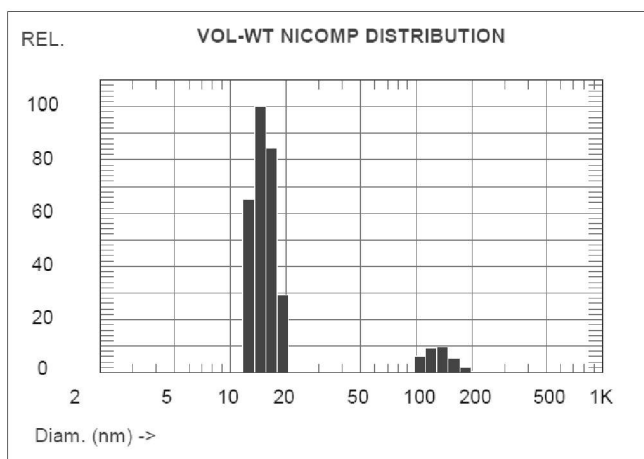
Proszek  $\text{TiO}_2$  na aktywowaną powierzchnię można nanosić trzema sposobami:

- posypując nim tkaninę,
- zanurzając tkaninę w wodnej zawieszynie dwutlenku tytanu,
- spryskując powierzchnię tkaniny wodną zawiesiną tego tlenku.

Po naniesieniu cząstek na powierzchnię tkaniny wgniata się je w procesie kalandrowania (wgniatania) przy nacisku  $4,053 \cdot 10^5$  Pa (4 atm). Następnie tkaniny wygrzewa się i płucze w wodzie lub wodnym roztworze alkoholowym (rys. 6.2) [110, 111].



Rys. 6.2. Schemat poglądowy etapów modyfikacji tkaniny dwutlenkiem tytanu: (1) – tkanina wyjściowa, (2) – aktywacja w wyładowaniach koronowych, (3) – nanoszenie proszku  $\text{TiO}_2$  przez nasycanie na tkaninę, (4) – nanoszenie proszku  $\text{TiO}_2$  przez zanurzenie tkaniny w wodnej zawieszynie  $\text{TiO}_2$ , (5) – nanoszenie proszku  $\text{TiO}_2$  przez natryskiwanie wodną zawieszyną z dwutlenkiem tytanu, (6) – kalandrowanie, (7) – wygrzewanie, (8) – płukanie



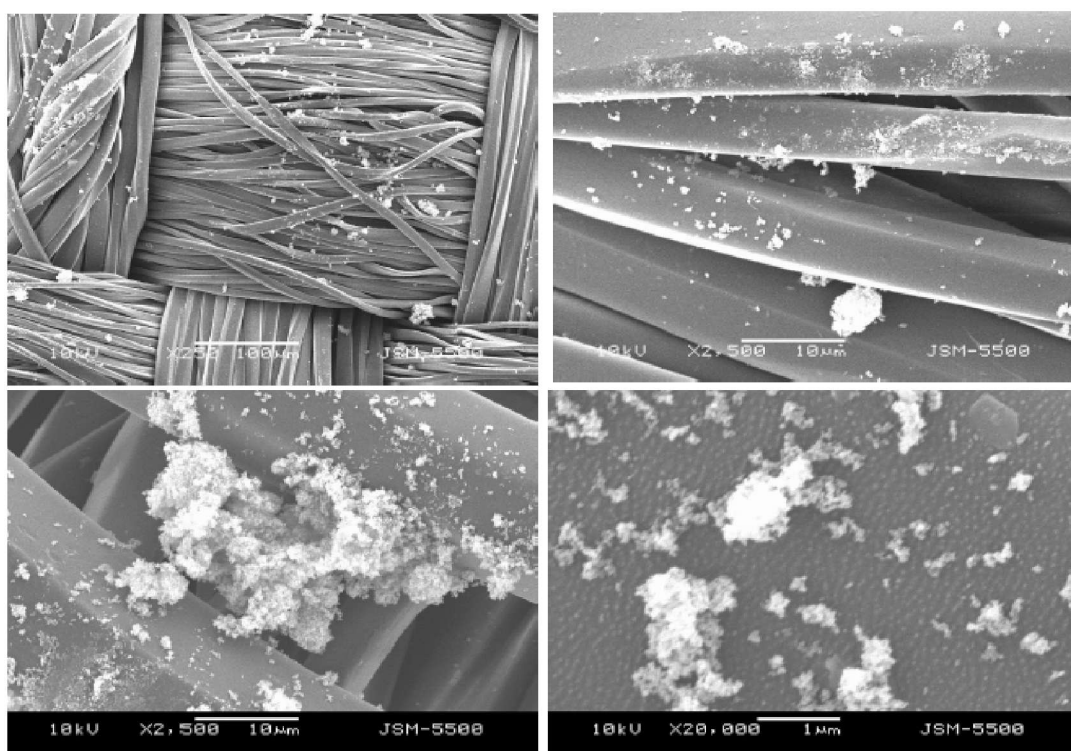
Volume Weighting:

	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Mean Diam. (nm)	15.2	133.1	----
Stnd Dev. (nm)	2.1	20.5	----
C. V. (%)	13.6	15.4	----
Percent (%)	91.2	8.8	----

Rys. 6.3. Średni rozkład cząstek dwutlenku tytanu

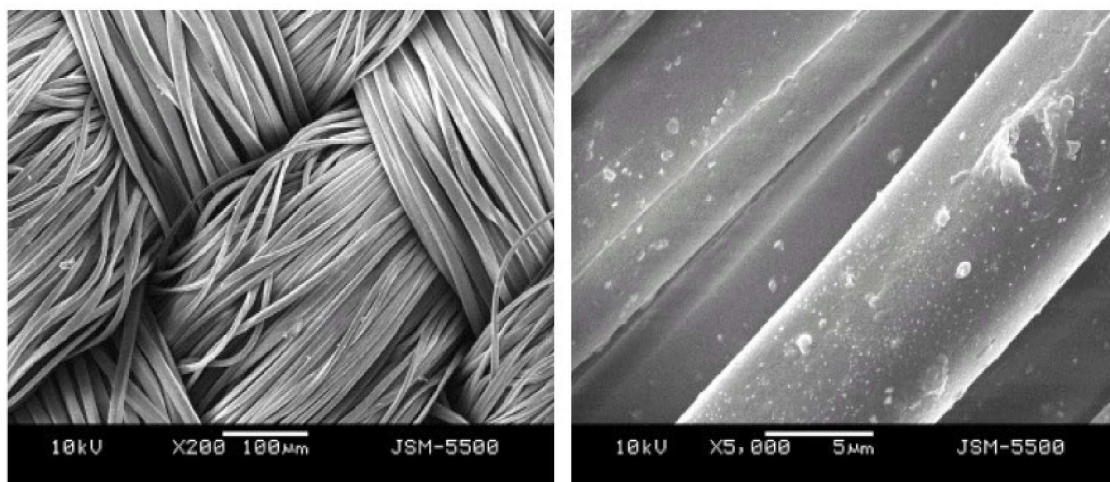
Istotnym problemem procesu modyfikacji metodą kalandrowania jest zapewnienie dobrej dyspersji suchych nanocząstek dwutlenku tytanu na powierzchni materiału. Średni wymiar stosowanych nanocząstek dwutlenku tytanu, wyznaczony metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), wynosił kilkanaście nanometrów (rys. 6.3).

Jednakże po usunięciu nadmiaru  $\text{TiO}_2$  na powierzchni tkanin posypanych proszkiem tlenku, pozostają aglomeraty, które nie ulegają rozdrobnieniu w procesie kalandrowania (rys. 6.4). Rozmiar większych aglomeratów jest porównywalny ze średnicą włókien (rys. 6.4). Jest to wynikiem dużej energii powierzchniowej nanocząstek, która powoduje ich intensywną aglomerację.



Rys. 6.4. Obrazy SEM tkaniny z włókien poliestrowych, poddanej aktywacji metodą wyładowań koronowych i posypanej proszkiem  $\text{TiO}_2$  (po usunięciu nadmiaru  $\text{TiO}_2$ )

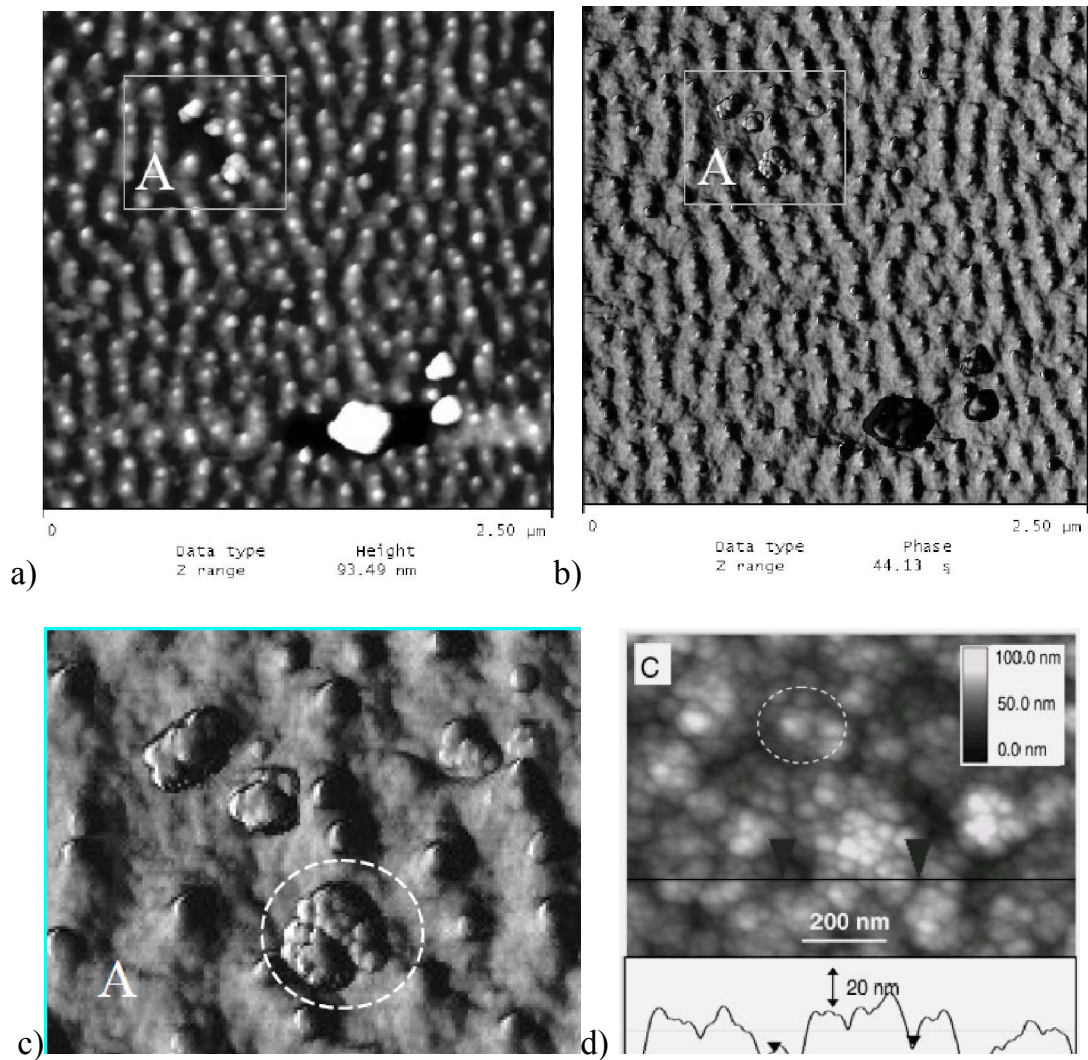
Podczas płukania tkaniny po kalandrowaniu aglomeraty są usuwane z powierzchni włókien. Pozostają jedynie drobne cząstki, zdecydowanie większe niż wymiar pojedynczych nanocząstek, określony metodą DLS (rys. 6.5).



Rys. 6.5. Obrazy SEM tkaniny z włókien poliestrowych po procesie płukania

Obserwacje za pomocą AFM potwierdziły, że na powierzchni tkanin modyfikowanych dwutlenkiem tytanu za pomocą wgniatania widoczne są skupiska nanocząstek  $\text{TiO}_2$  (rys. 6.6A). Ich morfologia jest bardzo podobna do morfologii aglomeratów nanocząstek  $\text{TiO}_2$ , otrzymywanych metodą rozpylania magnetonowego (rys. 6.6C) [210].

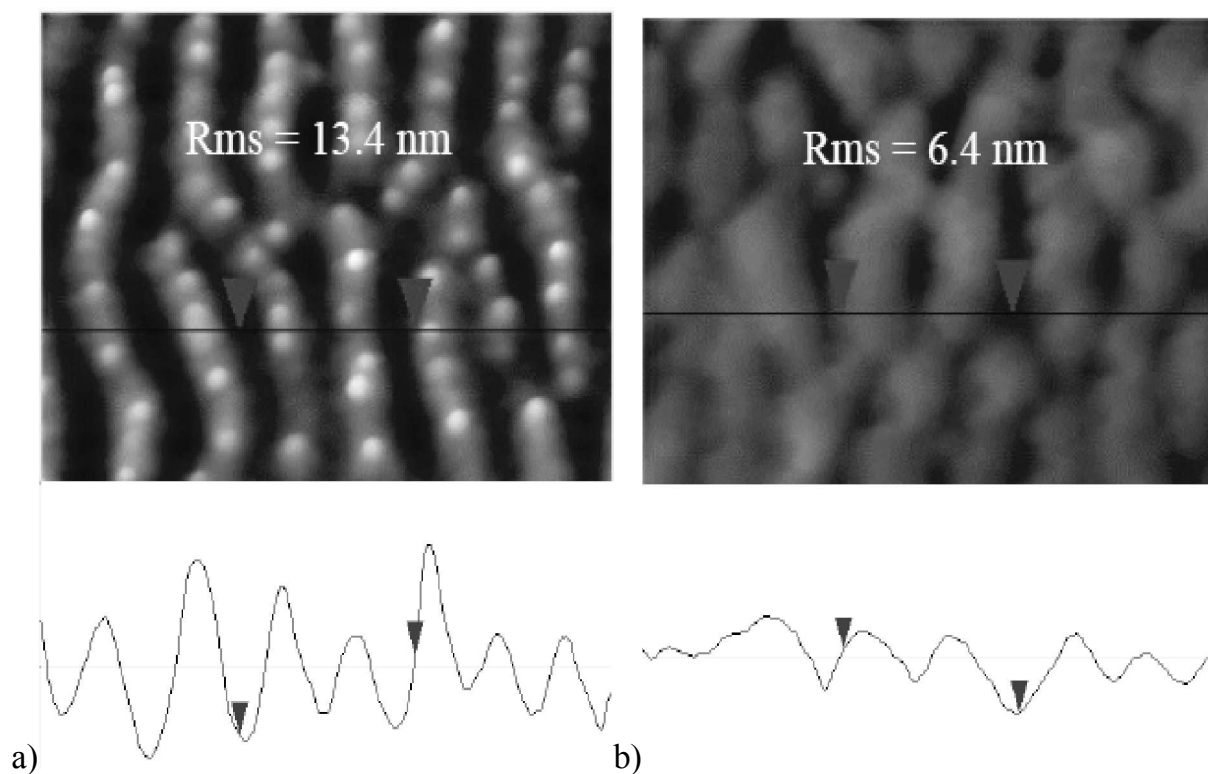
Podczas kalandrowania zachodzi nie tylko wciskanie nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w powierzchnię włókien, ale również spłaszczanie granul. W wyniku tego zmniejsza się chropowatość powierzchni, która przed kalandrowaniem wynosiła 13,4 nm, a po kalandrowaniu była ponad dwukrotnie mniejsza (6,4 nm) (rys. 6.7). Warstwa powierzchniowa poliestru (PET) ulega zatem deformacji plastycznej podczas wgniatania nanocząstek, mimo że proces prowadzi się w temperaturze pokojowej, a więc znacznie niższej niż temperatura zeszklenia  $T_g$  ( $70^\circ\text{C}$ ), czy też temperatura mięknięcia ( $260^\circ\text{C}$ ) tego polimeru. Dzieje się tak, ponieważ podczas wyładowania koronowego są rozrywane powierzchniowe łańcuchy polimeru. W efekcie powstają granule zbudowane z polarnych związków o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, a więc o niższej temperaturze zeszklenia oraz mięknięcia i o mniejszej sprężystości.



Rys. 6.6. Obraz AFM powierzchni modyfikowanej metodą kalandrowania: a) topografia, b) obraz amplitudowy, c) morfologia powierzchni, d) morfologia cienkiej warstwy  $\text{TiO}_2$  otrzymanej metodą rozpylania magnetronowego [210]

Ten prosty, wieloetapowy sposób modyfikacji tkanin jest skuteczny i nie wymaga skomplikowanego oprzyrządowania. Ma jednak wady, do których można zaliczyć:

- duże straty nanomateriału, występujące podczas nanoszenia suchych proszków na powierzchnię włókien,
- rozpylanie nanocząstek, co stanowi zagrożenie dla osób wykonujących modyfikację tą metodą.



Rys. 6.7. Obrazy AFM powierzchni włókien PET aktywowanych metodą wyładowań koronowych: a) niekalandrowanych, b) kalandrowanych

### 6.3. Powlekanie wyrobów włóknistych pastami polimerowymi z dwutlenkiem tytanu

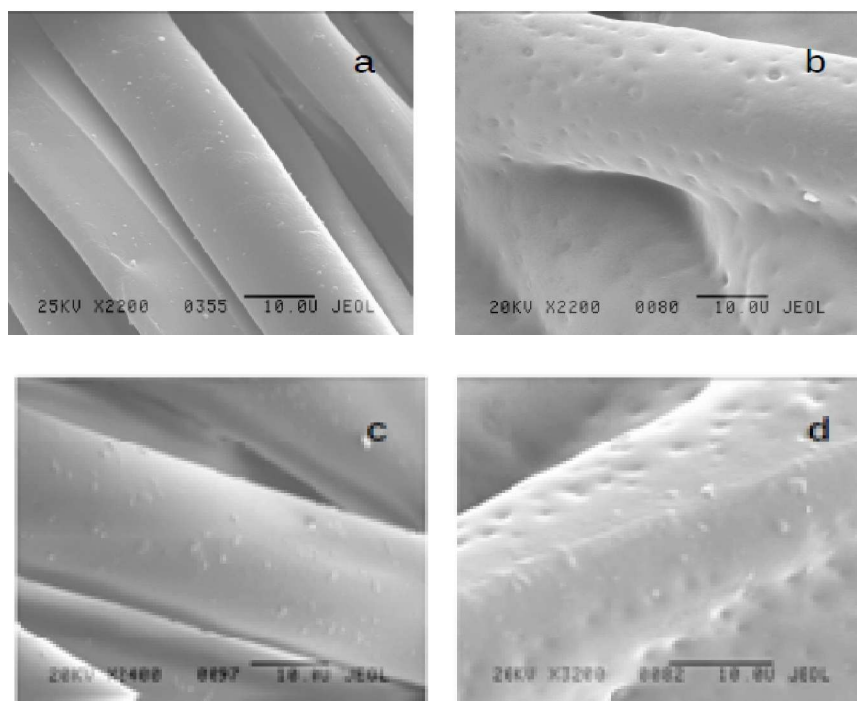
Nanoszenie suchych proszków, jak wyżej zauważono, jest skuteczne, aczkolwiek ma dwie istotne wady, których są pozbawione procesy prowadzone z zastosowaniem dyspersji lub past polimerowych zawierających nanocząstki.

Nanosząc na powierzchnię pasty polimerowe lub dyspersję wodną, zawierającą suche nanocząstki  $\text{TiO}_2$ , można nadawać tkaninom właściwości antybakteryjne, przy czym wskazana jest wstępna obróbka powierzchni włókien plazmą zimną w celu poprawy adhezji zarówno pasty, jak i dyspersji wodnej [110].

Ze względu na dużą skłonność nanocząstek do aglomerowania, otrzymanie stabilnej zawiesiny monodispersyjnej, a następnie uzyskanie równomiernego rozmieszczenia cząstek w osnowie polimerowej jest niezmiernie trudne. Najtrudniejszym etapem jest zatem proces dyspergowania nanocząstek. Monodispersyjną, homogeniczną zawiesinę otrzymuje się, poddając działaniu ultradźwięków wodny roztwór zawierający nanocząstki dwutlenku tytanu. Dodatkowo roztwór ten powinien

zawierać środek powierzchniowo czynny ze względu na wysokie napięcie powierzchniowe wody. W wypadku pasty akrylowej, obecność polimeru eliminuje konieczność stosowania dodatkowych środków chemicznych (np. surfaktantów), wspomagających proces dyspergowania.

Polimerowe dyspersje akrylowe dobrze zwilżają nano- i mikrocząstki dwutlenku tytanu, a wytworzone warstwy powierzchniowe są miękkie i elastyczne w szerokim zakresie temperatury. Wykazują ponadto dobrą odporność na ścieranie. Włókna po procesie plazmowania nie są posklejane (rys. 6.8a), natomiast po modyfikacji metodą wielokrotnego powlekania są połączone pastą polimerową (rys. 6.8b, c, d). Nie zależy to od zawartości nanocząstek w paście. Efekt ten jest charakterystyczny dla procesu wielokrotnego powlekania. Morfologia warstwy powierzchniowej zależy od sposobu nanoszenia na nią aktywnego tlenku (rys. 6.8c, d).



Rys. 6.8. Obrazy SEM powierzchni tkaniny poliestrowej: a) niepowlekaniej, b) pokrytej warstwą polimeru akrylowego niezawierającego  $\text{TiO}_2$ , c) pokrytej dyspersją wodną  $\text{TiO}_2$ , d) pokrytej warstwą polimerowej pasty akrylowej zawierającej  $\text{TiO}_2$

Warstwy powierzchniowe wykonane z dyspersji wodnej  $\text{TiO}_2$ , zawierającej środek powierzchniowo czynny, są gładkie niż wykonane z past zawierających dwutlenek tytanu, ale niezawierających surfaktantu. Dzieje się tak, ponieważ związki powierzchniowo czynne obniżają napięcie powierzchniowe, ułatwiając nie tylko



proces dyspergowania, ale również usuwanie cząsteczek rozpuszczalnika z warstwy powierzchniowej podczas parowania.

Zatem zarówno metodą powlekania, jak i napawania można wytwarzać powłoki polimerowe na tkaninach, stosując jako wypełniacz nanocząstki. Oba procesy są proste, a o jakości warstw powierzchniowych decyduje stopień dyspersji nanocząstek. Ważną zaletą procesu powlekania bezpośredniego jest jednak to, że można wykonywać go wielokrotnie, uzyskując warstwy powierzchniowe różnej grubości.

Otrzymane w ten sposób warstwy istotnie wpływają na właściwości higieniczne i barierowe całego powstającego polimerowego kompozytu warstwowego. Właściwości higieniczne są określane głównie przepuszczalnością pary wodnej (w warunkach statycznych) oraz oporem przepływu pary wodnej (w warunkach dynamicznych). Właściwości barierowe natomiast to przede wszystkim dobra wodo- i wiatroszczelność czy nieprzepuszczalność mikrocząstek stałych, bakterii, alergenów. Tego rodzaju modyfikacja powierzchni często jednak powoduje wzrost sztywności tkaniny, co nie jest efektem pożądanym.

#### **6.4. Właściwości antybakteryjne warstw polimerowych zawierających TiO<sub>2</sub>**

Materiały o właściwościach fotokatalitycznych wykazują również właściwości antymikrobowe, ponieważ powstające rodniki zapobiegają rozwojowi mikroorganizmów na powierzchni powłok i powodują rozkład toksyn [171].

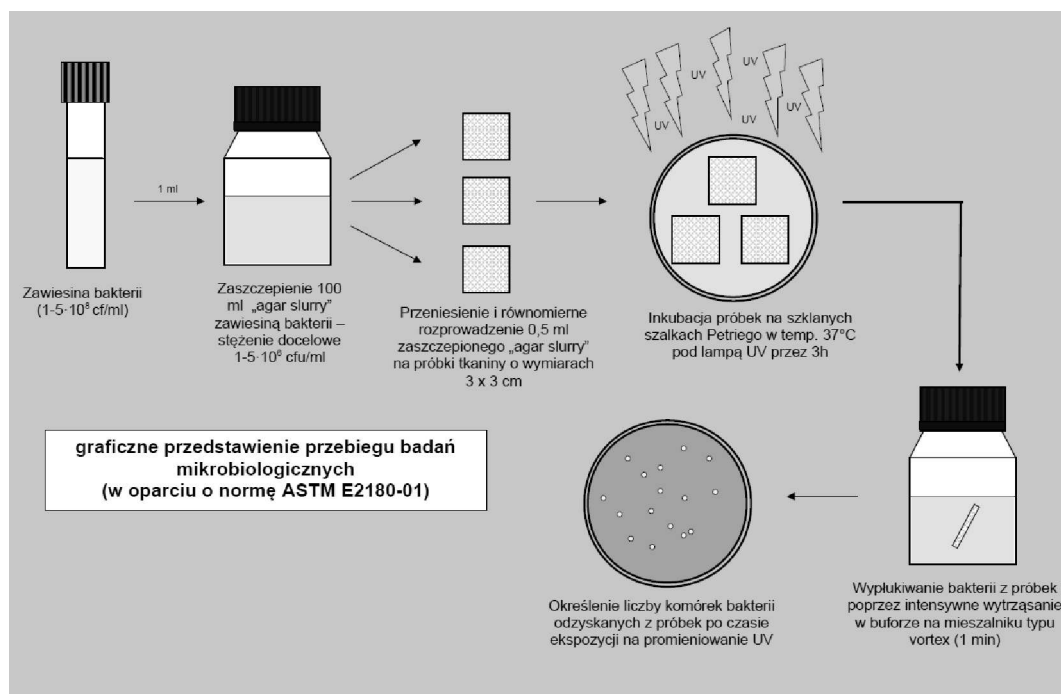
Właściwości antybakteryjne materiałów włóknistych modyfikowanych powierzchniowo z zastosowaniem nanocząstek dwutlenku tytanu ocenia się między innymi, wykonując badania mikrobiologiczne, zgodnie z następującymi normami:

- PN-EN ISO 20743:2009, PN-EN ISO 20645:2006 Badanie aktywności antybakteryjnej włókien i wyrobów włókienniczych metodami ilościowymi i jakościowymi,
- PN-EN ISO 20743:2013 Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym.

Niektóre opisane w pracy modyfikacje powierzchni tkanin z udziałem dwutlenku tytanu wykonano przed rokiem 2009 i dlatego ocenę przeżywalności bakterii wykonano zgodnie z wówczas obowiązującą normą ASTM E2280-01,

na podstawie procedury opracowanej przez Laboratorium Mikrobiologii przy Zakładach POCH w Gliwicach.

Tkaniny poliestrowe, powlekane warstwą polimerową z nanocząstkami dwutlenku tytanu badano w inkubatorze mikrobiologicznym, wyposażonym w lampę UV emitującą promieniowanie o długości fali  $\lambda = 365$  nm. Czas ekspozycji wynosił 6 godzin (rys. 6.9).



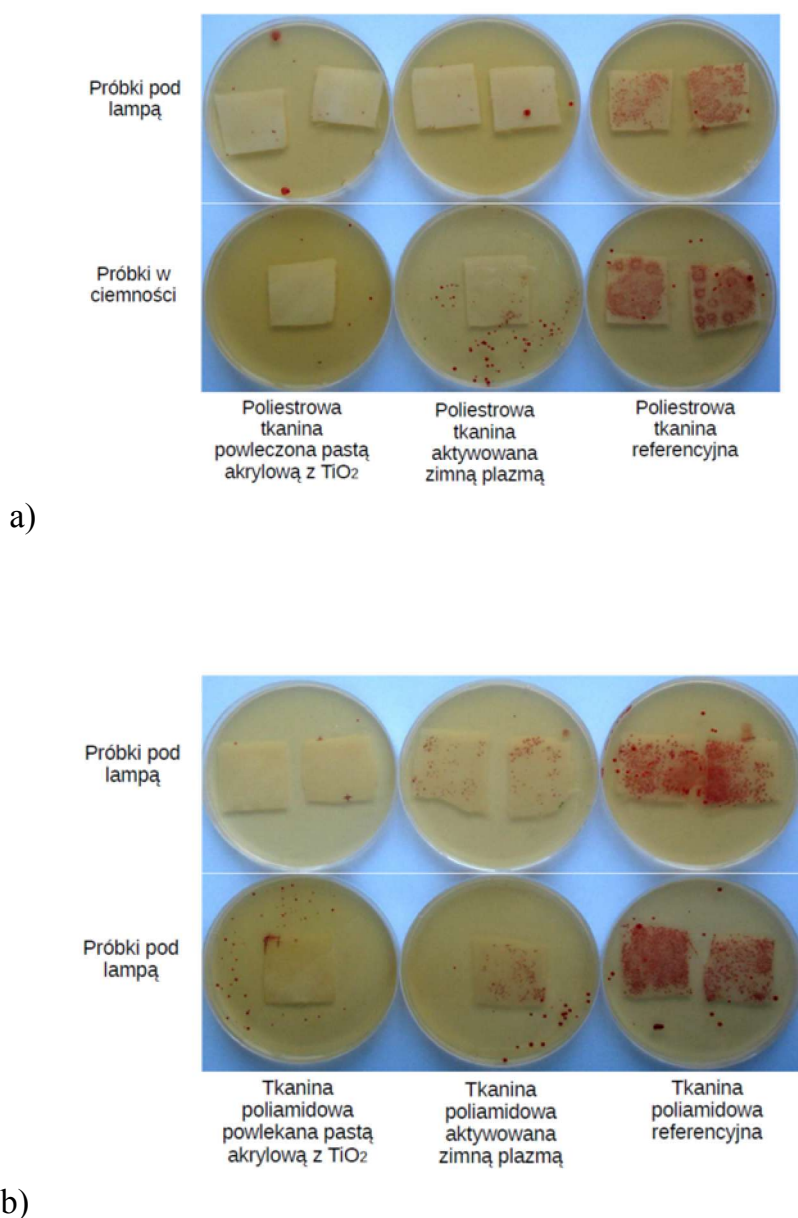
Rys. 6.9. Schemat przebiegu badań mikrobiologicznych modyfikowanych tkanin. Badania wykonywano zgodnie z normą ASTM E2180-01

W badaniach stosowano dwa szczepy bakterii: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 oraz *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352. Przeżywalność mikroorganizmów oceniano optycznie za pomocą specyficznego odczynnika TTC (chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy), który w wyniku przemian metabolicznych, zachodzących w żywych komórkach bakterii, barwi się na czerwono (rys. 6.10).

Podczas badań, na kawałki tkanin umieszczanych w szalkach Petriego наносzono zawiesinę bakterii testowych. Próbki poddawano działaniu lampy *cool white* w temperaturze 37°C. Jednocześnie prowadzono inkubację bakterii w tej samej temperaturze, nie poddając ich działaniu lampy emitującej promieniowanie *cool white*. Po sześciu godzinach inkubacji wszystkie próbki przenoszono na powierzchnię zestalonego podłoża zawierającego odczynnik TTC. Następnie odczytywano wartości

gęstości optycznej powstałych hodowli ( $OD_{550}$ ) i porównywano je z danymi otrzymanymi dla inkubacji prowadzonej w tych samych warunkach, ale bez dodatku badanego materiału włókienniczego. Wyniki były średnią arytmetyczną z trzech serii pomiarowych.

Największą aktywnością biologiczną charakteryzowały się tkaniny modyfikowane wstępnie plazmą, a następnie pokrywane pastą zawierającą nanocząstki dwutlenku tytanu (rys. 6.10). Nie stwierdzono wpływu oświetlenia na aktywność biologiczną badanych tkanin.



Rys. 6.10. Wyniki badań mikrobiologicznych tkanin modyfikowanych:  
a) poliestrowych, b) poliamidowych

Nieznaczny wpływ na aktywność antybakteryjną wykazywał rodzaj modyfikowanego materiału włókienniczego. Tkaniny poliamidowe, aktywowane zimną plazmą, posiadały nieco mniejszą biobójczość niż nieplazmowane tkaniny poliestrowe. Prawdopodobnie było to spowodowane szybszą dezaktywacją powierzchni włókien poliamidowych, zachodzącą po procesie plazmowania.

## 6.5. Podsumowanie

Dwutlenek tytanu jest powszechnie badany i stosowany do modyfikacji powierzchni materiałów włóknistych, które powinny wykazywać właściwości:

- antybakteryjne [62, 180],
- fotokatalityczne [254],
- samooczyszczające [47, 229],
- ochronne przed promieniowaniem UV [86].

Powierzchnie materiałów włókienniczych modyfikuje się dwutlenkiem tytanu, między innymi techniką mikrokapsułkowania, powlekania hydrożelu, techniką zol-żel itp. [128, 212, 229]. Najczęściej w modyfikacji materiałów włókienniczych tlenkiem tytanu(IV) jest stosowana technika zol-żel [131].

W pracy przedstawiono modyfikację powierzchni tkanin wstępnie poddanych aktywacji plazmą niskotemperaturową, a następnie wykonano modyfikację metodami:

- wgniatania statycznego,
- powlekania,
- napawania.

Poprawa adhezji proszku dwutlenku tytanu i warstw polimerowych z nanocząstkami  $\text{TiO}_2$  do powierzchni włókien zachodzi w wyniku wstępnej obróbki modyfikowanych powierzchni plazmą. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wciska się w powierzchnię włókien w procesie statycznego wgniatania (kalandrowania), podczas którego zachodzi nie tylko wciskanie nanocząstek, ale również spłaszczanie granul. Po kalandrowaniu zmniejsza się ponad dwukrotnie chropowatość powierzchni, ponieważ warstwa powierzchniowa poliestru (PET) ulega deformacji plastycznej, mimo że proces prowadzi się w temperaturze pokojowej (temperatura zeszklenia polimeru  $T_g$  wynosi  $70^\circ\text{C}$ , a temperatura mięknięcia  $260^\circ\text{C}$ ). Powodem tego jest rozrywanie

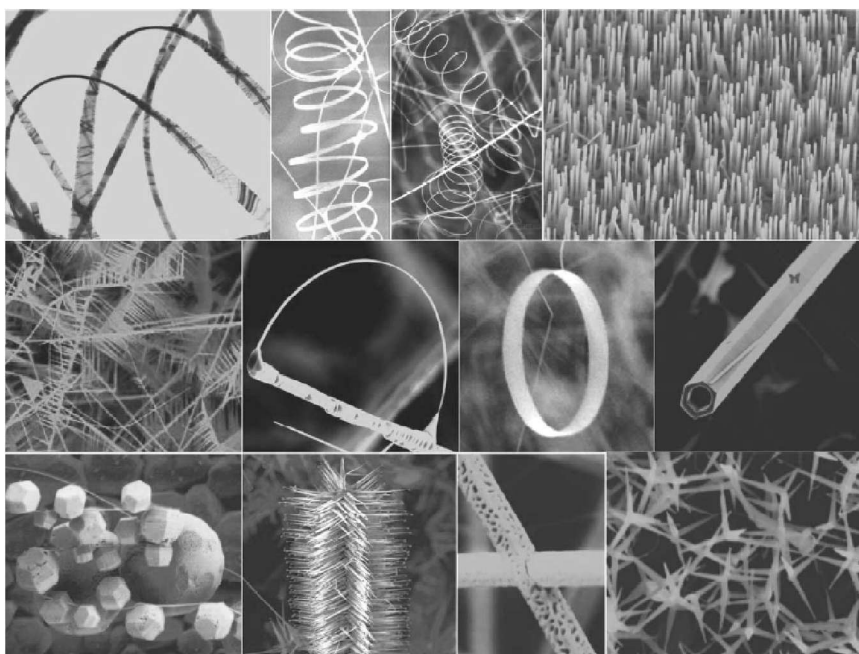
łańcuchów polimerowych podczas wyładowania koronowego, wynikiem czego powstają granule zbudowane ze związków polarnych o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Związki te mają niższą temperaturę zeszklenia oraz mięknięcia, a tym samym mniejszą sprężystość.

Metodą powlekania, jak i napawania można wytwarzać funkcjonalne powłoki polimerowe na tkaninach, stosując jako wypełniacz nanocząstki. Stosując natomiast jako wypełniacz nanocząstki dwutlenku tytanu, można uzyskać tkaniny o wysokiej aktywności fotokatalitycznej i dobrych właściwościach bakteriobójczych. W wyniku procesu fotokatalitycznego zachodzi dezaktywacja szkodliwych związków organicznych, między innymi ftalanów, które wywołują astmę. Ponadto tkaniny tak modyfikowane powierzchniowo charakteryzują się ograniczoną podatnością na zabrudzenia oraz wyjątkową łatwością czyszczenia. Oba procesy modyfikacji powierzchni tkanin, zarówno powlekanie, jak i napawanie, są proste, nie wymagają skomplikowanego oprzyrządowania, a o jakości warstw powierzchniowych decyduje stopień dyspersji nanocząstek. Dodatkowo ważną zaletą procesu powlekania bezpośredniego jest to, że można wykonywać go wielokrotnie, uzyskując warstwy powierzchniowe różnej grubości. Otrzymane takim sposobem warstwy w istotny sposób wpływają na właściwości higieniczne i barierowe całego powstającego polimerowego kompozytu warstwowego. Wykazują one wysoką aktywność bakteriobójczą, która jest odporna na naświetlanie lampą typu *cool white*.

## 7. WZROST STRUKTUR 1D TLENKU CYNKU NA WŁÓKNACH

Tlenek cynku ZnO wzbudza duże zainteresowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki, między innymi we włókiennictwie, ze względu na swoje unikatowe właściwości piezoelektryczne, gazoczułe, antymikrobowe, fotokatalityczne i inne. Ważną zaletą tlenku cynku jest jego biobezpieczność i biogodność. Wśród związków nieorganicznych ZnO wyróżnia się jeszcze jedną bardzo ważną właściwością. Mianowicie, tworzy on wiele różnorodnych jednowymiarowych (1D) i dwuwymiarowych (2D) struktur o unikatowych właściwościach fizykochemicznych i fizykobiologicznych [230, 231, 242].

Te struktury niskowymiarowe, otrzymywane różnymi metodami, mają postać nanodrutów, nanoprętów, nanopasków, nanohelis, nanopierścieni itp. (rys. 7.1).



Rys. 7.1. Wybrane struktury tlenku cynku [242]

Z tlenków metali bloku d, tylko  $\text{TiO}_2$  i ZnO mają wystarczającą trwałość stanów fotowzbudzonych, dzięki czemu wykazują dobre właściwości fotokatalityczne. Tlenek cynku charakteryzuje się również wysoką aktywnością antybakteryjną, szczególnie gdy występuje w postaci nano- lub mikrostruktur [138]. Aktywność antybakteryjna warstw z tlenku cynku, osadzonych na powierzchni włókien, jest podobna do aktywności warstw zawierających srebro, ale koszt ich wykonania jest niższy, a ponadto nie powodują one zmiany barwy wyrobu [10, 237]. Materiały włókiennicze

pokryte szczelną warstwą jednowymiarowych struktur ZnO wykazują ponadto tak zwany efekt „kwiatu lotosu” oraz doskonale pochłaniają promieniowanie UV.

Proszek ZnO stosowany jako wypełniacz w kompozytach polimerowych powoduje wzrost ich wytrzymałości mechanicznej, stanowi fazę antypoślizgową oraz zapewnia wysoki moduł sprężystości kompozytu [10, 248]. Na bazie tlenku cynku opracowano również tekstroniczny sensor gazu do wykrywania wodoru [141].

### **7.1. Pośredni wzrost tlenku cynku na tkaninach**

Nano- i mikrostruktury tlenku cynku, szczególnie quasi-jednowymiarowe (pręty), stosuje się do modyfikacji powierzchni materiałów włókienniczych. W literaturze światowej można spotkać niewiele doniesień literaturowych, poświęconych wzrostowi takich struktur na powierzchni materiałów włóknistych [147, 136-139, 147, 207, 239, 240, 247].

Zazwyczaj struktury ZnO powstają na powierzchni tkanin w wyniku pośredniego procesu wzrostu. Proces ten jest skomplikowany i wieloetapowy. Najczęściej w pierwszym etapie materiał włóknisty poddaje się wstępnej chemicznej obróbce w celu utworzenia na powierzchni włókien centrów krystalizacji ZnO [147]. W tym celu na przykład moczy się bawełnę w zolu powstałym w wyniku hydrolizy alkoholowego roztworu tetraetoksylanu (silicon tetraethoxide TEOS). Następnie bawełnę suszy się i osadza się na niej mikropręty ZnO. Otrzymana tkanina bawełniana, pokryta mikroprętami, dobrze pochłania promieniowanie z zakresu ultrafioletu.

Innym sposobem tworzenia zarodków krystalizacji na powierzchni bawełny jest poddanie jej procesowi wielokrotnego napawania roztworem zawierającym octan cynku. Zarodki krystalizacji powstają podczas wygrzewania tkaniny w 150°C [239]. Na powierzchni tak przygotowanej tkaniny bawełnianej powstają nanopręty ZnO w roztworze wodnym octanu cynku i trietanolaminy, w temperaturze pokojowej w ciągu kilku dni. Po zakończeniu procesu tkaniny płucze się w wodzie i suszy w temperaturze 60°C. Tkaniny o tak zmodyfikowanej powierzchni skutecznie absorbowały promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu UV.

Z kolei warstwę wierzchnią o właściwościach superhydrofobowych otrzymano poprzez zanurzenie tkaniny bawełnianej w roztworze zol-żel zawierającym cząstki  $\text{SiO}_2$ , które łączono z powierzchnią bawełny metodą nagniatania statycznego, stosując nacisk  $2,80 \text{ kg/cm}^2$  [247]. Nanoszenie cząstek krzemionki powtarza się dwukrotnie. Tak przygotowaną tkaninę bawełnianą moczy się w roztworze zawierającym nanocząstki tlenku cynku, po czym tkaninę suszy się przez 20 min w powietrzu, a następnie wygrzewa w  $170^\circ\text{C}$  przez 3 min. W celu otrzymania warstwy o dużej koncentracji zarodków krystalizacji proces ten należy powtórzyć co najmniej trzykrotnie. Podczas hydrotermalnego procesu na otrzymanych zarodkach wyrastają struktury tlenku cynku. Powstała warstwa wierzchnia tlenku cynku wykazuje właściwości hydrofobowe.

Podobny proces osadzania na włóknach bawełnianych został przedstawiony w pracy Yadava i in. [249]. Nanocząstki  $\text{ZnO}$  syntezowano w roztworze zawierającym azotan cynku i wodorotlenek sodu oraz skrobię jako czynnik stabilizujący. Proces prowadzono 24 godziny. Cząstki te użyto do wykończania tkanin przeznaczonych dla służb mundurowych. Uzyskane tkaniny mundurowe charakteryzowały się lepszą przepuszczalnością powietrza, a współczynnik pochłaniania promieniowania UV wynosił 75%.

Opisane wyżej procesy pośredniego wzrostu struktur tlenku cynku w wyniku ich wzrost na centrach krystalizacji prowadzono jedynie na powierzchniach włókien naturalnych, najczęściej bawełnianych.

## **7.2. Bezpośredni wzrost tlenku cynku na tkaninach**

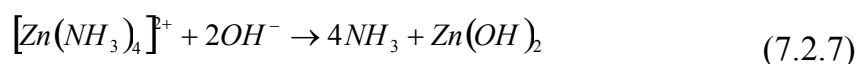
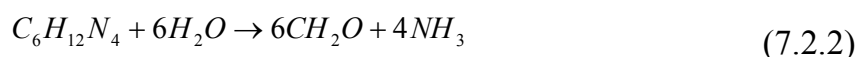
Procesy wieloetapowego pośredniego osadzania tlenku cynku, opisane wyżej (podrozdział 7.1), umożliwiają otrzymywanie funkcjonalnych materiałów włóknistych: hydrofobowych, antybakteryjnych, o dobrej pochłanianości promieniowania z zakresu ultrafioletu itp. Główną wadą pośredniego wzrostu tlenku cynku na powierzchni tkanin jest wieloetapowość tego procesu i duża czasochłonność.

Możliwe jest jednak pokrywanie tlenkiem cynku różnych wyrobów włókienniczych, nie tylko wykonywanych z włókien naturalnych, w procesie bezpośredniego wzrostu quasi-jednowymiarowych struktur (prętów)  $\text{ZnO}$ . Po tak



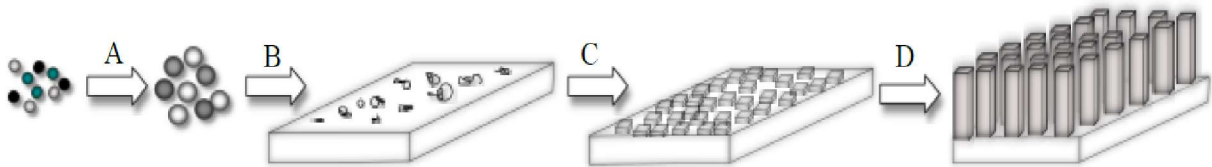
wykonanej modyfikacji powierzchniowej nie obserwuje się żadnych zmian w wyglądzie wyrobów. Nadal mają one przyjemny chwyt i naturalny kolor włókien, z których zostały wykonane. Również po wielokrotnym praniu morfologia powierzchni tych materiałów nie ulega wyraźnej zmianie [57].

Opracowana metoda bezpośredniego wzrostu jednowymiarowych struktur tlenku cynku na różnych wyrobach włóknistych [105, 107-109] bazuje na sposobie syntezy takich struktur na powierzchni podłoży szklanych, pokrytych cienką warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO) [236]. W metodzie tej, określanej mianem osadzania z kąpeli chemicznej (Chemical Bath Deposition – CBD), proces wzrostu quasi-jednowymiarowych struktur tlenku cynku zachodzi w równomolowym roztworze prekursora jonów cynku (najczęściej azotanu) i heksametylenotetraaminy (HMT), w podwyższonej temperaturze, najczęściej z zakresu od 60°C do 95°C [57]. Podczas procesu zachodzą następujące reakcje:



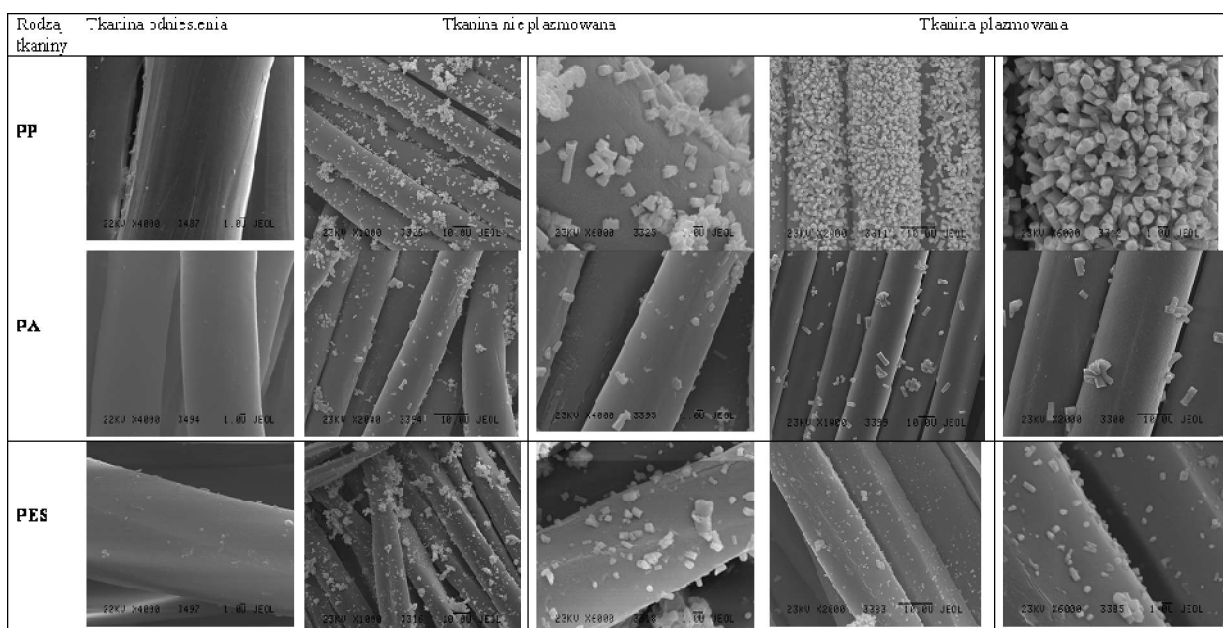
Powszechnie uważa się, że w pierwszym etapie procesu zachodzi dysocjacja elektrolityczna azotanu cynku (7.2.1) oraz rozkład heksametylenotetraaminy (HMT) (7.2.2). Amoniak powstały w wyniku rozkładu HMT ulega również dysocjacji elektrolitycznej (7.2.3), a powstałe jony  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{OH}^-$  tworzą różne kompleksy (7.2.4÷7.2.5). W temperaturze niższej niż 75°C kompleksy ulegają rozkładowi i powstaje wodorotlenek cynku (7.2.6÷7.2.7). Jeśli temperatura mieszaniny reakcyjnej jest wyższa niż 75°C, to wodorotlenek cynku przekształca się w tlenek cynku, tworząc zarodki krystalizacji bezpośrednio na powierzchni tkaniny (7.2.8). W dalszych etapach

procesu zachodzi uprzywilejowany wzrost zarodków krystalizacji, a na powierzchni tkanin powstają heksagonalne nano- i mikropręty tlenku cynku (rys. 7.2). Polarność płaszczyzn krystalograficznych  $\pm \{0001\}$  powoduje, że wzrost prętów ZnO zachodzi najszybciej w kierunku krystalograficznym  $\langle 0001 \rangle$ .



Rys. 7.2. Schemat wzrostu prętów ZnO na powierzchni materiałów włóknistych: A) przekształcanie jonów w kompleksy podczas mieszania, B) termiczny rozkład kompleksów do  $Zn(OH)_2$ , C) powstawanie zarodków krystalizacji ZnO w  $T > 75^\circ C$ , D) wzrost prętów [57]

Metodą CBD można pokrywać nie tylko wyroby włókiennicze wykonane z włókien naturalnych, ale również z włókien syntetycznych. Gdy powierzchnia tkaniny jest hydrofobowa, wówczas przed procesem wzrostu prętów tlenku cynku należy poddać ją wstępnej modyfikacji, np. mikrofalową plazmą tlenową, w celu nadania jej właściwości hydrofilowych [16].



Rys. 7.3. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkanin: polipropylenowej (PP), poliamidowej (PA) i poliestrowej (PES) wyjściowych, nieaktywowanych i aktywowanych plazmowo. Warunki wzrostu struktur ZnO; temperatura  $90^\circ C$ ; czas 9 h

Kształt, wymiar, położenie i gęstość struktur tlenku cynku, osadzanych bezpośrednio na powierzchni tkanin, zależy do dwóch rodzajów parametrów. Jedne związane są z rodzajem tkaniny i wstępnym jej przygotowaniem do procesu, natomiast drugie są parametrami procesu wzrostu struktur, jak na przykład:

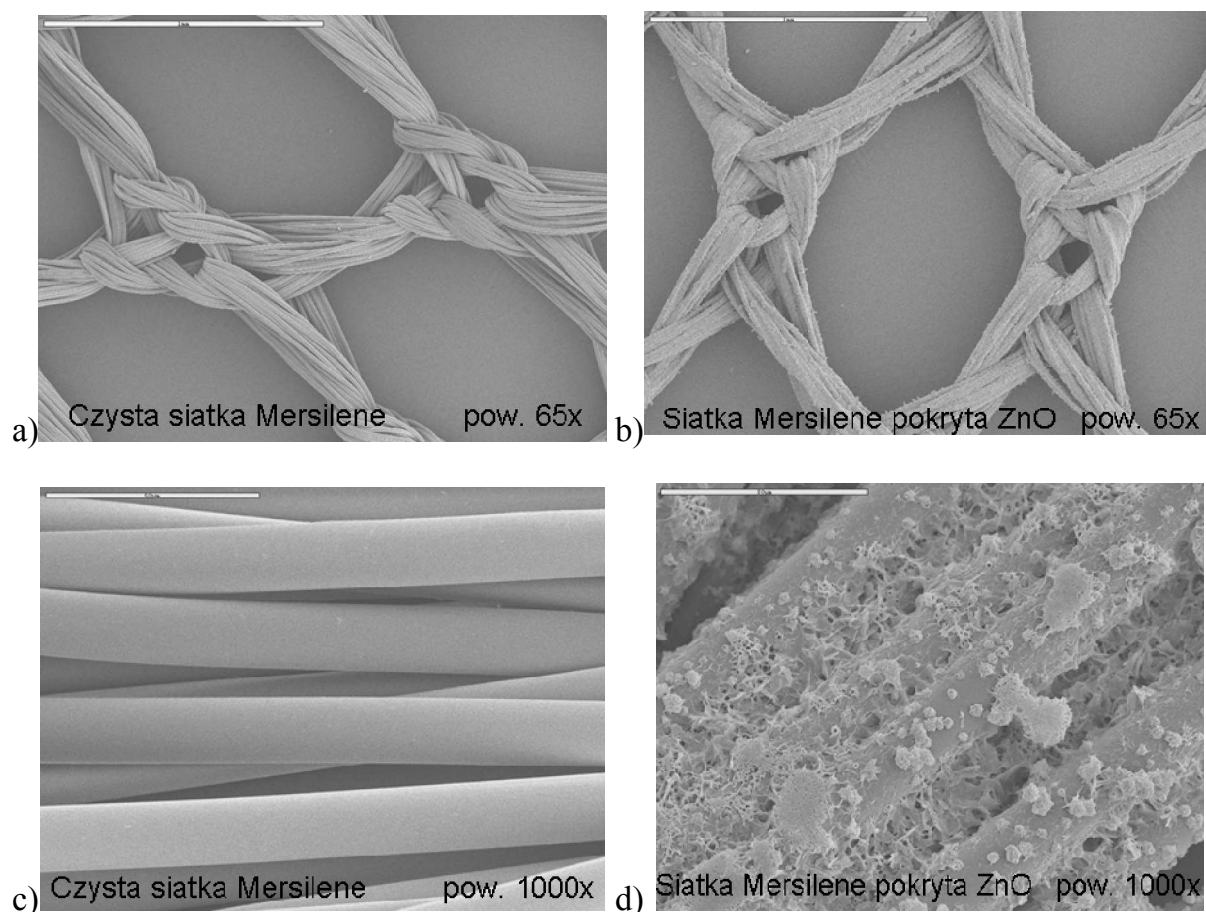
- temperatura,
- czas trwania procesu,
- stężenie substratów,
- sposób grzania,
- obecność pola elektrycznego lub jego brak.

Najistotniejszy wpływ na wymiary i położenie struktur względem powierzchni mają rodzaj włókna i jego wstępna obróbka plazmą (rys. 7.3).

Powierzchnia wszystkich włókien wyjściowych jest gładka (rys. 7.3), natomiast najwięcej prętopodobnych struktur ZnO wyrasta na powierzchni tkaniny polipropylenowej, a najmniej na powierzchni poliamidowej. Na powierzchniach poddanych procesowi plazmowania również najwięcej prętów powstaje na tkaninie polipropylenowej, tworząc zwartą strukturę o właściwościach hydrofobowych (rys. 7.3). Teoretycznie tlenek cynku nie powinien łatwo rosnąć na powierzchni włókien polipropylenowych, ponieważ jest ona hydrofobowa [16]. Jednakże na powierzchni tych włókien bardzo dobrze rosną jednowymiarowe struktury tlenku cynku (rys. 7.3). Taka zwarta warstwa prętów tlenku cynku, powstała na powierzchni tkanin propylenowych i innych, charakteryzuje się dobrą adhezją i nie ulega zniszczeniu nawet w płuczce ultradźwiękowej.

Wyniki badań EDX wykazały, że na powierzchni tkanin wstępnie modyfikowanych plazmowo jest większa ilość tlenu niż na powierzchni tkanin wyjściowych. Maksymalny względny wzrost koncentracji tlenu w stosunku do węgla O/C (liczony w odniesieniu do stosunku O/C próbki niepoddanej działaniu plazmy) wyniósł ok. 210%. Taki wzrost ilości tlenu powierzchniowego jest przyczyną powstawania na powierzchni tkanin plazmowanych większej ilości struktur ZnO rosnących w kierunku krystalograficznym  $\langle 0001 \rangle$ , w którym kryształ jest zbudowany z płaszczyzn obsadzonych naprzemiennie jonami tlenu lub cynku.

Duży wpływ na mikrostrukturę powstającej warstwy ZnO ma nie tylko rodzaj polimeru włókna, ale również zawartość domieszek we włóknie. Porównanie dwóch rodzajów włókien poliestrowych, tj. handlowo dostępnej tkaniny poliestrowej i poliestrowej siatki chirurgicznej *Mersilene* firmy Jonson & Jonson, wykazało, że na czystym poliestrze, z którego wykonana jest siatka chirurgiczna, osadza się zdecydowanie więcej tlenku cynku niż na handlowo dostępnej poliestrowej tkaninie ubraniowej (rys. 7.3, 7.4).



Rys. 7.4. Siatka chirurgiczna „Mersilene”: a), c) przed procesem, b), d) po procesie wzrostu struktur ZnO metodą CBD

Istotnym parametrem procesu wzrostu struktur, decydującym o kinetyce procesu, jest temperatura, która wpływa na przebieg wszystkich reakcji. Struktury tlenku cynku bardzo dobrze rosną zarówno podczas procesu prowadzonego w temperaturze 75°C, jak i w temperaturze 90°C. W każdym przypadku na powierzchni włókien osadza się tlenek cynku w postaci heksagonalnych prętów. Jednak w zależności od warunków przygotowania tkaniny i temperatury procesu występują różnice:

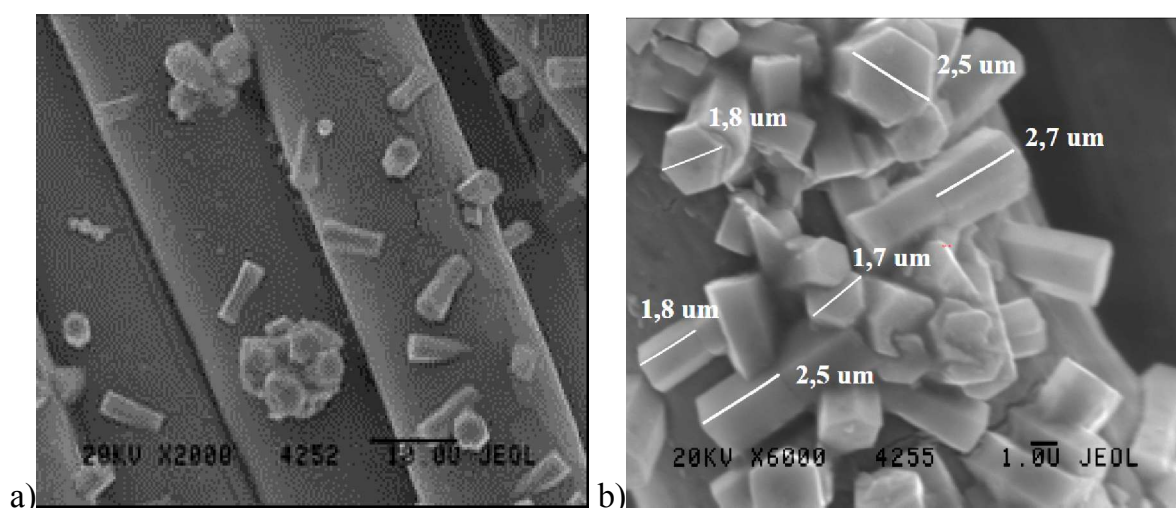
- koncentracji,
- stopnia aglomeracji,
- współczynnika kształtu nano- i mikroprętów rosnących na powierzchni tkanin (rys. 7.5, 7.6, 7.7, 7.8).

W temperaturze 75°C na powierzchni tkaniny polipropylenowej, niepoddanej działaniu plazmy, powstają struktury ZnO zbudowane z dwóch prętów połączonych ze sobą podstawami; podczas analizy kinetyki procesu brano jednak pod uwagę całą ich długość. Średni współczynnik kształtu ( $A_R$ ) zdefiniowano jako stosunek długości do szerokości prętów (7.2.9):

$$A_R = \frac{l}{w} \quad (7.2.9)$$

$l$  – średnia wysokość mikroprętów ZnO,  $w$  – średnia wartość średnicy mikroprętów.

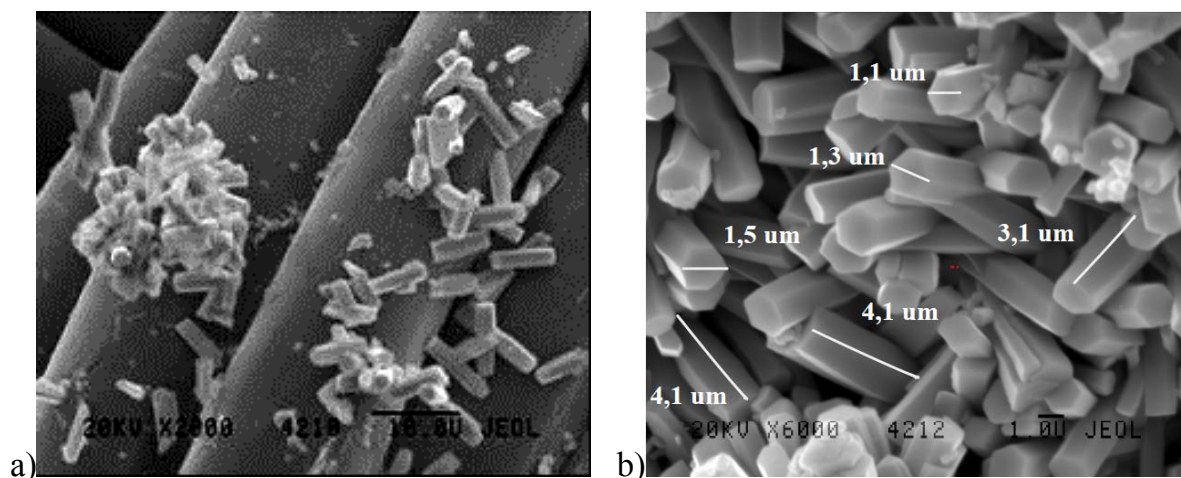
Szacunkowa średnia wysokość prętów powstałych w temperaturze 75°C wynosi około  $4,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , a ich szerokość  $2,0 \pm 0,4 \mu\text{m}$  (rys. 7.5b). Zatem średni współczynnik kształtu prętów ( $A_R$ ) wynosi około 2,2.



Rys. 7.5. Mikrostruktura tlenku cynku powstałego na powierzchni tkaniny polipropylenowej niepoddanej procesowi plazmowania: a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 6000x.  
Parametry procesu: temperatura 75°C, czas 9 h

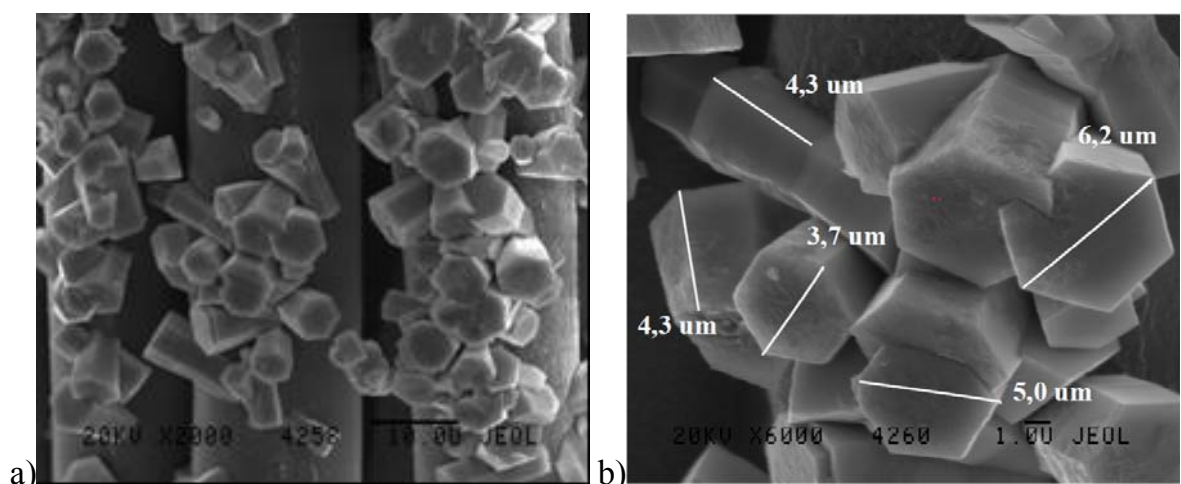
W tym samym czasie w temperaturze 90°C na powierzchni tkanin, również niepoddanych działaniu plazmy, wyrasta znacznie więcej mikroprętów ZnO (rys. 7.6a), które również częściowo aglomerują (rys. 7.6b). Średnia wysokość prętów powstałych w tej temperaturze wynosi około  $3,8 \mu\text{m}$ , a ich średnica około  $1,3 \mu\text{m}$ .

Zatem ich średni współczynnik kształtu wynosi około 3 i jest znacznie większy niż współczynnik kształtu (2,2) prętów wyrosłych w temperaturze 75°C (rys. 7.5b).



Rys. 7.6. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkaniny polipropylenowej nie poddanej procesowi plazmowania: a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 6000x.  
Parametry procesu: temperatura 90°C, czas 9 h

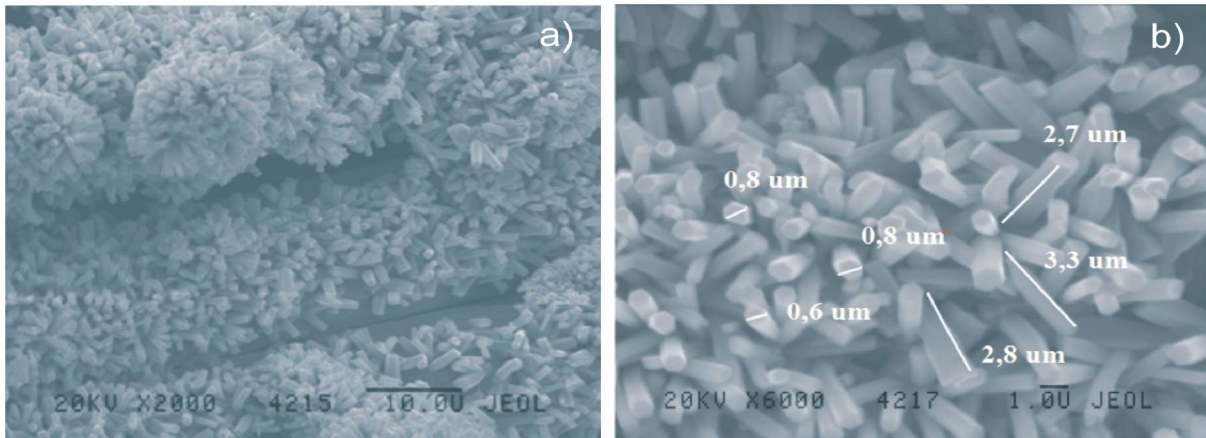
Aglomeracja struktur ZnO jest słabsza w wypadku stosowania tkanin modyfikowanych plazmowo, ponadto na ich powierzchni powstaje znacznie więcej prętów tlenku cynku niż na tkaninach nieplazmowanych (rys. 7.3). W temperaturze 75°C na powierzchni tkanin poddanych działaniu plazmy powstają struktury ZnO o znacznie większych wymiarach. Szerokość takich prętów wynosi ok. 4,9  $\mu\text{m}$ , a wysokość ok. 4,3  $\mu\text{m}$  (rys. 7.7).



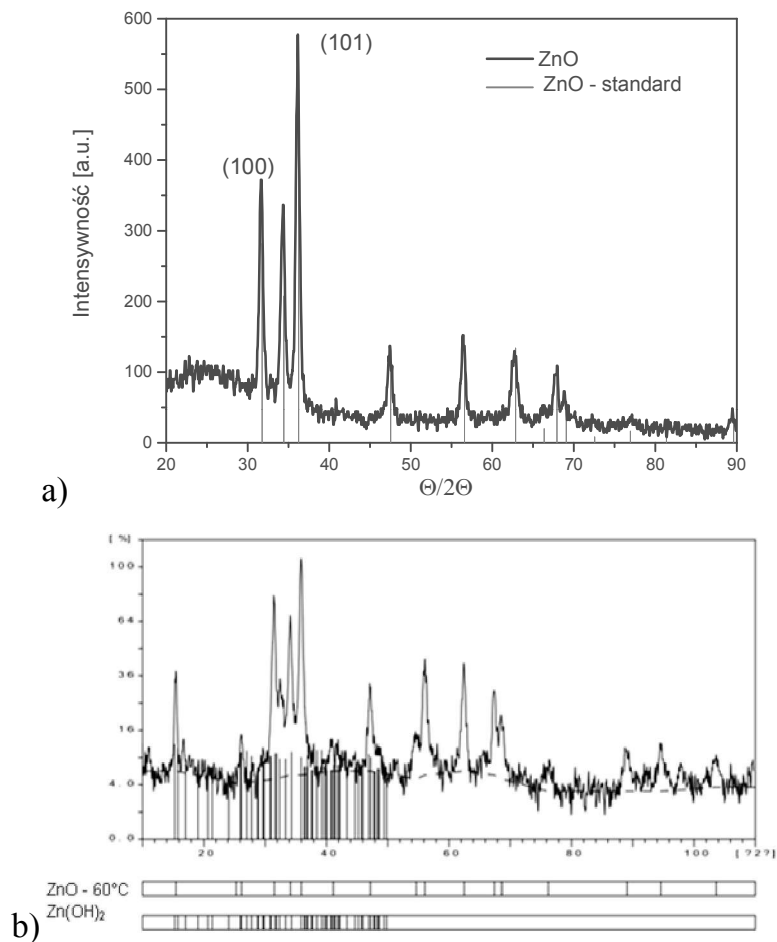
Rys. 7.7. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni aktywowanej plazmowo tkaniny polipropylenowej: a) powiększenie 2000x, b) powiększenie 6000x.  
Warunki wzrostu struktur – temperatura 75°C, czas 9 h

W temperaturze 90°C na polipropylenowych tkaninach modyfikowanych plazmowo struktury ZnO tworzą szczelną warstwę na całej powierzchni włókna. Ich średnia średnica

wynosi około  $0,7 \mu\text{m}$ , a długość około  $2,9 \mu\text{m}$  (rys. 7.8). Zatem ich średni współczynnik kształtu wynosi około 4 i jest większy od współczynnika prętów wyrosłych w takich samych warunkach na powierzchni tkaniny niepoddanej obróbce wstępnej.



Rys. 7.8. Mikrostruktura tlenku cynku osadzonego na powierzchni tkaniny polipropylenowej aktywowanej plazmowo. Warunki wzrostu struktur – temperatura  $90^{\circ}\text{C}$ , czas 9 h



Rys. 7.9. Dyfraktogramy rentgenowskie struktur ZnO wyrosłych na powierzchni tkanin polipropylenowych w temperaturze: a) powyżej  $75^{\circ}\text{C}$ , b) w  $60^{\circ}\text{C}$ . Czas wzrostu struktur 9 h

Struktura krystaliczna tlenku cynku powstającego na powierzchni wszystkich tkanin zależy tylko od temperatury procesu. Zarówno na powierzchni włókien poddanych działaniu plazmy, jak i niepoddanych temu działaniu, pręty mają heksagonalną strukturę krystaliczną typu wurcytu (rys. 7.9a), jeśli są syntezowane w temperaturze wyższej niż 75°C. Pręty otrzymywane w temperaturze niższej mają natomiast strukturę charakterystyczną dla wodorotlenku cynku o dużym stopniu amorficzności (rys. 7.9b).

Średni wymiar krystalitów wyznaczano na podstawie równania Scherera, na podstawie znajomości szerokości połówkowej piku charakterystycznego dla płaszczyzny krystalograficznej o orientacji (101) (7.2.10):

$$L_{(101)} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta} \quad (7.2.10)$$

$K$  – stała Scherrera (0,7-1,7),  $\theta$  – kąt odbłyску dla danego prążka interferencyjnego [rad],  $\lambda$  – długość wiązki promieniowania X [Å],  $B$  – szerokość całkowita (FWHM) piku charakterystycznego dla płaszczyzny o orientacji krystalograficznej (101) [rad].

Średni wymiar krystalitów nie zależy od rodzaju tkaniny i jest stały w danej temperaturze procesu. Zależy on natomiast od przygotowania powierzchni. Jednowymiarowe struktury, wyrosłe na powierzchni tkanin poddanych wstępnie działaniu plazmy, są zbudowane z krystalitów, których średni wymiar wynosi 170,1 nm. Średni wymiar krystalitów struktur wyrosłych na powierzchni tkanin nieplazmowanych wynosi tylko 42,1 nm.

Różnice w wielkości współczynników kształtu krystalitów wynikają z wpływu na kinetykę procesu wzrostu tlenku cynku produktów powstających na powierzchni włókien po działaniu plazmy. Analiza poszczególnych etapów wzrostu struktur ZnO umożliwiła określenie trzech istotnych czynników, ułatwiających proces krystalizacji. Pierwszym czynnikiem są produkty aktywacji plazmowej, czyli rodniki i aktywne jony, które ułatwiają proces rozkładu kompleksów do tlenku cynku, przyspieszając tym samym proces krystalizacji. Drugi czynnik jest związany ze wzrostem chropowatości włókien pod wpływem plazmy i z tworzeniem się granuli (podrozdział 5.1). Taka teksturyzacja powierzchni ułatwia proces tworzenia się centrów krystalizacji, a tym samym wzrostu struktur. Trzeci czynnik, jak wykazała analiza

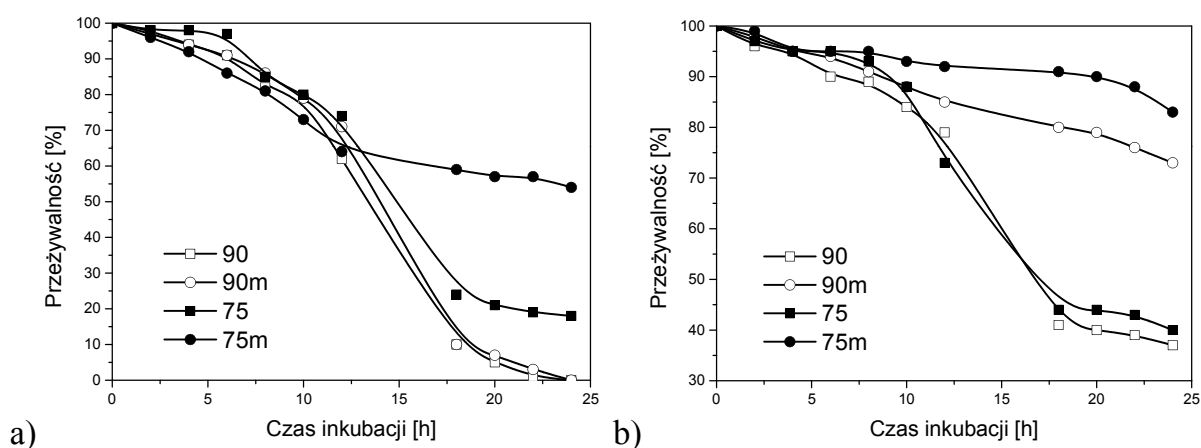


EDX, to większa koncentracja jonów tlenu na powierzchni tkanin poddanych działaniu plazmy. Jest to ważny czynnik wzrostu prętów ZnO rosnących najszybciej w kierunku krystalograficznym  $\langle 0001 \rangle$  i tworzących polarne płaszczyzny krystalograficzne  $\pm \{0001\}$  zbudowane naprzemiennie z jonów tlenu i cynku.

### 7.3. Aktywność antybakteryjna włókien modyfikowanych powierzchniowo tlenkiem cynku

Jak wiadomo, tlenek cynku jest materiałem wykazującym właściwości antybakteryjne. Z tego powodu aktywność biologiczną jednowymiarowych struktur tlenku cynku, wyrosłych na tkaninach, oceniano w stosunku do bakterii *E. coli* i *S. aureus*. Aktywność ta zależała od:

- rodzaju bakterii,
- sposobu przygotowania powierzchni włóknistej,
- mikrostruktury i powierzchniowej koncentracji prętów ZnO.



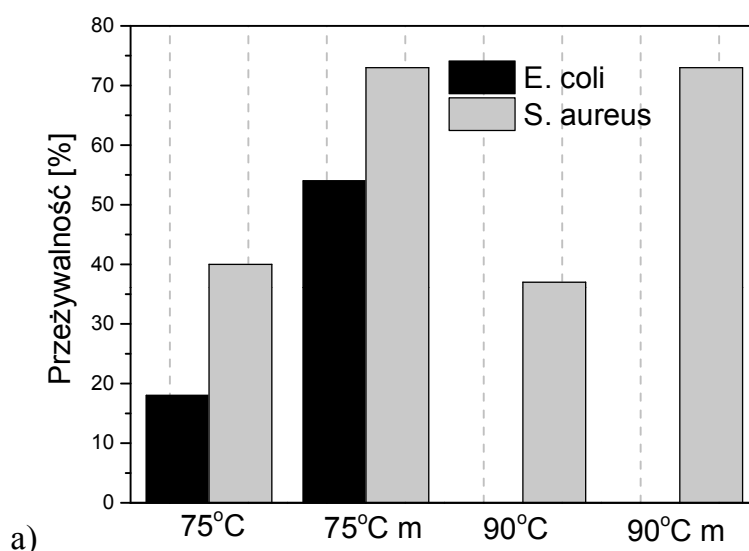
Rys. 7.10. Przeżywalność bakterii: a) *E. coli*, b) *S. aureus* w funkcji czasu w obecności tkanin polipropylenowych pokrytych ZnO osadzonym w różnych temperaturach

Największą aktywność przeciwko *E. coli* wykazywały tkaniny pokryte strukturami wyrosłymi w 90°C. Na tę aktywność nie miała wpływu wstępna obróbka plazmą (rys. 7.10a). Inną toksyczność wykazywały tkaniny pokryte strukturami ZnO w stosunku do bakterii *S. aureus*. Przeżywalność tej bakterii zmniejszała się następująco: 90 > 75 > 90 m > 75 m<sup>5</sup>, to znaczy, że największą aktywnością charakteryzowały się tkaniny niepoddane działaniu plazmy, na których osadzano ZnO

<sup>5</sup> Szereg temperatury, w której prowadzono proces wzrostu struktur ZnO na powierzchni różnych tkanin syntetycznych. Litera *m* oznacza, że powierzchnia tkanin wstępnie została poddana działaniu plazmy.

w temperaturze 90°C (rys. 7.10b). Najmniejszą aktywnością charakteryzowały się natomiast tkaniny poddane działaniu plazmy, na których osadzano ZnO w temperaturze 75°C (rys. 7.10b).

Dokładne określenie wpływu kształtu, wymiaru, masy oraz koncentracji osadzonych struktur ZnO na ich aktywność biologiczną jest trudne i wymaga krytycznej analizy wyników przeżywalności bakterii (rys. 7.11) oraz porównania z danymi literaturowymi.



Rys. 7.11. Przeżywalność bakterii po 24 h inkubacji w obecności tkaniny polipropylenowej pokrytej tlenkiem cynku osadzonego w różnej temperaturze

W związku z tym, że aktywność antybakteryjną wszystkich tkanin badano w takich samych warunkach, analizowano możliwość wystąpienia poszczególnych mechanizmów toksyczności w odniesieniu do obu szczepów bakterii. Testowane mikroorganizmy należą do organizmów *procaryotae*, ale różnią się zarówno budową, jak i zachowaniem.

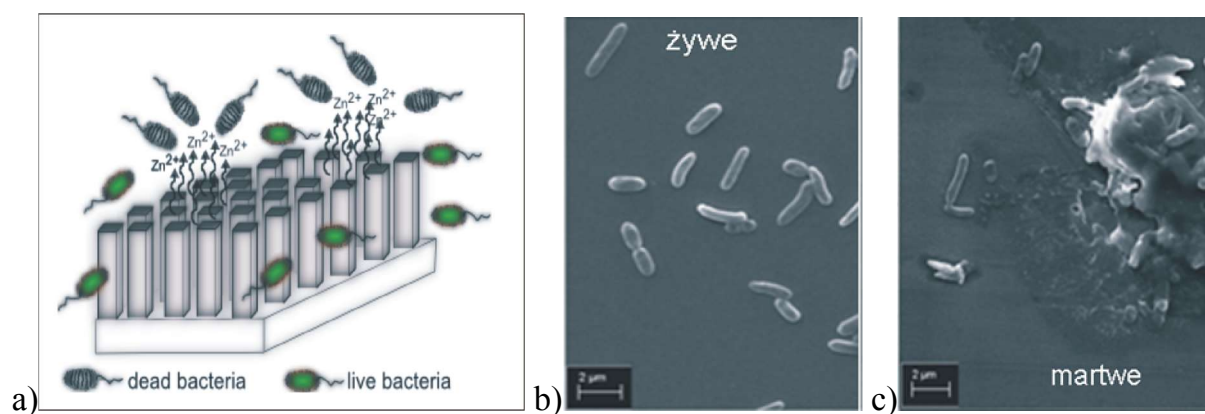
Według danych literaturowych, toksyczność cząstek ZnO jest spowodowana wieloma czynnikami. Rodzaj dominującego mechanizmu aktywności bakteriobójczej zależy od:

- gatunku badanej bakterii,
- kształtu i rozmiarów cząstek aktywnych biologicznie,
- składu roztworów, w których są prowadzone badania [136, 216, 222].

Najczęściej opisywanymi czynnikami odpowiedzialnymi za aktywność biologiczną ZnO są:

- uwalnianie jonów  $Zn^{2+}$  [3, 137, 140, 245],
- obecność reaktywnych form tlenu (ROS), powstających na powierzchni cząstek ZnO [1, 82, 188, 260].

Pierwszy mechanizm działania antybakteryjnego ZnO, związany z uwalnianiem jonów  $Zn^{2+}$  w roztworach wodnych, jest wieloetapowy i obejmuje szereg reakcji chemicznych. W pierwszym etapie ZnO reaguje z wodą i powstaje wodorotlenek cynku. Następnie związek ten ulega dwustopniowej dysocjacji, w wyniku której powstają jony  $Zn(OH)^+$ ,  $OH^-$  i  $Zn^{2+}$ . Mogą one reagować z niektórymi organellami bakterii, powodując ich zniszczenie (rys. 7.12) [136, 220].

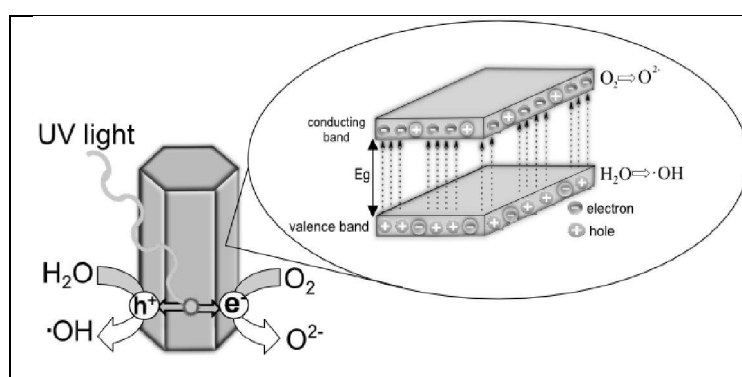


Rys. 7.12. a) schemat działania antybakteryjnego tlenku cynku, b) żywe bakterie *E. coli*, c) martwe komórki bakterii *E. coli* po kontakcie z tlenkiem cynku [57]

Jak powszechnie wiadomo, skład roztworu wpływa na rozpuszczalność i stopień dysocjacji substancji, a tym samym na właściwości antybakteryjne ZnO [136]. Ze względu na to, że badania wykonano w roztworach o tym samym składzie chemicznym, zatem w każdym przypadku stężenie jonów cynku w roztworze było identyczne. Ponadto testy biologiczne trwały 24 godziny, a ponieważ tlenek cynku jest związkiem słabo rozpuszczalnym, to w każdym przypadku osiągnano iloczyn rozpuszczalności ZnO wynoszący  $L_{Zn(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-17}$ . Szybkość rozpuszczania dowolnej substancji zależy od wielkości pola powierzchni właściwej, natomiast iloczyn rozpuszczalności nie zależy od tego parametru. Z tego powodu różnice w aktywności antybakteryjnej badanych modyfikowanych materiałów włóknistych nie mogą być spowodowane różnicami w stężeniu jonów  $Zn^{2+}$  uwalnianych z powierzchni prętów.

Kolejny proponowany mechanizm toksyczności tlenku cynku jest związany z powstawaniem reaktywnych form tlenu (ROS) na powierzchni cząstek ZnO, co jest

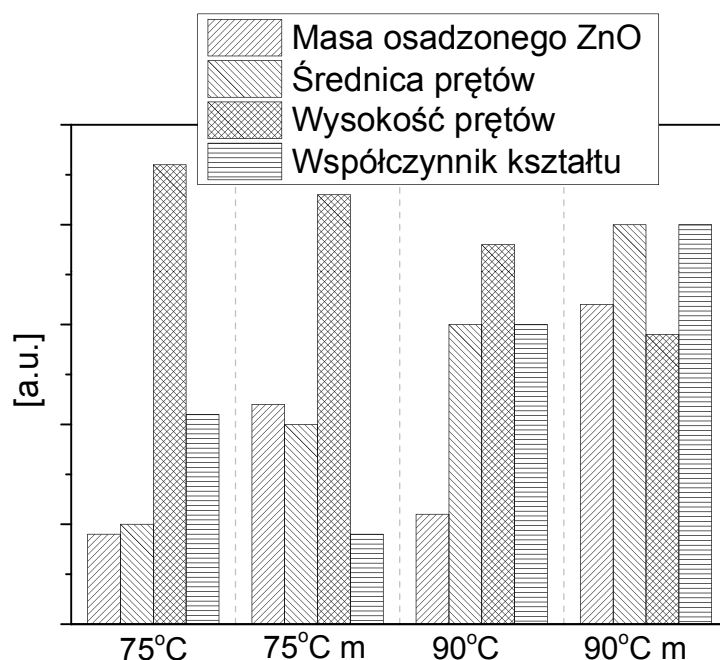
związane z właściwościami fotokatalitycznymi tlenku cynku [82, 224]. Mechanizm aktywności fotokatalitycznej tlenku cynku jest analogiczny do wcześniej opisanego mechanizmu procesu fotokatalitycznego, zachodzącego na powierzchni dwutlenku tytanu (podrozdział 6.3). W wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego o energii równej lub większej szerokości przerwy energetycznej materiału powstają aktywne formy tlenu ( $\cdot O_2^-$ ), będące silnymi reduktorami, a także rodniki wodorotlenowe ( $\cdot OH$ ), będące silnymi utleniaczami. Cząstki te zdolne są do rozkładu różnego rodzaju związków organicznych, z których są zbudowane mikroorganizmy oraz biologiczne lub organiczne zanieczyszczenia (rys. 7.13) [120, 259].



Rys. 7.13. Schemat procesu fotokatalitycznego zachodzącego na prętach ZnO

Ken Hirot z współpracownikami [82] stwierdził na podstawie badań chemoluminescencji (CL), że w roztworach zawierających tlenek cynku powstają trzy rodzaje reaktywnych cząsteczek tlenu (ROS), których reaktywność zmniejsza się zgodnie z następującym szeregiem  $\cdot O_2^- > H_2O_2 > \cdot OH$ . Te reaktywne cząstki ROS są obecne na powierzchni tlenku cynku zarówno w ciemności, jak i w obecności promieniowania elektromagnetycznego [82, 120]. Stężenie tych bardzo reaktywnych postaci tlenu zależy od wielkości powierzchni właściwej materiału aktywnego. Dlatego też w wypadku nanomateriałów jest ono większe niż w wypadku materiałów objętościowych [118, 139].

Masa mikrostruktur tlenku cynku, wyrosłych na powierzchni tkanin, jak również ich średnica i wysokość, a tym samym współczynnik kształtu, zależały od temperatury procesu wzrostu prętów (rys. 7.14).



Rys. 7.14. Masy, średnice, wysokości i współczynniki kształtu struktur ZnO osadzonych na powierzchni tkanin polipropylenowych (poddanych i niepoddanych działaniu plazmy) w temperaturze osadzania 75°C i 90°C

Uwzględniając współczynnik kształtu można stwierdzić, że ilość generowanych bardzo reaktywnych postaci tlenu zmniejsza się następująco: 90 m > 90 > 75 > 75 m. Zatem na podstawie doniesień literaturowych oraz analizy wyników można stwierdzić, że dominującym mechanizmem toksyczności w stosunku do *E. coli* jest powstawanie reaktywnych form tlenu na powierzchni cząstek ZnO. Wyniki te są zgodne z danymi literaturowymi, w których stwierdzono, że wpływ wymiaru cząstek ZnO na toksyczność bakterii jest większy w przypadku *Escherichia coli* niż *Staphylococcus aureus* [250]. Jednakże ten mechanizm nie tłumaczy toksyczności struktur ZnO w stosunku do bakterii *S. aureus*. Tak duże rozbieżności między wynikami uzyskanymi dla bakterii gram dodatnich i gram ujemnych mogą być związane z różnicami mobilności mikroorganizmów, budową ich ściany komórkowej oraz z odmienną wielkością i kształtem [238]. Zatem jeszcze inne czynniki (lub czynnik) powinny wpływać na toksyczność struktur ZnO w stosunku do bakterii *S. aureus*.

Porównując parametry strukturalne tkanin pokrytych strukturami ZnO z ich aktywnością antybakteryjną, należy zauważyć, że w wypadku bakterii gram dodatnich nie jest istotna ani ilość tlenku cynku na powierzchni tkaniny, ani ich średnica czy współczynnik kształtu. Istotna jest tylko odległość pomiędzy powstałymi prętami ZnO

(rys. 7.14, rys. 7.11). Ten wniosek jest zgodny z doniesieniami literaturowymi, w których stwierdzono, że im większe jest pole kontaktu bakterii z powierzchnią ZnO, tym większa jest jego aktywność biologiczna [216].

Ponieważ *S. aureus* jest kulistą bakterią, pozbawioną organelli ruchowych o średnicy około 1  $\mu\text{m}$ , dlatego należy uznać, że mikroorganizmy te mają największy kontakt nie z prętami o największej powierzchni właściwej (90 m), ale z prętami, które nie tworzą zwartych struktur (rys. 7.3, 7.5, 7.6).

Analizowano również wpływ ułożenia prętów ZnO względem powierzchni włókna, a więc wpływ orientacji krystalograficznej płaszczyzn na ich aktywność biologiczną. W tym wypadku potwierdzono doniesienia literaturowe, że toksyczność nie zależy od orientacji krystalograficznej prętów, ale wyłącznie od wielkości ich powierzchni właściwej [176].

#### 7.4. Podsumowanie

Wytwarzanie tkanin o dobrych właściwościach antybakteryjnych, modyfikowanych powierzchniowo tlenkiem cynku, wymaga nie tylko opracowania technologii wzrostu struktur tlenku cynku na powierzchni różnych tkanin, lecz także wymaga wyjaśnienia:

- wpływu przygotowania podłoża włóknistego na kinetykę wzrostu struktur ZnO (podrozdział 7.2),
- mechanizmu wzrostu jednowymiarowych struktur (podrozdział 7.2),
- oddziaływania struktur jednowymiarowych ZnO na mikroorganizmy (podrozdział 7.3).

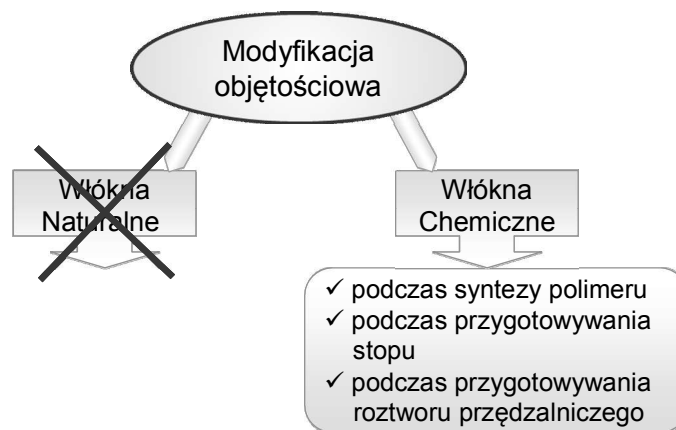
Struktury tlenku cynku rosną intensywniej na powierzchni tkanin poddanych wstępnej obróbce plazmą niskotemperaturową. Struktura krystaliczna prętów tlenku cynku powstałych na powierzchni tkanin była typu wurcytu i nie zależała od rodzaju podłoża – tkaniny. Aktywność biologiczna tkanin pokrytych jednowymiarowymi strukturami ZnO zależała natomiast od wielkości prętów, ich morfologii i gęstości ułożenia. Te trzy parametry zależą od rodzaju podłoża włóknistego i sposobu jego wstępnego przygotowania. Bakterie gram ujemne szybciej giną w obecności prętów o większym współczynniku kształtu z powodu większej efektywności procesu fotokatalitycznego zachodzącego na ich powierzchni. Wyniki toksycznego działania prętów ZnO

w kierunku bakterii gram dodatnich znacznie odbiegają od wyników uzyskanych dla bakterii *E. coli*. Jest to wynikiem różnic w kształcie obu mikroorganizmów i w budowie ich błony komórkowej. Najwyższą aktywność antybakteryjną w stosunku do bakterii *S. aureus* wykazywały tkaniny, na powierzchni których koncentracja prętów tlenku cynku była mała.

## 8. MODYFIKACJA W OBJĘTOŚCI WŁÓKIEN

Modyfikacja w objętości włókien jest trudnym zagadnieniem ze względu na proces formowania włókien oraz ich specyficzne właściwości fizykochemiczne (rozdz. 2). Tego rodzaju modyfikacji można poddać tylko włókna chemiczne na trzech etapach ich wytwarzania:

- syntezy polimeru włóknotwórczego [228],
- przygotowywania stopu polimeru [169, 198],
- przygotowywania roztworu przędzalniczego [208] (rys. 8.1).



Rys. 8.1. Rodzaj włókien a ich modyfikacja objętościowa

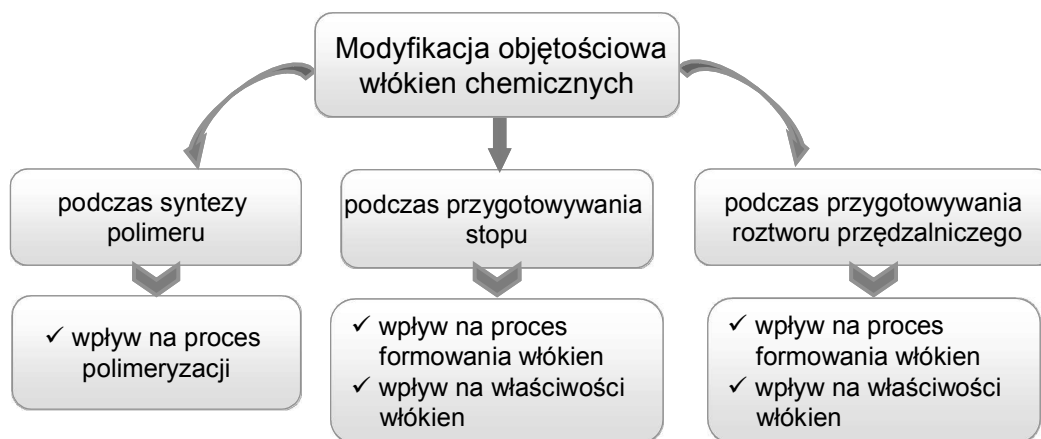
Ważnym kierunkiem badań modyfikacji polimerów włóknotwórczych podczas polimeryzacji jest otrzymywanie produktów polimerowych z surowców zarówno syntetycznych, jak i naturalnych. Opracowane na przykład kopoliestry alifatyczno-aromatyczne, ulegające biodegradacji, są syntetycznymi polimerami zawierającymi w swojej strukturze więcej łańcuchów alifatycznych. Prowadzone są również liczne badania celem zastąpienia części ropopochodnych surowców stosowanych do syntezy poliestrów przez surowce pochodzenia roślinnego. Badania takie dotyczą również polimerów przeznaczonych na wyroby włókniste [227]. Podczas syntezy polimeru nie wprowadza się jednak domieszek funkcjonalnych, ponieważ zaburzają one lub wręcz uniemożliwiają proces polimeryzacji.

Domieszki można jednak wprowadzać do polimeru włóknotwórczego na etapie przygotowania stopu lub roztworu przędzalniczego. Wprowadzając domieszki na tych etapach formowania włókien, należy brać pod uwagę wpływ domieszek na:

- właściwości reologiczne roztworu przędzalniczego,



- proces formowania włókien zarówno podczas formowania ze stopu, jak i z roztworu,
- właściwości fizykochemiczne, a w szczególności mechaniczne włókien (rys. 8.2).



Rys. 8.2. Wpływ domieszkowania objętościowego na procesy istotne podczas formowania włókien chemicznych

Modyfikatorami (domieszkami) stosowanymi podczas formowania włókien ze stopu mogą być cząstki związków nieorganicznych lub związki organiczne. Przy stosowaniu jako domieszki związków nieorganicznych, czy też nanorurek węglowych, pojawia się problem związany z równomierną dyspersją cząstek/nanocząstek na powierzchni polimeru, a także w objętości stopionego polimeru [169, 198]. Aby ułatwić proces dyspersji cząstek, podczas tego procesu stosuje się często różne związki powierzchniowo czynne.

Podczas formowania włókien ze stopu stosuje się również jako modyfikatory związki małowcząsteczkowe lub oligomery (żywice węglowodorowe), które przyłącza się do makrocząsteczek polimerów włóknotwórczych. Ten rodzaj modyfikacji objętościowej włókien jest bezodpadowy i zazwyczaj prowadzi się go właśnie w stopie. Obecność reaktywnych ugrupowań w cząsteczkach modyfikatorów korzystnie wpływa na ich oddziaływania ze składnikami kompozycji polimerowych, modyfikując ich morfologię i stabilizując strukturę [257, 258].

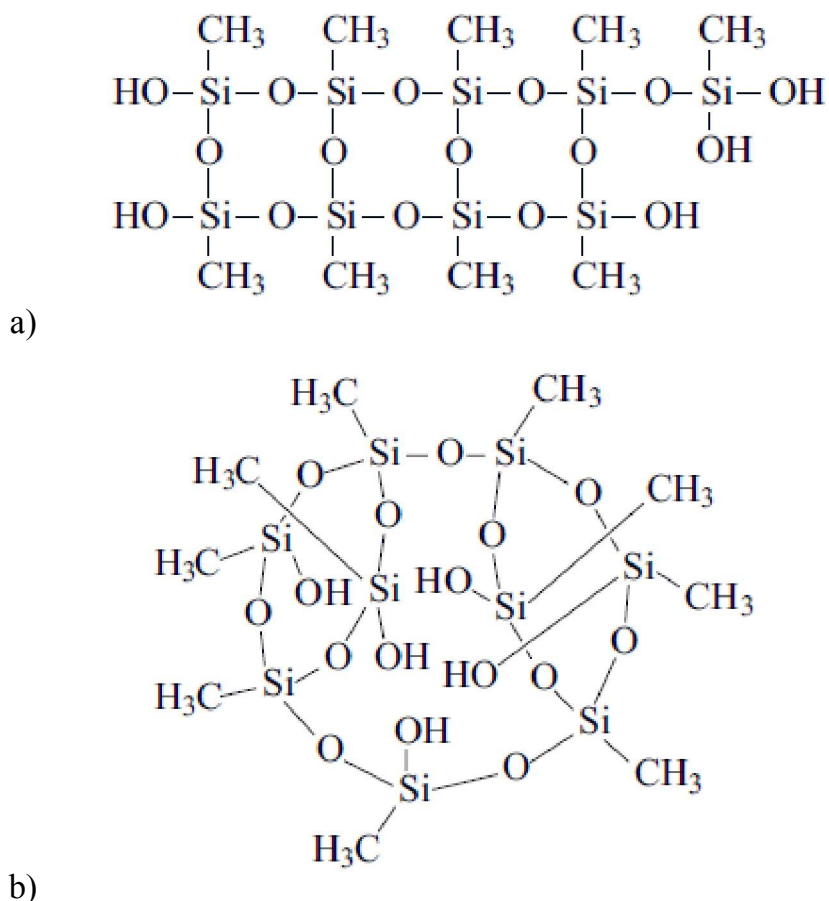
Modyfikację objętościową polimeru włóknotwórczego podczas przygotowywania roztworu przędzalniczego można wykonać, stosując następujące modyfikatory:

- aktywne związki organiczne niezaburzające procesu formowania włókien i ich właściwości mechanicznych,
- suche proszki nieorganiczne,
- jak również syntezując domieszki *in situ* w roztworze przedziałniczym.

Ten rodzaj modyfikacji z zastosowaniem wymienionych modyfikatorów przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

### 8.1. Włókna domieszkowane związkami organicznymi

Interesującymi domieszkami, stosowanymi w modyfikacji objętościowej polimerów, są wielościenne oligomeryczne silseskwioksany (POSS). Substancje te znacznie różnią się strukturą (rys. 8.3) [145].



Rys. 8.3. Polisilseskwioxany o strukturze: a) drabinkowej, b) w postaci w pełni nieskondensowanej klatki

Średnica cząsteczki POSSu wynosi od 1 do 3 nm i może być traktowana jako najmniejsza cząstka krzemionki [85]. Ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową i obecność reaktywnych grup, POSS skutecznie oddziałuje z matrycą

polimerową i wówczas tworzą się hybrydowe połączenia nieorganiczno-organiczne w osnowie polimerowej. W wyniku zachodzi zmiana takich właściwości, jak stabilność termiczna, temperatura zeszklenia, odporność na utlenianie, wytrzymałość mechaniczna, palność, lepkość stopionego polimeru itp. Zatem domieszkowanie polimerów polisilsekwioksanami umożliwia projektowanie materiału hybrydowego o pożądanych właściwościach już na poziomie molekularnym. Zmiana tych właściwości jest wynikiem m.in. mniejszej ruchliwości segmentów makrocząsteczek, spowodowanej powstawaniem hybrydowych połączeń nieorganiczno-organicznych [145].

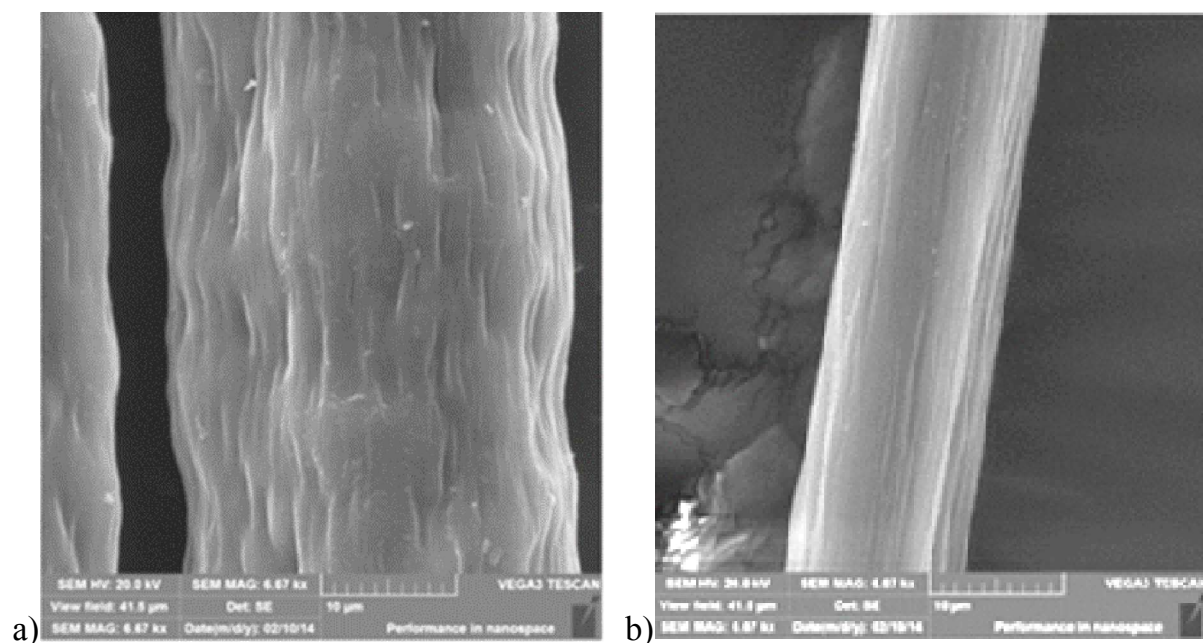
Cząsteczki POOSu wpływają korzystnie na wyżej wymienione właściwości typowe dla materiałów polimerowych, nie tylko występujących w postaci włókien. Przez nadanie funkcjonalności włóknom rozumie się nadanie im nowych nietypowych cech w wyniku modyfikacji w objętości włókna. Dlatego też interesujące jest stosowanie jako domieszek różnych substancji chemicznych, dzięki którym materiały włókniste charakteryzować się będą nowymi cechami dodanymi. Na przykład będą antybakteryjne, pod wpływem promieniowania UV będzie się zmieniać ich barwa, będą dobrze tłumić promieniowanie PEM czy IR, czy też będą miały wysoką przewodność elektryczną. Domieszki takie zazwyczaj określa się jako aktywne i właśnie one powodują, że włókna mają nowe, nietypowe dla nich właściwości. Pożądane jest, aby istniała możliwość wprowadzania domieszek do roztworu przedzalniczego, przy czym nie powinny one negatywnie wpływać na proces formowania włókien, jak również na ich typowe właściwości fizykochemiczne.

W celu otrzymania włókien absorbujących promieniowanie UV aktywnymi domieszkami modyfikującymi mogą być specyficzne związki organiczne. Związki te często są bardzo wrażliwe na podwyższoną temperaturę i dlatego proces formowania włókien należy prowadzić w warunkach niepowodujących rozkładu tych związków. Między innymi włókna poliakrylonitrylowe (PAN), absorbujące promieniowanie UV, zawierają następujące związki organiczne:

- chlorek 2,3,5-tripenylnitrazoliny – 2,3,5-triphenylnitrazolium chloride (TTC),
- 4,4',4''-tri-di- $\beta$ -hydroxyetyloaminotripenyloacetonitryl  
– 4,4',4''-tri-di- $\beta$ -hydroxyethyloaminotriphenyloacetonitrile (HHEVC),

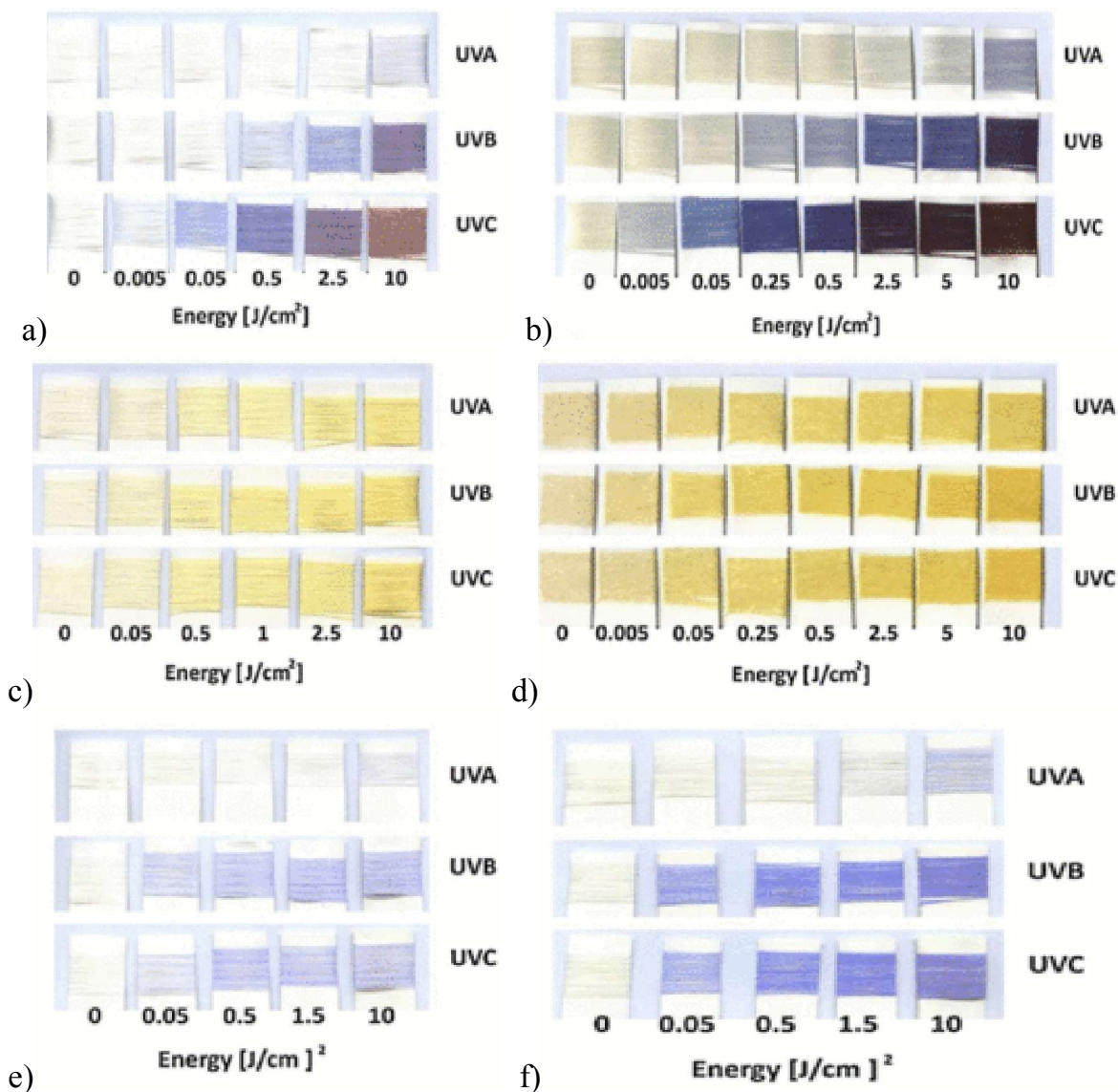
- kwas 10,12-pentakosadionik – 10,12-pentacosadiyonic acid (PENTA) [124].

Włókna PAN domieszkowane tymi związkami można formować metodą na mokro z roztworu. Należy jednak dostosować warunki formowania włókien, aby nie spowodować rozkładu tych aktywnych związków. Na przykład w trakcie formowania włókna nie były poddawane rozciągowi w przegrzanej parze o temperaturze 135÷140°C, co powodowało, że były grube (masa liniowa wynosiła ok. 130 tex), miały nieprzyjemny chwyt i były pozbawione połysku. Przeprowadzono również próbę ich prawidłowego rozciągnięcia i wówczas otrzymano włókna błyszczące, mające przyjemny chwyt i znacznie cieńsze (masa liniowa wynosi ok. 35 tex) (rys. 8.4).



Rys. 8.4. Morfologia włókien poliakrylonitrylowych domieszkowanych TTC:  
a) nierozciągniętych, b) rozciągniętych w parze wodnej [124]

Włókna PAN domieszkowane wyżej wymienionymi związkami zarówno nierozciągnięte, jak i poddane standardowemu procesowi rozciągania, są bardzo aktywne optycznie. Ich barwa zdecydowanie zmienia się pod wpływem promieniowania z zakresu ultrafioletu (rys. 8.5).



Rys. 8.5. Fotografie włókien PAN domieszkowanych po poddaniu ich działaniu promieniowania UV z różnego zakresu: a) PENTA poddanych rozciągowi w przegrzanej parze wodnej, b) PENTA nie rozciąganych, c) TTC poddanych rozciągowi w przegrzanej parze wodnej, d) TTC nierozciąganych, e) HHEVC poddanych rozciągnięciu w przegrzanej parze wodnej, f) HHEVC nierozciąganych [124]

Wysoka czułość modyfikowanych objętościowo włókien PAN umożliwia wykrywanie promieniowania UV o niskiej intensywności. Z tego powodu włókna te mogą stanowić wyjściowy materiał do tworzenia skomplikowanych struktur sensorowych, umożliwiających pomiary intensywności lub dawki pochłoniętego promieniowania UV. Mogą one znaleźć zastosowanie m.in. w dozymetrach dawki promieniowania jonizującego.

## 8.2. Włókna domieszkowane suchymi cząstkami nieorganicznymi

Włókna domieszkowane objętościowo cząstkami nieorganicznymi są materiałami kompozytowymi, których właściwości zależą od:

- właściwości osnowy, czyli właściwości polimeru włóknotwórczego tworzącego fazę ciągłą otaczającą fazę rozproszoną (nieciągłą),
- właściwości fazy rozproszonej (wypełniacza), stanowiącej wypełnienie (domieszkę) fazy ciągłej (osnowy),
- jakości połączenia osnowy z cząstkami fazy rozproszonej.

Łańcuchy polimerów włóknotwórczych mają różną budowę i zawierają różne grupy funkcyjne. W kompozytach polimerowych budowa łańcucha oraz rodzaj podstawników decydują o rodzaju i sile oddziaływań nie tylko międzycząsteczkowych, lecz także o jakości połączenia makromolekuł z cząstkami fazy rozproszonej.

Faza rozproszona, stanowiąca domieszkę objętościową polimeru włóknotwórczego, wpływa nie tylko na wytrzymałość mechaniczną włókna, ale także w istotny sposób na jego właściwości funkcjonalne, takie jak:

- przewodnictwo elektryczne,
- pochłanianie promieniowania z zakresu UV,
- zdolność do gromadzenia ładunku elektrostatycznego,
- aktywność antybakteryjną itp.

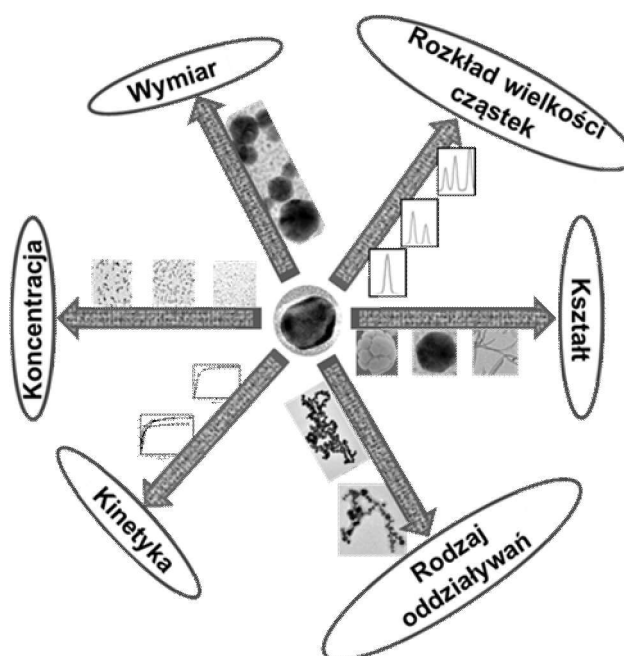
Wszystkie te właściwości zależą jednak nie tylko od właściwości fizykochemicznych obu faz i jakości ich połączenia, ale również od:

- względnej zawartości obu faz,
- kształtu cząstek fazy rozproszonej,
- rozmiaru cząstek,
- stopnia dyspersji cząstek fazy rozproszonej,
- sposobu rozmieszczenia cząstek fazy rozproszonej (funkcjonalnej) w osnowie.

Właściwości materiałów kompozytowych zależą więc przede wszystkim od właściwości cząstek fazy rozproszonej. W wypadku włókien wskazane jest stosowanie nanocząstek, ponieważ średnica włókien jest mniejsza niż 70  $\mu\text{m}$ .

Właściwości fizykochemiczne nanocząstek zależą nie tylko od rodzaju substancji, z której są zbudowane, ale również od:

- kinetyki ich powstawania,
- wymiaru nanocząstek,
- rozkładu wielkości nanocząstek,
- kształtu nanocząstek,
- koncentracji nanocząstek,
- rodzaju i siły oddziaływania pomiędzy nanocząstkami (rys. 8.6).



Rys. 8.6. Czynniki determinujące właściwości nanocząstek

Ich potencjał chemiczny zależy od wymiaru, gęstości oraz energii powierzchniowej nanocząstek (8.2.1):

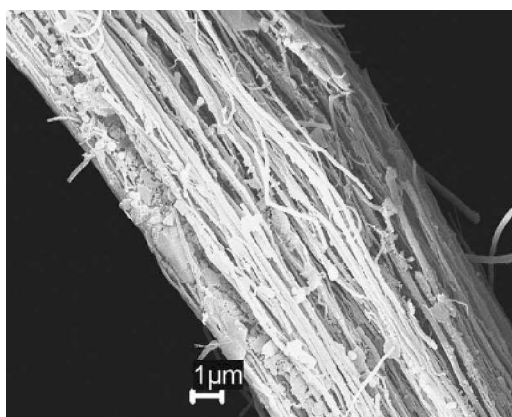
$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{2\gamma}{\rho \cdot r} \quad (8.2.1)$$

$r$  – promień nanocząstki,  $\mu$  – potencjał chemiczny,  $\gamma$  – powierzchniowa energia swobodna,  $\rho$  – gęstość.

Ze względu na to, że nanocząstki charakteryzują się bardzo dużym stosunkiem powierzchni do objętości, dlatego wartość ich energii powierzchniowej jest duża. Z jednej strony jest to czynnik ułatwiający oddziaływanie z materiałem osnowy, a z drugiej natomiast jest przyczyną ich łatwej aglomeracji.

Modyfikacja objętościowa włókien na etapie przygotowania roztworu przedzalniczego jest procesem trudnym, niezależnie od postaci stosowanego modyfikatora czy to w postaci suchych proszków o wymiarach nanometrowych, czy też proszków o wymiarach mikrometrowych. W pierwszym rzędzie wymaga się bardzo dokładnej dyspersji cząstek w roztworze polimeru, co sprawia ogromne trudności, ponieważ roztwór polimeru włóknotwórczego ma dużą lepkość, a cząstki charakteryzują się dużą podatnością na aglomerację, silnie wzrastającą ze zmniejszaniem się wymiaru cząstki. Świadczą o tym prace na temat trudności uzyskania dobrej dyspersji podczas domieszkowania objętościowego włókien polimerowych nanorurkami węglowymi (CNT).

Odkrycie CNT spowodowało intensywny rozwój badań nad domieszkowaniem objętościowym włókien nanorurkami węglowymi jedno- lub wielościennymi [9, 214]. Zakładano, że unikatowe właściwości nanorurek węglowych umożliwią otrzymanie włókien również o unikatowych właściwościach nie tylko elektrycznych, ale przede wszystkim mechanicznych. Niestety, otrzymane włókna nie charakteryzowały się zadowalającymi parametrami mechanicznymi ze względu na problemy związane z dyspersją nanorurek w roztworze polimerowym [192]. Badania mikrostruktury tych włókien za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, że struktura tych włókien nie jest zwarta, a ich wytrzymałość mechaniczna słaba (rys. 8.7).



Rys. 8.7. Mikrostruktura włókna celulozowego zawierającego 7% wag. MWCNT [192]

Mimo że włókna zawierały wielościenne nanorurki węglowe, to próg perkolacji osiągnięto dopiero przy 7% wag. nanorurek, co świadczy o słabej dyspersji nanorurek we włóknie [192]. Ponadto stwierdzono, że zarówno próg perkolacji, jak i maksymalna



konduktywność elektryczna domieszkowanych objętościowo włókien zależą w dużym stopniu od rodzaju polimeru oraz od metody dyspersji nanorurek węglowych, natomiast w małym stopniu od rodzaju i metody otrzymywania nanorurek węglowych [9].

Opisane wyżej przykłady modyfikacji objętościowej włókien za pomocą CNT nie stanowią przedmiotu badań naukowych i prac rozwojowych, ukierunkowanych na ich zastosowanie w przemyśle. Jednocześnie coraz więcej uwagi poświęca się problemowi negatywnego wpływu suchych nanocząstek, uwalnianych do otoczenia podczas procesu ich produkcji oraz negatywnemu wpływowi tych nanocząstek na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. Badania dowodzą, że wielkość cząstek, ich kształt, ładunek, powierzchnia właściwa, właściwości chemiczne, rozpuszczalność w cieczach, zdolność utleniania i stan skupienia mogą wpływać na ich toksyczność. Ostatnie badania toksykologiczne wskazują, że nanocząstki uwalniane w procesach technologicznych mogą być niebezpieczne dla ludzi [15]. Z tego powodu konieczne jest stworzenie skutecznego systemu ochrony przed tymi zagrożeniami przez opracowanie regulacji prawnych, rozwiązań organizacyjnych, a także konkretnych technicznych środków ochrony. Szczególnie ważne jest, aby nowe rozwiązania minimalizowały zagrożenia związane z penetracją nanocząstek do organizmu człowieka przez układ oddechowy.

### 8.3. Domieszkowanie *in situ* poliakrylonitrylu

Otrzymanie materiału kompozytowego (kompozytowych włókien polimerowych) o pożądanym właściwościach wymaga zastosowania cząstek:

- o jak najmniejszym wymiarze,
- w przybliżeniu o jednorodnym rozkładzie,
- równomiernie rozłożonych we włóknie.

Jednakże, jak już wspomniano, istnieją poważne problemy z dyspersją suchych nano- lub mikrocząstek w roztworach polimerów włóknotwórczych. Konieczne zatem było rozwiązanie tego zagadnienia, ponieważ od stopnia dyspersji cząstek funkcjonalnych bardzo silnie zależą właściwości innowacyjnych materiałów [9]. Skutecznym rozwiązaniem okazał się nowatorski sposób syntezy nanocząstek *in situ* w roztworze przewodzącym. W ten sposób syntezowano nanocząstki różnych substancji, takich jak:

- srebro,
- złoto,
- dwutlenek tytanu,
- tlenek cynku itp.

bezpośrednio w roztworze przedzalniczym. Roztwór ten zawierał poliakrylonitryl rozpuszczony w dimetyloformamidzie (DMF).

Właściwości nanocząstek w istotny sposób zależą od warunków prowadzenia procesu syntezy. Do najważniejszych, oprócz temperatury, należy rodzaj:

- stosowanego rozpuszczalnika,
- prekursora,
- reduktora lub czynnika strącającego,
- czynnika stabilizującego

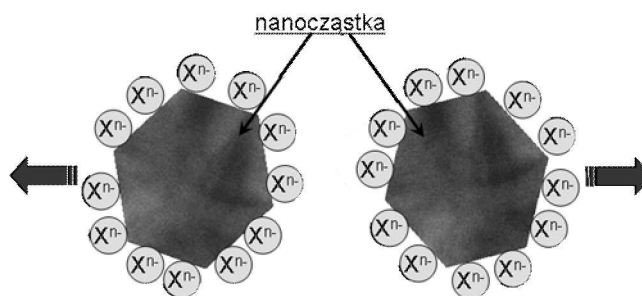
oraz kolejność dodawania poszczególnych substratów.

Najczęściej syntezę nanocząstek prowadzi się w roztworach wodnych, których właściwości są już dobrze poznane. W procesie formowania włókien poliakrylonitrylowych jako rozpuszczalnik stosuje się dimetyloformamid. Jednakże niezależnie od stosowanego rozpuszczalnika, w wyniku reakcji powstaje roztwór koloidalny nanocząstek. Podstawową jego cechą jest dążenie do osiągnięcia stanu minimum termodynamicznego w wyniku aglomeracji nanocząstek. Proces ten zazwyczaj powoduje prawie całkowitą utratę właściwości charakterystycznych dla nanomateriałów. Z tego powodu, niezależnie od sposobu syntezy i rodzaju rozpuszczalnika, należy stosować czynniki stabilizujące, które zapewniają bardzo wysoką dyspersję nanocząstek i wpływają na ich wymiar i kształt [193].

Powszechnie wyróżnia się dwie podstawowe metody stabilizacji koloidów metali i innych związków nieorganicznych:

- elektrostatyczną,
- steryczną [175].

Elektrostatyczna stabilizacja nanocząstek polega na adsorpcji substancji jonowych na powierzchni nanocząstek. W wyniku tego procesu między nanocząstkami pojawiają się odpychające oddziaływania kulombowskie, zapobiegające aglomeracji (rys. 8.8).

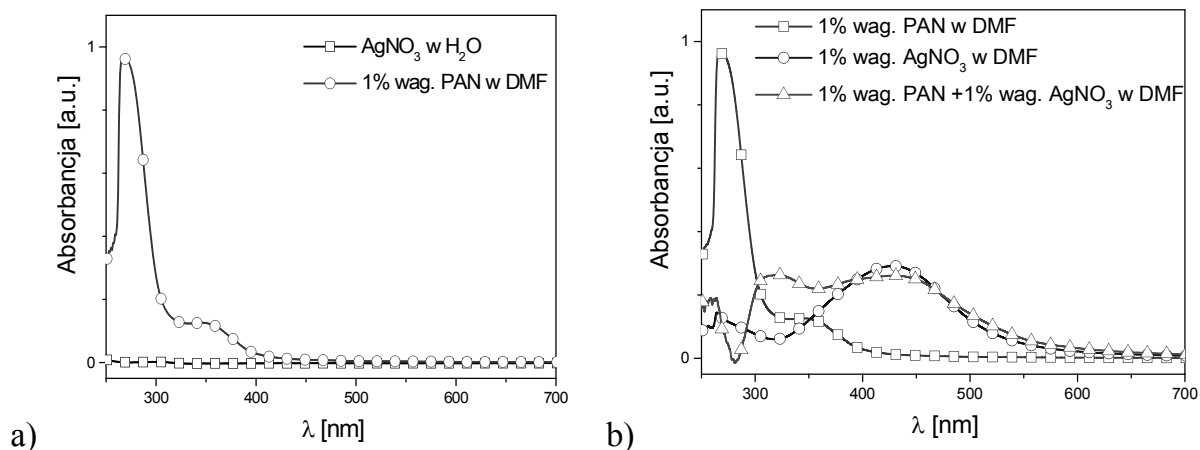


Rys. 8.8. Schemat mechanizmu stabilizacji elektrostatycznej nanocząstek w wyniku adsorpcji jonów na ich powierzchni

Sterywna metoda stabilizacji nanocząstek polega natomiast na powstawaniu przestrzennej bariery między nanocząstkami. Powstaje ona w wyniku adsorpcji wysokocząsteczkowych związków, takich jak polimery lub surfaktanty na powierzchni nanocząstek [175]. Substancje tworzące barierę przestrzenną uniemożliwiają proces łączenia się nanocząstek w większe skupiska (rys. 4.3) [76].

### 8.3.1. Synteza *in situ* nanocząstek srebra w roztworze przedzalniczym PAN

W nowatorskiej bezpośredniej syntezie *in situ* nanocząstek srebra prekursor jonów srebra (bezwodny azotan srebra) dodaje się do roztworu przedzalniczego, czyli roztworu poliakrylonitrylu rozpuszczonego w DMF [106]. Szybkość powstawania nanocząstek w masie przedzalniczej kontroluje się metodą spektroskopii UV-Vis. Wodny roztwór azotanu srebra jest bezbarwny i nie wykazuje żadnej absorpcji, dlatego na widmie tego roztworu nie widać żadnych charakterystycznych pików (rys. 8.9a). Pik charakterystyczny dla wiązania  $C\equiv N$ , obecnego w poliakrylonitrylu, widoczny jest na widmie roztworu poliakrylonitrylu rozpuszczonego w dimetyloformamidzie – pik przy długości fali 290 nm (rys. 8.9b). Na widmie roztworu azotanu srebra w dimetyloformamidzie wyraźnie widoczny jest natomiast pik przy długości fali 430 nm (rys. 8.9b). Niewielki pik występujący przy około 320 nm (rys. 8.9b) zanika podczas syntezy. Prawdopodobnie jego obecność jest spowodowana obecnością allilosulfonianu sodu (jednego z trzech składników polimeru włóknotwórczego), który tworzy kompleks z jonami srebra [68, 235].

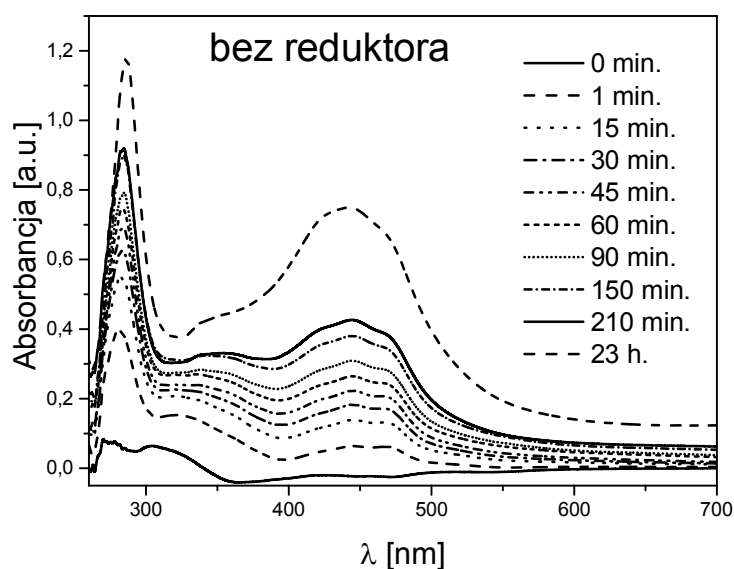


Rys. 8.9. Widma absorpcji roztworów o różnym składzie w funkcji długości fali [113]

W czystym roztworze DMF, już podczas rozpuszczania azotanu srebra, jony  $\text{Ag}^+$  ulegają redukcji i powstają nanocząstki srebra w temperaturze pokojowej (8.3.1) [38, 130, 134]:



Reakcja ta zachodzi powoli, dlatego w roztworze DMF obecne są zarówno jony srebra, jak i metaliczne srebro, a wzrost charakterystycznego pików występującego przy długości fali 430 nm jest obserwowany nawet w czasie 23 godzin (rys. 8.10). Ponieważ jony srebra tworzą z grupami CN poliakrylonitrylu PAN kompleksy koordynacyjne, pik charakterystyczny dla wiązania CN (290 nm) znika bezpośrednio po dodaniu azotanu srebra (rys. 8.9b, rys. 8.10).



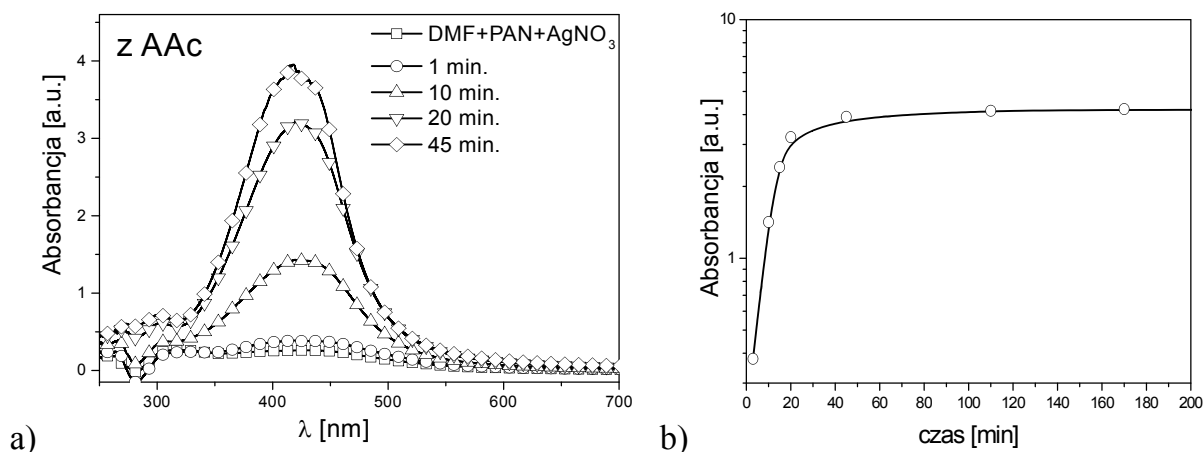
Rys. 8.10. Zmiany absorbancji w czasie podczas redukcji srebra w czystym dimetyloformamidzie

Reakcję redukcji srebra można przyspieszyć, dodając kwas askorbinowy (AAc) rozpuszczony w DMF, do roztworu przedzalnicy zawierającego azotan srebra. Redukcja jonów srebra za pomocą kwasu askorbinowego zachodzi zgodnie z reakcją (8.3.2) [38]:



Bezpośrednio po dodaniu reduktora (AAc) obserwuje się intensywną zmianę barwy roztworu i pojawia się pik absorpcji, charakterystyczny dla nanocząstek srebra (rys. 8.11a). Jest to zgodne z prawem Lamberta-Beera, które mówi, że absorbancja jest wprost proporcjonalna do koncentracji nanocząstek i grubości warstwy roztworu, przez którą przechodzi promieniowanie. Zatem zmiany absorpcji w czasie (rys. 8.11a) świadczą o wzroście koncentracji nanocząstek srebra. Wobec tego, że szerokość połówkowa piku charakterystycznego nie wzrasta podczas redukcji, to średni wymiar powstających nanocząstek srebra jest stały (zgodnie z teorią Mie) (rys. 8.11a) [174].

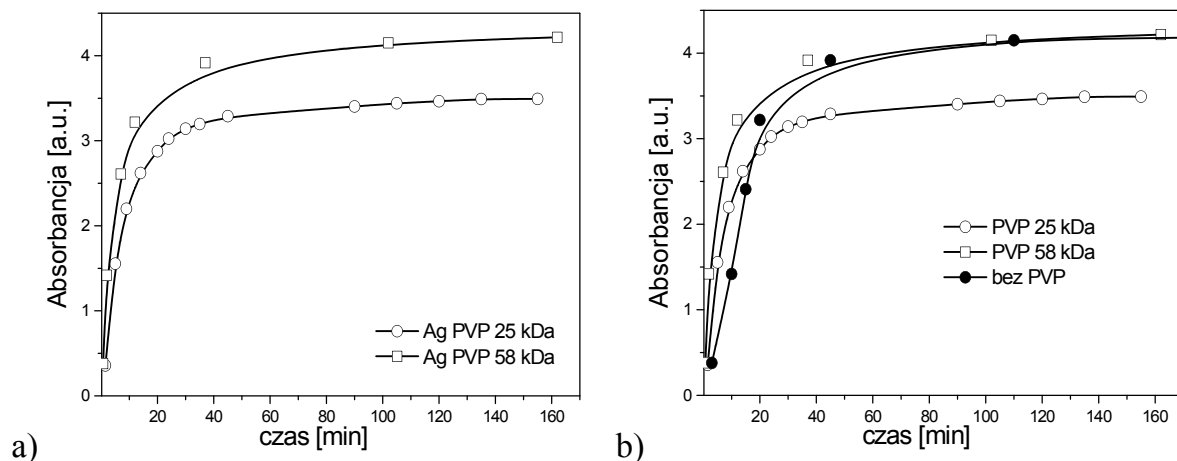
Na podstawie zmiany wysokości piku charakterystycznego w czasie stwierdzono, że proces redukcji srebra za pomocą kwasu askorbinowego trwa około 45 min (rys. 8.11).



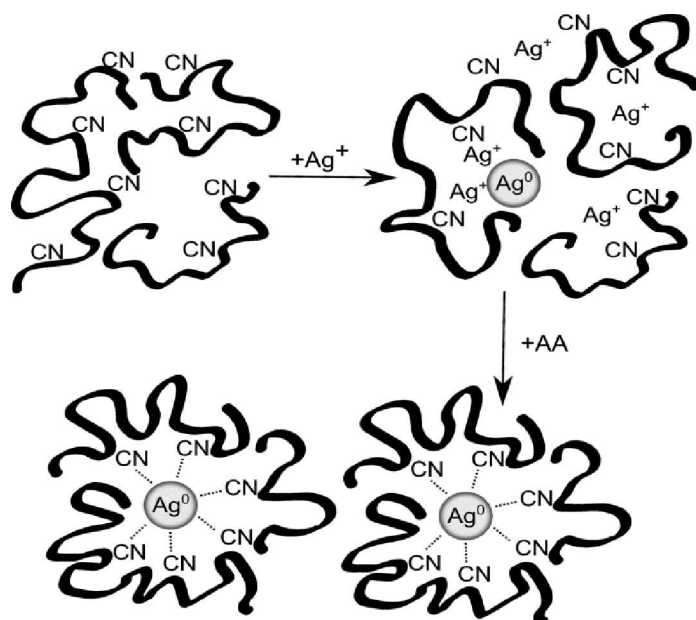
Rys. 8.11. Zmiana absorpcji roztworów przedzalnicy w funkcji czasu podczas redukcji srebra [113]

W związku z tym, że stabilność roztworów koloidalnych nanocząstek zależy od rodzaju stabilizatora, dlatego badano również kinetykę powstawania *in situ* nanocząstek srebra w roztworze przedzalnicy PAN, stosując jako stabilizator polywinylopirolidon PVP o dwóch różnych średnich masach cząsteczkowych 25 i 58 kDa (rys. 8.11a). Nie zauważono wyraźnego wpływu tego stabilizatora na

szybkość powstawania nanocząstek. Zarówno w roztworze przedzalniczym zawierającym ten stabilizator, jak i niezawierającym, czas trwania procesu redukcji wynosił około 45 min (rys. 8.12b). Zatem w wypadku syntezy *in situ* nanocząstek srebra w roztworze przedzalniczym poliakrylonitrylu stabilizatorem równie efektywnym jak PVP jest PAN.



Rys. 8.12. Zmiany absorbancji pików charakterystycznych podczas powstawania nanocząstek srebra w roztworze przedzalniczym: a) w obecności PVP o różnej średniej masie cząsteczkowej, b) w porównaniu do syntezy prowadzonej bez stabilizatora

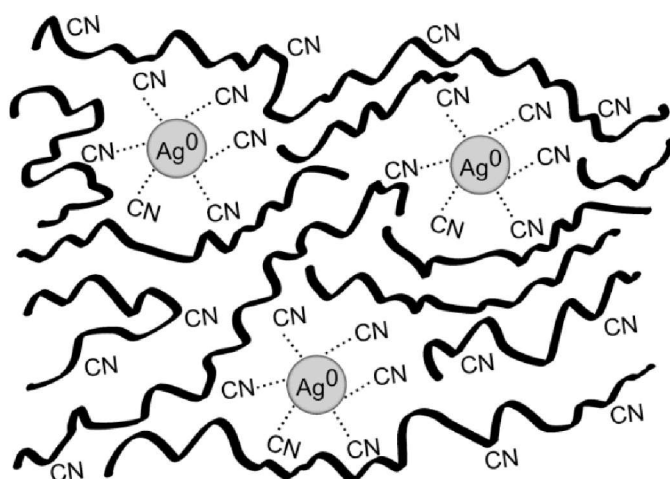


Rys. 8.13. Schemat mechanizmu powstawania i stabilizacji nanocząstek srebra w micelach polimerowych PAN [113]

Stosunkowo długi czas (45 min) całkowitej redukcji jonów srebra jest spowodowany koniecznością rozpadu wcześniej powstałego kompleksu koordynacyjnego Ag-CN (rys. 8.13). O powolnym rozpadzie tego kompleksu świadczy stopniowy zanik

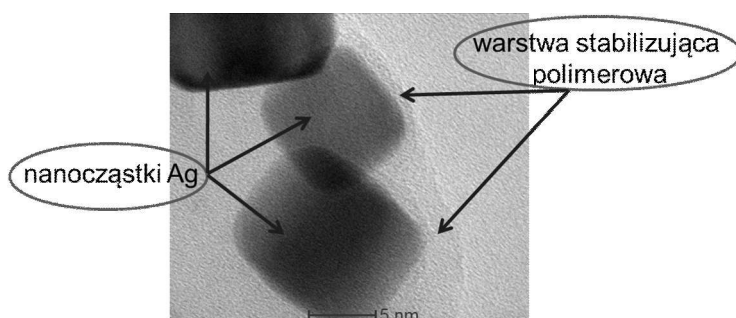
ujemnego piku występującego przy 290 nm, którego wartość bezwzględna zmniejsza się w miarę wzrostu piku przy 420 nm, charakterystycznego dla nanocząstek srebra (rys. 8.11a). Czas ten nie zależy od rodzaju zastosowanego stabilizatora, który szybko ulega adsorpcji na powierzchni nanocząstek (rys. 8.13).

W obecności poliakrylonitrylu jako stabilizatora (bez udziału PVP jako stabilizatora) występują również oddziaływania Van der Waalsa metal-polimer, będące wynikiem obecności polarnych grup nitylowych w PAN (rys. 8.14) [113]. Dzięki tym oddziaływaniom, stabilizacja steryczna nanocząstek za pomocą PAN jest skuteczna i nie wymaga stosowania dodatkowych substancji stabilizujących. Otrzymany roztwór przewodniczy jest stabilny i nie obserwuje się sedymentacji nanocząstek, nawet po upływie 120 h.

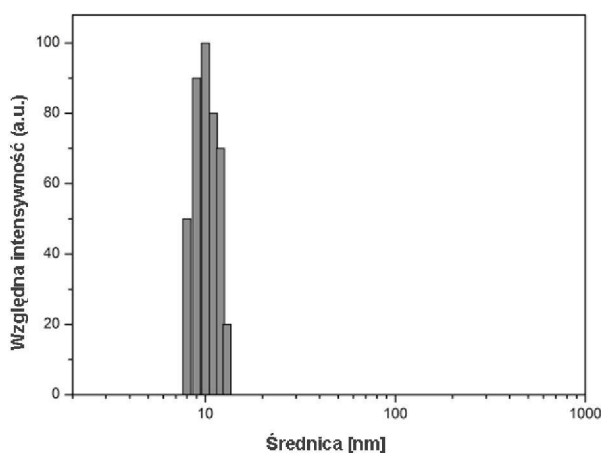


Rys. 8.14. Schemat stabilizacji sterycznej (przestrzennej) nanocząstek Ag za pomocą PAN [113]

Stabilizująca otoczka polimerowa z poliakrylonitrylu jest wyraźnie widoczna na powstałych *in situ* nanocząstkach srebra (rys. 8.15), a ich średni wymiar, wyznaczony metodą dynamicznego rozpraszania światła, wynosi około 10 nm (rys. 8.16) [113].



Rys. 8.15. Obraz TEM nanocząstek srebra z otoczką polimerową



Rys. 8.16. Średni wymiar nanocząstek srebra powstałych *in situ* w roztworze przewodzącym PAN [113]

### 8.3.2. Formowanie włókien PAN domieszkowanych *in situ*

Podstawowymi właściwościami każdego roztworu przewodzącego, świadczącymi o jego jakości, są właściwości reologiczne. Wprowadzając dowolne domieszki do tych roztworów, konieczne należy analizować ich wpływ na te właściwości. W wypadku syntezy *in situ* nanocząstek srebra w roztworze polimerowym staje się on płynem bardziej nieniuonowskim (bardziej rozrzedzonym ścinaniem) w porównaniu do roztworu niezawierającego nanocząstek. Wykładnik potęgowy  $n$  jest mniejszy, a współczynnik konsystencji  $k$  wzrasta. Wartość współczynnika konsystencji zmienia się głównie wtedy, gdy roztwór poliakrylonitrylu zawiera nanocząstki Ag (tabela 8.1).

Tabela 8.1. Wartość wykładnika potęgowego  $n$  oraz współczynnika konsystencji  $k$  roztworów przewodzących niezawierających i zawierających nanocząstki srebra

Roztwór przewodzący	$n$	$k$ [ $\text{Ns}^n/\text{m}^2$ ]
PAN	0,958	23,18
PAN + 1% wt. Ag	0,955	25,73

Wartość wykładnika potęgowego  $n$  zależy od sposobu ułożenia makrocząsteczek będących w ruchu i tworzących układ wzajemnie ślizgających się warstw. Wartość współczynnika konsystencji  $k$  zależy natomiast od temperatury, ciśnienia, stężenia, średniej masy cząsteczkowej polimeru, czyli  $k = f(T, p, c, M)$ .

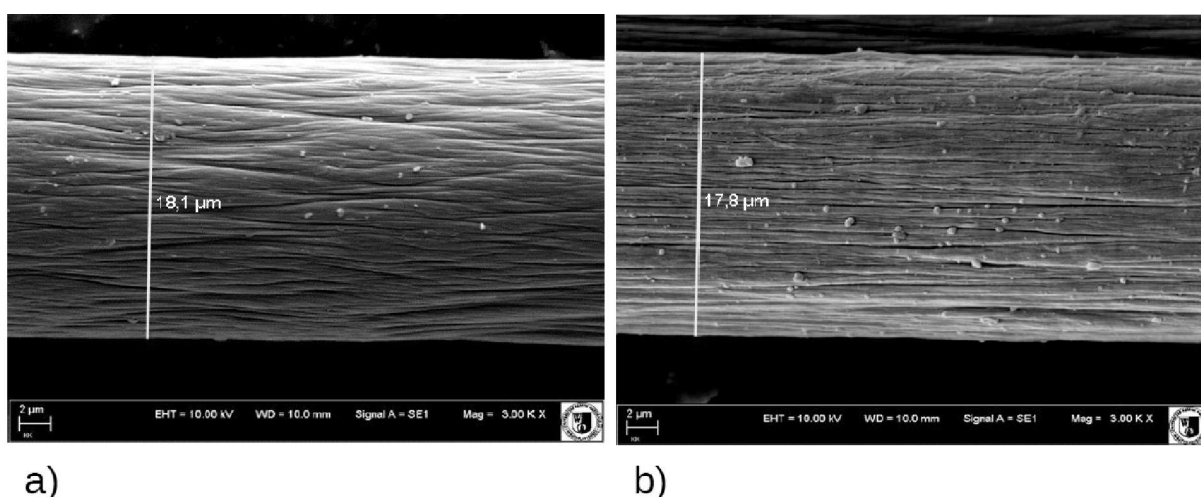


Obserwowane zmiany parametrów reologicznych  $n$  i  $k$  (tabela 8.1) są typowe dla roztworów polimerów, zawiesin koloidalnych itp., w których występuje zjawisko rozrzedzenia ścinaniem. Zazwyczaj uważa się, że zjawisko rozrzedzenia ścinaniem jest wynikiem:

- orientacji rozproszonych molekuł polimeru lub asymetrycznych cząstek,
- immobilizacji, czyli unieruchomienia części fazy ciągłej.

W rozważanym przypadku obecność nanocząstek srebra ułatwia orientację rozproszonych molekuł polimeru. Jak wykazała analiza widma UV-vis (rys. 8.11a) oraz obserwacje wykonane za pomocą TEM (rys. 8.15), molekuły PAN tworzą również otoczkę stabilizującą nanocząstki srebra. Zatem w badanym układzie zachodzi także immobilizacja, czyli unieruchomienie części fazy ciągłej, którą jest poliakrylonitryl.

Formowanie włókien z zastosowaniem roztworu o takich parametrach reologicznych zachodzi w standardowych warunkach. Włókna PAN domieszkowane *in situ* srebrem są złotożółte, natomiast niedomieszkowane są mlecznobiałe. Charakterystyczny kolor włókien zawierających nanocząstki srebra jest wynikiem rezonansu plazmonowego, występującego w nanocząstkach metali [115]. Kolor ten zależy od kształtu i wymiaru danego rodzaju nanocząstek [90].

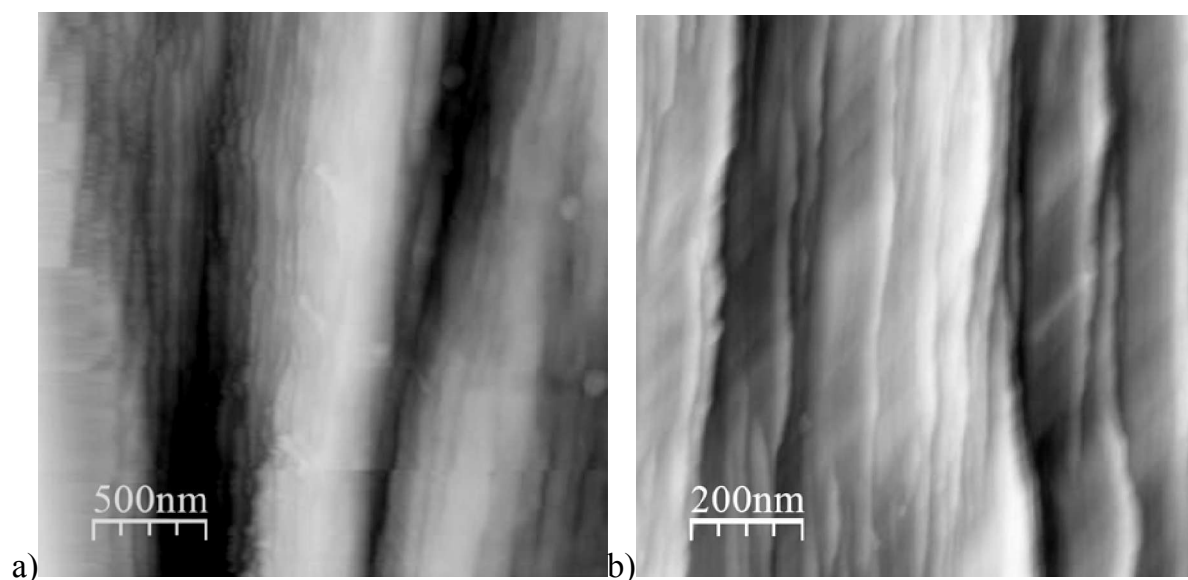


Rys. 8.17. Obrazy SEM powierzchni: a) czystego włókna PAN, b) włókna PAN domieszkowanego nanocząstkami srebra

Powierzchnia poliakrylonitrylowych włókien zarówno odniesienia (PAN), jak i domieszkowanych srebrem ( $PAN_{Ag}$ ), formowanych na mokro w takich samych warunkach, jest bruzdowata, zbudowana z włóknistych fragmentów ułożonych równolegle i skierowanych wzdłuż długiej osi włókien (rys. 8.17). Uporządkowanie włóknistych fragmentów poliakrylonitrylu jest większe w wypadku włókien domieszkowanych nanocząstkami srebra (rys. 8.17b).

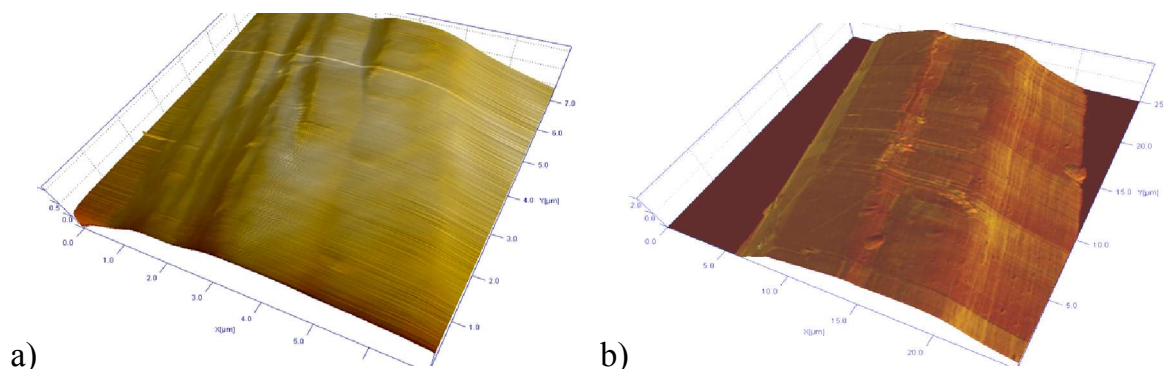
Widoczne na powierzchni włókien drobne, kuliste elementy to przypadkowe zanieczyszczenia lub cząstki polimeru niezorientowane w uprzywilejowanym kierunku. Obserwacje SEM zgodne są z wynikami badań reologicznych, a większe uporządkowanie włóknistych fragmentów poliakrylonitrylu modyfikowanego objętościowo nanocząstkami jest przede wszystkim wynikiem lepszej orientacji rozproszonych molekuł polimeru w roztworach bardziej rozrzedzonych ścinaniem.

Na obrazach SEM nie są widoczne ani pojedyncze nanocząstki srebra, ani ich aglomeraty. Na obrazach otrzymanych za pomocą AFM, w trybie pracy umożliwiającej obserwację topografii, nie stwierdza się również obecności nanocząstek srebra (rys. 8.18).



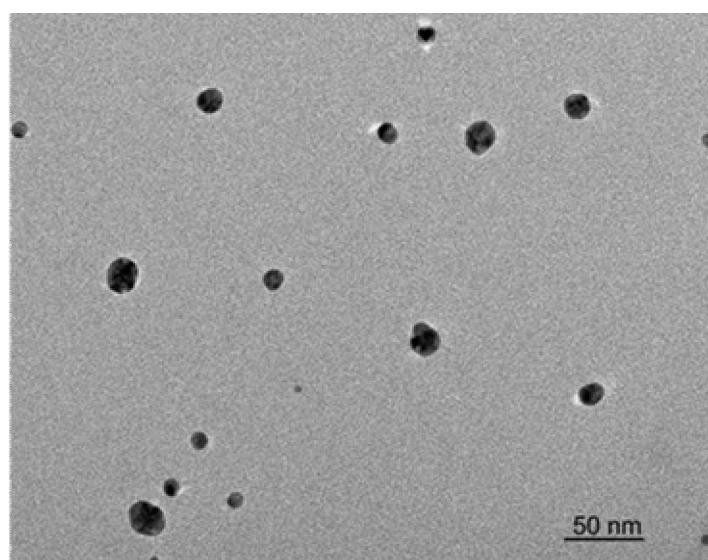
Rys. 8.18. Obraz topografii powierzchni włókien PAN: a) włókno odniesienia, b) włókno domieszkowane objętościowo nanocząstkami srebra

Obecność dużej ilości drobnych wtrąceń o wyższej wartości modułu Younga we włóknach domieszkowanych srebrem stwierdzono w wyniku badań metodą AFM, w trybie oceny sztywności powierzchni (rys. 8.19b).



Rys. 8.19. Obraz 3D sztywności powierzchni włókien PAN przy użyciu palety kolorów: a) włókno odniesienia, b) włókno domieszkowane objętościowo nanocząstkami srebra

Na podstawie tych obserwacji zauważono, że średni wymiar tych drobnych wtrąceń o wyższej wartości modułu Younga wynosi ponad 100 nm. Wymiar ten nie odpowiada wymiarowi nanocząstek srebra, wyznaczonemu techniką DLS (rys. 8.16). Z tego powodu włókna domieszkowane objętościowo rozpuszczono w DMF i wykonano obserwacje za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (rys. 8.20). Na podstawie tych badań stwierdzono, że wymiar nanocząstek srebra we włóknach jest taki jak w roztworze przędzalniczym (rys. 8.16 i 8.20) [104].



Rys. 8.20. Obraz TEM nanocząstek srebra po rozpuszczeniu domieszkowanych *in situ* włókien PAN w DMF

Obecność srebra we włóknach potwierdziły wyniki badań wykonanych metodą EDX. Czyste włókno PAN składa się w głównej mierze z węgla, azotu i tlenu, a więc podstawowych składników poliakrylonitrylu (tabela 8.2). Ponadto zawiera śladowe ilości wapnia, magnezu oraz krzemu, które są typowymi zanieczyszczeniami poprocesowymi. Ich obecność wynika np. z płukania włókien pod bieżącą wodą kranową (tabele 8.2 i 8.3).

Tabela 8.2. Skład chemiczny czystego włókna PAN [104]

Elmt	I pomiar		II pomiar		III pomiar		Wartość średnia	
	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]
<b>C</b>	64.07	68.31	59.75	64.14	62.62	66.95	62.14	66.46
<b>N</b>	28.25	25.83	31.77	29.24	28.97	26.56	29.66	27.21
<b>O</b>	7.09	5.67	8.04	6.48	7.88	6.33	7.67	6.16
<b>Ca</b>	0.59	0.19	0.45	0.14	0.53	0.17	0.53	0.17
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Potwierdzono obecność srebra we włóknach domieszkowanych *in situ*. Wyznaczona ilość srebra we włóknach jest nieznacznie mniejsza od ilości dodanej do całej jego objętości. Prawdopodobnie jest to spowodowane nierównomiernym rozkładem srebra w objętości włókien, ale może również wynikać z błędów pomiarowych (tabela 8.3).

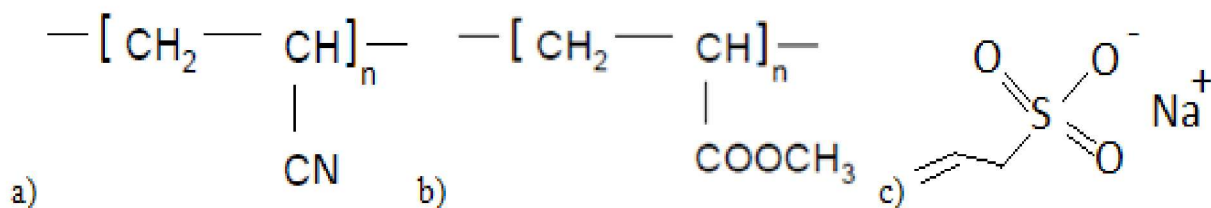
Tabela 8.3. Skład chemiczny włókna PAN domieszkowanego srebrem [104]

Elmt	I pomiar		II pomiar		III pomiar		Wartość średnia	
	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]	Element [%]	Atomic [%]
<b>C</b>	60.83	65.56	62.77	67.30	61.61	66.20	61.74	66.35
<b>N</b>	30.87	28.53	30.92	28.42	31.02	28.58	30.94	28.51
<b>O</b>	6.85	5.54	4.95	3.98	6.05	4.88	5.95	4.80
<b>Ag</b>	0.82	0.10	0.87	0.10	0.72	0.09	0.80	0.10
<b>Al</b>	0.30	0.14	0.13	0.06	0.27	0.13	0.24	0.11
<b>S</b>	0.17	0.07	0.19	0.08	0.16	0.06	0.18	0.07
<b>Ca</b>	0.15	0.05	0.17	0.05	0.16	0.05	0.16	0.05
<b>Total</b>	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

### 8.3.3. Właściwości włókien PAN domieszkowanych *in situ*

Niezależnie od obszaru zastosowania nanokompozytów polimerowych wymaga się, aby ich wytrzymałość mechaniczna była nie mniejsza niż wytrzymałość osnowy polimerowej. Wobec tego ważny jest wpływ objętościowego domieszkowania *in situ* włókien poliakrylonitrylowych na ich właściwości strukturalne i mechaniczne.

W prezentowanych badaniach włókna formowano z polimeru (produkcja firmy Zoltec) zawierającego: poliakrylonitryl (93-94% wag.), poliakrylan metylu (5-6% wag.) i allilosulfonian sodu (ok. 1% wag.) (rys. 8.21a-c).



Rys. 8.21. Struktura związków, z których jest zbudowany t-PAN: a) poliakrylonitryl, b) poliakrylan metylu, c) allilosulfonian sodu

Poliakrylonitryl jest materiałem amorficznym, natomiast włókna poliakrylonitrylowe są materiałem semikrystalicznym, osiowozorientowanym. To oznacza, że część polimeru tworzącego włókno występuje w stanie krystalicznym. Krystalizacja polimeru zachodzi podczas procesu formowania włókna. Struktura kryształów polimerowych powstających we włóknie zależy od:

- sposobu formowania włókien (sposobu przędzenia),
- parametrów prowadzonego procesu.

Powstawanie struktury krystalicznej we włóknach jest wynikiem krystalizacji pierwotnej i wtórnej. Oba te procesy zachodzą podczas formowania włókien. Krystalizacja pierwotna ma miejsce w czasie procesu zestalania włókna PAN, przebiegającego w kąpieli zestalającej (koagulacyjnej). Krystalizacja wtórna zachodzi podczas operacji wytwórczych. W wypadku włókien PAN zachodzi ona już w kąpieli plastyfikującej (rys. 2.6) oraz w atmosferze przegrzanej pary wodnej [232]. Krystalizacja wtórna jest bezpośrednią konsekwencją działania naprężeń rozciągających na łańcuchy makrocząsteczek. Efektywność tego procesu zależy od:

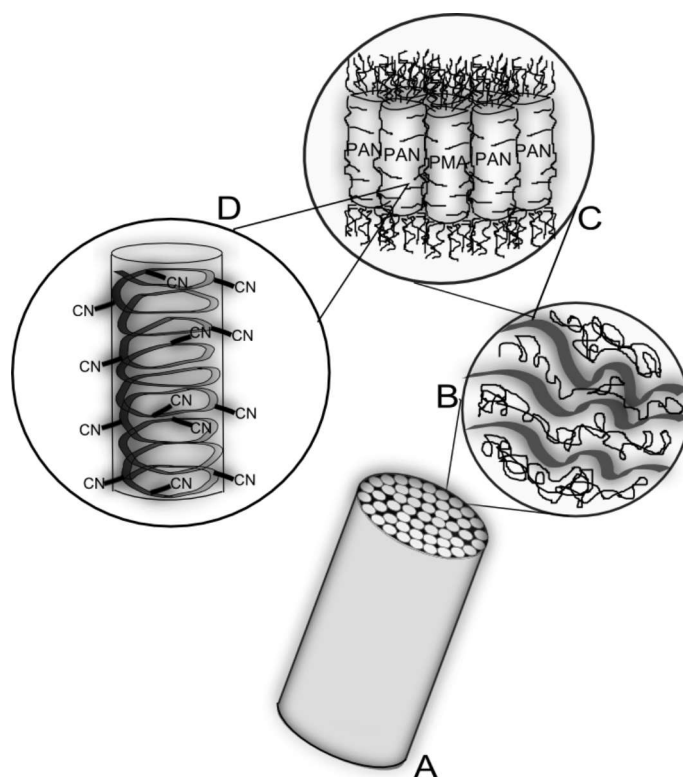
- rodzaju polimeru włóknotwórczego,
- parametrów rozciągania włókna, tj. wartości stosowanego wydłużenia (krotność rozciągu),
- temperatury rozciągania włókna,
- prędkości rozciągania włókna.

Decydujący wpływ na efektywność krystalizacji wtórnej mają dwa pierwsze czynniki [233].

W analizowanym przypadku, włókna poliakrylonitrylowe niedomieszkowane i domieszkowane objętościowo nanocząstkami srebra są formowane z polimeru o takim samym składzie (rys. 8.21). Wartości wydłużeń, skorelowane z temperaturą kąpieli zestalającej i plastyfikującej oraz z rozciąganiem włókien prowadzonym w przegrzanej parze wodnej, były stałe. W efekcie otrzymane włókna, według danych literaturowych, są uporządkowane na poziomie:

- budowy nadcząsteczkowej,
- struktury morfologicznej,
- orientacji wewnętrznej.

Włókna PAN (rys. 8.22a) są zbudowane z kryształów fibrylarnych (rys. 8.22b), utworzonych przez parakryształy (rys. 8.22c), powstających w wyniku oddziaływań Van der Waalsa między helisą makrocząstek PAN a helisą PMA (rys. 8.22d) [2, 104].



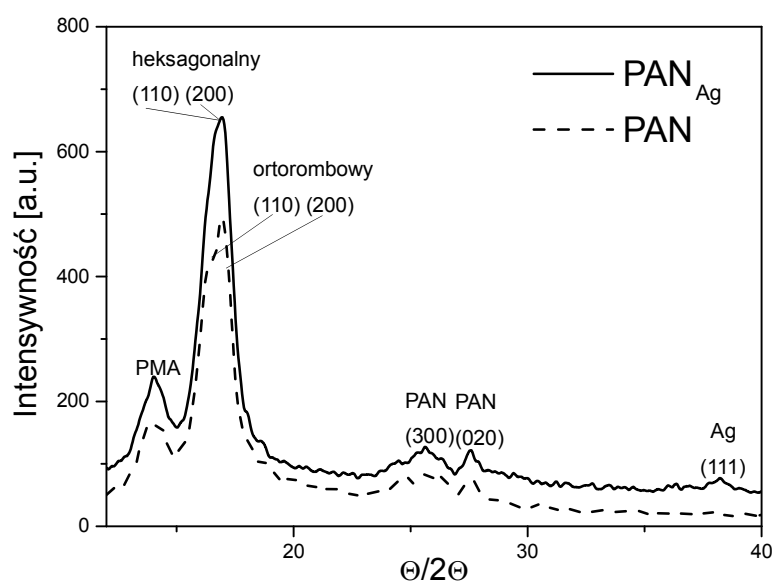
Rys. 8.22. Poziomy uporządkowania struktury poliakrylonitrylu  
A – włókno, B – fibryla, C – parakryształ, D – helisa [104]

Symetria kryształów poliakrylonitrylu jest charakterystyczna dla układu rombowego lub heksagonalnego, przy czym w komórce elementarnej układu rombowego mogą znajdować się dwie lub cztery makrocząstki (tabela 8.4) [143, 233].

Tabela 8.4. Symetria i parametry komórki elementarnej kryształów poliakrylonitrylu [143, 233]

Układ krystalograficzny	Parametr	a [nm]	b [nm]	c [nm]	$\alpha$ [°]	B [°]	$\gamma$ [°]
rombowy (dwie makrocząstki w komórce)		1,81	0,612	0,50	90	90	90
rombowy (cztery makrocząstki w komórce)		1,02	0,61	0,51	90	90	90
heksagonalny		0,61	0,61	0,65	90	120	90

Na dyfraktogramach zarówno włókien niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych objętościowo nanocząstkami srebra, widać szereg pików charakterystycznych dla składu zastosowanej osnowy polimerowej (rys. 8.22). Pierwszy z nich świadczy o obecności PMA, a kolejne cztery o obecności PAN we włóknie. Ponadto na dyfraktogramie włókna domieszkowanego jest pik charakterystyczny, świadczący o obecności we włóknie metalicznego srebra (rys. 8.23).



Rys. 8.23. Dyfraktogram włókien PAN niedomieszkowanych oraz domieszkowanych *in situ* Ag [104]

Stopień krystaliczności ( $X_c$ ) włókien określano powszechnie znaną metodą Hinrichena na podstawie znajomości stosunku całki pików odpowiadającego części

krystalicznej polimeru do różnicy całki pików odpowiadającego części krystalicznej i amorficznej polimeru (8.3.3):

$$X_c = \left[ \frac{I_c}{I_c - I_a} \right] \cdot 100 \quad (8.3.3)$$

$I_c$  – całka pików odpowiadającego części krystalicznej polimeru,  $I_a$  – całka pików odpowiadającego części amorficznej polimeru.

Jak wykazała analiza wyników badań XRD wykonana za pomocą programu WAXFIT 4.0, pod wpływem nanocząstek srebra uległa zmianie struktura włókien PAN [190]. Stopień krystaliczności czystego włókna PAN wynosił 40,9%, a włókna zawierającego nanocząstki srebra 78,9%, czyli wzrósł o około 38%. Ten wzrost stopnia krystaliczności może być spowodowany dwoma czynnikami:

- 1<sup>o</sup> – nanocząstki srebra syntezowane w masie przędzalniczej stanowią centra krystalizacji heterogenicznej polimeru,
- 2<sup>o</sup> – przędzalniczy roztwór poliakrylonitrylu, zawierający nanocząstki srebra, jest cieczą bardziej nieniuetonowską niż roztwór odniesienia (tabela 8.1).

Zatem jeszcze przed procesem formowania włókien w roztworze przędzalniczym, zawierającym nanocząstki srebra, łatwiej tworzy się uporządkowana struktura sferolityczna polimeru. Powstawanie takiej struktury znacznie ułatwia orientację materiału podczas procesu formowania włókien i ilość fazy heksagonalnej we włóknie domieszkowanym jest większa (tabela 8.5). W wypadku formowania włókien PAN niedomieszkowanych krystalizacja zachodzi wyłącznie na skutek wymuszonej mechanicznej orientacji poliakrylonitrylu.

Tabela 8.5. Wynik analizy pików XRD występujących przy około 17°

	PAN	PAN+Ag
Ortorombic area	271,17	205,00
Heksagonal area	396,73	513,52
% heksagonalnej	59,4	71,5
% orto	40,6	28,5
$L_{(200)}$ orto [nm]	20,215	17,526
$L_{(110)}$ heksa [nm]	20,731	15,622

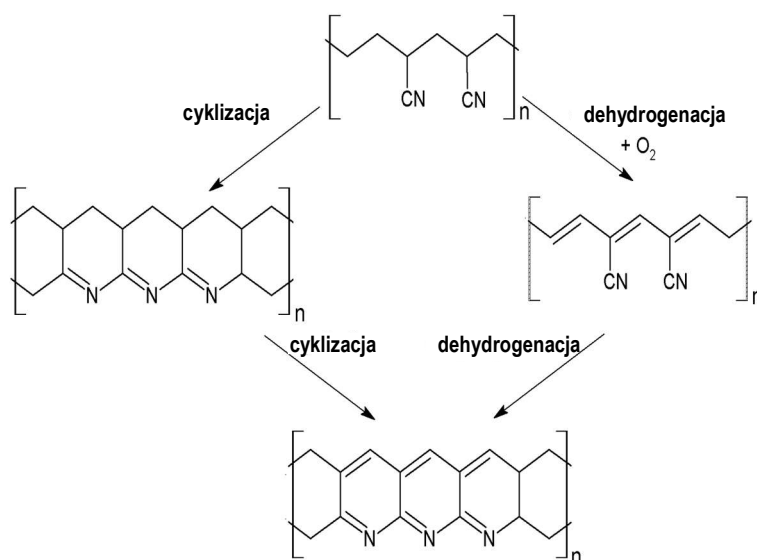


Średni wymiar krystalitów w niedomieszkowanym włóknie PAN, wyznaczony za pomocą równania Scherrera, nie zależy od rodzaju fazy krystalicznej i wynosi około 20,5 nm. W włóknie domieszkowanym średni wymiar krystalitów fazy ortorombowej wynosi około 17,5 nm, a heksagonalnej 15,6 nm (tabela 8.5). Mniejszy wymiar krystalitów może być wynikiem większej szybkości krystalizacji w płynach bardziej rozrzedzonych ścinaniem (bardziej nieniutonowskich).

Wyznaczona średnia wielkość krystalitów srebra, obecnych we włóknie, wynosiła 9,68 nm. Na podstawie wyników badań wykonanych metodami spektroskopii UV-vis, XRD oraz TEM można zatem stwierdzić, że nanocząstki srebra powstałe w masie polimerowej nie są zlepkiem krystalitów, lecz pojedynczymi nanokrystalami.

#### 8.3.4. Przemiany strukturalne włókien PAN domieszkowanych *in situ*

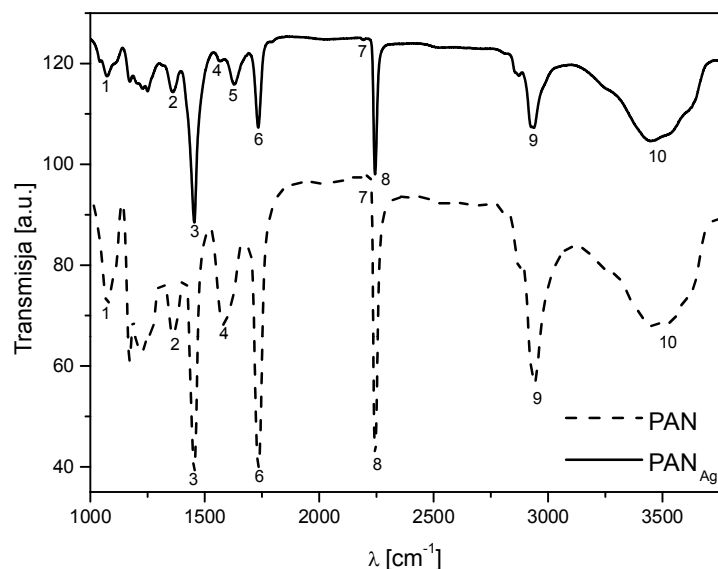
Cyklizacja i dehydrogenacja łańcucha poliakrylonitrylu to dwie powszechnie obserwowane i badane przemiany poliakrylonitrylu, zachodzące podczas termicznej obróbki [191]. W pierwszej przemianie zachodzi cyklizacja łańcuchów polimeru (rys. 8.23). W konsekwencji powstają heksagonalne pierścienie zawierające w swojej strukturze połączenie C=N. W wyniku dehydrogenacji powstaje natomiast układ wiązań podwójnych C=C w łańcuchu głównym polimeru. Oba te procesy mogą zachodzić jednocześnie, dzięki czemu we włóknach PAN obserwuje się zarówno grupy C=N, jak i C=C (tabela 8.6).



Rys. 8.24. Mechanizm przemian zachodzących we włóknach PAN podczas obróbki cieplnej

Dehydrogenacja możliwa jest jednak wyłącznie w warunkach tlenowych (rys. 8.24) [261], a więc może zachodzić podczas stabilizacji włókien w parze wodnej.

W wyniku analizy intensywności pików widma FTIR zauważono, że w wypadku włókna odniesienia obserwuje się wyłącznie oscylacje układu C=N. We włóknach domieszkowanych srebrem występują natomiast piki charakterystyczne zarówno dla oscylacji wiązań C=N, jak i C=C (rys. 8.25).



Rys. 8.25. Widmo FTIR włókien poliakrylonitrylowych niedomieszkowanych i domieszkowanych

Tabela 8.6. Wynik analizy FTIR włókien poliakrylonitrylowych niedomieszkowanych i z udziałem Ag

Nr piku	Grupa	PAN	PAN <sub>Ag</sub>
		λ[cm <sup>-1</sup> ]	λ[cm <sup>-1</sup> ]
1	C-CN	1073	1073
2	δ <sub>C-H</sub> w CH	1360	1360
3	δ <sub>C-H</sub> w CH <sub>2</sub>	1454	1454
4	C=N	1595	1595
<b>5</b>	<b>C=C</b>	-	<b>1635</b>
6	C=O	1734	1734

Tabela 8.6 (cd.)

7	$\alpha,\beta$ -nienasycone grupy nitrylowe	2200	2200
8	$C\equiv N$	2244	2244
9	$\nu_{C-H}$ w $CH_2$	2938	2938
10	OH	3450	3450

Nanocząstki srebra obecne we włóknach PAN utrudniają zatem proces cyklizacji, ale ułatwiają dehydrogenację PAN. To zjawisko może być wynikiem oddziaływania dodatniego ładunku obecnego na powierzchni nanocząstek srebra z ujemnie naładowanym atomem azotu grupy cyjanowej polimeru. W tej grupie dochodzi do przeniesienia ładunku między węglem i azotem, co ułatwia powstawanie kompleksu koordynacyjnego [113]. Bardziej korzystne energetycznie jest więc powstanie wiązań C=C w głównym łańcuchu podczas przemian strukturalnych PAN niż rozpad kompleksu koordynacyjnego  $[Ag^o - CN]$  i późniejsza cyklizacja molekuł poliakrylonitrylu.

Określenie stopnia niskotemperaturowych przemian strukturalnych włókien wykonano w sposób zaproponowany przez Qin Ouyanga i in. Autorzy podali równania umożliwiające wyznaczenie stopnia cyklizacji włókna, określanego jako stabilność termiczną polimeru [177]. W tej metodzie, na podstawie widm FTIR można wyznaczyć wartości transmitancji, a następnie wyliczyć wartości absorbancji. Na podstawie tych obliczeń stwierdzono, że włókna odniesienia (niedomieszkowane włókna PAN) podczas stabilizacji w parze wodnej ulegały cyklizacji w znacznie większym stopniu niż włókna zawierające nanocząstki srebra. Ponadto włókna domieszkowane ulegały bardzo wyraźnej dehydrogenacji (tabela 8.7) [104].

Tabela 8.7. Zmiany tzw. wytrzymałości termicznej włókien

Stopień	PAN	PAN <sub>Ag</sub>
cyklizacji [%]	9,96	2,80
dehydrogenacji [%]	-	11,0

Sumaryczną kinetykę procesów cyklizacji i dehydrogenacji łańcucha poliakrylonitrylowego można opisać za pomocą liniowych metod izokonwersyjnych, których reprezentantami są metody Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) i Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [94]. Za pomocą tych metod można wyznaczyć szybkość procesów cyklizacji i dehydrogenacji, rozwiązując następujące równanie (8.3.4):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) dT \quad (8.3.4)$$

$\phi$  – szybkość ogrzewania włókna,  $g(\alpha)$  – scałkowana funkcja konwersji,  $A$  – czynnik przedwykładniczy,  $E_a$  – energia aktywacji,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna.

Zarówno w metodzie Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), jak i Flynn-Wall-Ozawa (FWO) energię aktywacji wyznacza się na podstawie liniowej zależności zmiany masy zachodzącej podczas temperaturowej obróbki włókien. W metodach tych korzysta się jednak z różnych przybliżonych równań kinetycznych. Metoda KAS bazuje na przybliżeniu Coats-Redferna (8.3.5):

$$\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{A \cdot R}{E_a \cdot g(\alpha)}\right] - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8.3.5)$$

natomiast metoda FWO bazuje na przybliżeniu Doyle'a (8.3.6):

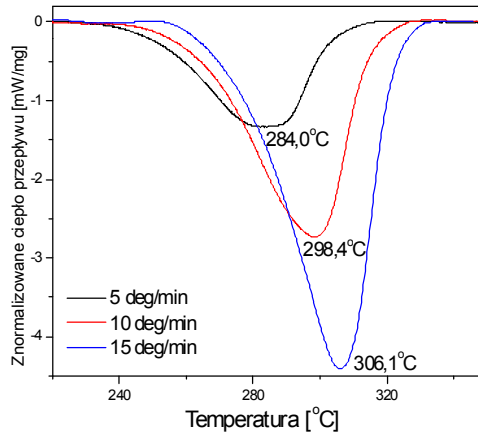
$$\ln(\phi) = \ln\left[\frac{A \cdot E_a}{R \cdot g(\alpha)}\right] - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8.3.6)$$

W celu wyznaczenia energii aktywacji analizowanego procesu wykonano trzykrotnie badanie DSC włókien każdego rodzaju w takich samych warunkach, lecz przy różnych prędkościach grzania. Temperaturę zmieniano w zakresie od 100°C do 400°C z szybkością 5, 10 i 15 deg/min. Ze wzrostem szybkości grzania minimum piku egzotermicznego przesuwa się w kierunku wyższej temperatury i wzrasta obszar pod pikiem (rys. 8.26).

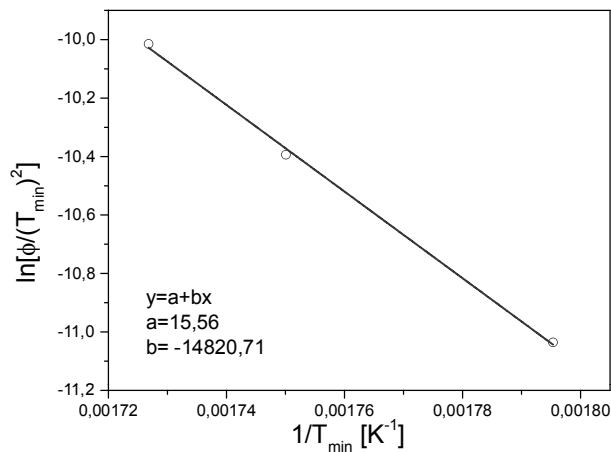
Biorąc pod uwagę wartości minimów pików egzotermicznych (rys. 8.26), wyznaczono energię aktywacji procesów cyklizacji i dehydrogenacji łańcucha poliakrylo-nitrylowego metodą KAS, korzystając z zależności (8.3.7) (rys. 8.27):

$$\ln \left[ \frac{\phi}{(T_{\min})^2} \right] = f \left( \frac{1}{T_{\min}} \right), \quad (8.3.7)$$

$T_{\min}$  – temperatura bezwzględna położenia minimum piku egzotermicznego.



Rys. 8.26. Krzywe DSC włókna domieszkowanego srebrem, wyznaczone przy różnych szybkościach grzania

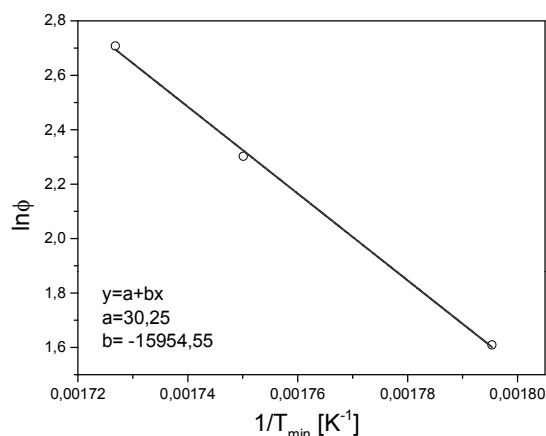


Rys. 8.27. Wykres zależności (8.3.7) dla włókna poliakrylonitrylowego domieszkowanego nanocząstkami srebra

Zgodnie z przybliżeniem Coats-Redferna, wartość energii aktywacji jest proporcjonalna do nachylenia otrzymanej prostej (rys. 8.27). Wyznaczona wartość  $E_a$  wynosi 123,22 kJ/mol.

Stosując metodę FWO, podobnie można wyznaczyć sumaryczną energię aktywacji procesów cyklizacji i dehydrogenacji łańcucha PAN, ale wówczas przy wykreślaniu zależności (8.3.8) (rys. 8.28) należy wziąć pod uwagę przybliżenie Doyle'a:

$$\ln \phi = f \left( \frac{1}{T_{\min}} \right) \quad (8.3.8)$$



Rys. 8.28. Wykres zależności (8.3.8) dla włókna poliakrylonitrylowego domieszkowanego nanocząstkami srebra

Wyznaczona w ten sposób wartość energii aktywacji wynosi 132,65 kJ/mol i jest zbliżona do wartości uzyskanej metodą KAS.

Wartość czynnika przedwykładniczego  $A$  równania kinetycznego można również wyznaczyć, stosując obie metody, zarówno KAS jak i FWO, ale wówczas należy skorzystać z następującego równania:

$$A = \frac{\phi \cdot E_a}{R \cdot T_{\min}^2} \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_{\min}}\right) [\text{s}^{-1}] \quad (8.3.9)$$

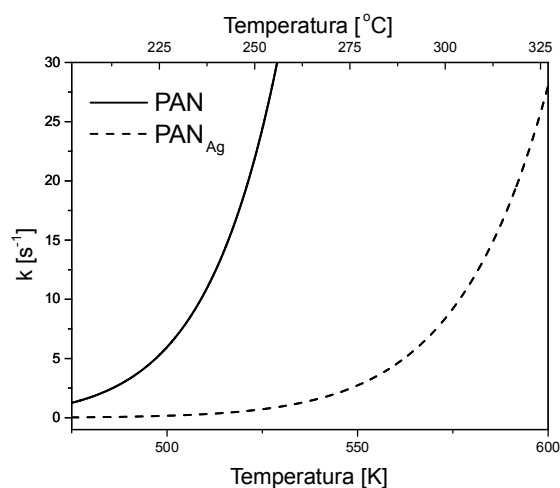
Wyznaczona wartość czynnika przedwykładniczego  $A$ , podobnie jak wartość energii aktywacji, nie zależy od metody wyznaczania (tabela 8.8).

Tabela 8.8. Wartości energii aktywacji i czynnika przedwykładniczego równania kinetycznego dla włókien poliakrylonitrylowych bez domieszki (PAN) i domieszkowanych Ag (PAN<sub>Ag</sub>)

Próbka	Metoda	$E_a$ [kJ/mol]	$R^2$	$E_{\text{sr}}$ [kJ/mol]	$A$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
PAN <sub>Ag</sub>	KAS	123,22	0,99	127,94	$3,752 \cdot 10^{12}$
	FWO	132,65	0,99		
PAN	KAS	134,26	0,99	135,46	$4,16 \cdot 10^{13}$
	FWO	136,66	0,99		

Stałą szybkości procesów cyklizacji i dehydrogenacji łańcucha PAN w funkcji temperatury wyznacza się, korzystając z równania Arrheniusa (8.3.10) (rys. 8.29):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \left[ \text{s}^{-1} \right] \quad (8.3.10)$$



Rys. 8.29. Temperaturowa zależność stałej szybkości procesów cyklizacji i dehydrogenacji włókien PAN oraz PAN<sub>Ag</sub>

Zmiany stałej szybkości świadczą o tym, że proces degradacji włókien PAN<sub>Ag</sub> zachodzi w wyższej temperaturze i znacznie wolniej niż włókien PAN (rys. 8.29). Proces przemiany włókien PAN rozpoczyna się w temperaturze około 200°C (475 K), natomiast włókien domieszkowanych nanocząstkami w 250°C (525 K). Nanocząstki srebra powodują zatem wzrost odporności termicznej włókien poliakrylonitrylowych.

Reasumując, wynikiem wpływu nanocząstek na kinetykę procesów cyklizacji i dehydrogenacji jest szybszy rozkład włókien w atmosferze tlenowej. We włóknach domieszkowanych objętościowo nanocząstkami srebra jest jednak preferowany proces dehydrogenacji (tabela 8.7) [122].

### 8.3.5. Właściwości mechaniczne włókien PAN domieszkowanych *in situ*

Projektując materiały włókiennicze do innowacyjnych zastosowań wymaga się, aby ich właściwości mechaniczne w wyniku modyfikacji ulegały zmianie w jak najmniejszym stopniu. Z tego powodu domieszkując objętościowo włókna, dąży się również do tego, aby ich wytrzymałość mechaniczna była co najmniej taka sama jak włókien niezawierających domieszki.

Domieszkowanie polimeru włóknotwórczymi cząstkami w celu otrzymania kompozytu o pożądanym właściwościach powoduje zazwyczaj zmianę wytrzymałości mechanicznej materiału i wartości granicy plastyczności, a także obniża skłonność materiału do pełzania w szerokim zakresie temperatury [98]. Wielkość tych zmian zależy od:

- rozmiaru i kształtu domieszki,
- udziału objętościowego domieszki,
- rozkładu domieszki w osnowie polimerowej,
- wzajemnego oddziaływania nanocząstek z makromolekułami polimeru,
- wzajemnego oddziaływania dyslokacji z nanocząstkami.

Jeśli średni wymiar cząstek wynosi od 10 nm do 100 nm, to cząstki te uważa się za cząstki dyspersyjne, gdyż powodują one umocnienie dyspersyjne materiałów kompozytowych. Zastosowanie cząstek dyspersyjnych o wielkości do 10 nm daje najefektywniejsze umocnienie kompozytów. Udział objętościowy cząstek dyspersyjnych w kompozycie nie może jednak przekraczać 15% vol.

Masa liniowa  $m_l$  włókien PAN domieszkowanych *in situ* nanocząstkami Ag, którą wyznaczono z równania (8.3.11), wynosiła 44,92 tex, natomiast masa liniowa włókien odniesienia 42,71 tex:

$$m_l = \frac{m}{l} \cdot 1000 \left[ \frac{g}{m} \cdot 1000 = tex \right] \quad (8.3.11)$$

$m$  – średnia masa próbki,  $l$  – długość próbki.

Różnica masy liniowej włókien PAN i PAN<sub>Ag</sub> jest wynikiem obecności nanocząstek we włóknie. Gęstość srebra wynosi 10,49 g/cm<sup>3</sup>, natomiast poliakrylonitrylu 1,184 g/cm<sup>3</sup>. Przy założeniu, że gęstość nanocząstek srebra jest taka sama jak materiału objętościowego, udział objętościowy srebra we włóknie kompozytowym wynosi około 0,1% vol.

Analizując przebieg krzywej zrywania, wyznacza się następujące parametry wytrzymałości mechanicznej włókien:

- wydłużenie zrywające ( $\varepsilon$ ),
- wydłużenie przy zerwaniu ( $\lambda$ ),



- siłę zrywania ( $F_{\max}$ ),
- siłę przy zerwaniu ( $F_{\text{brk.}}$ ),
- moduł Younga ( $E$ ),
- wytrzymałość właściwą włókien ( $WtP$ ).

Moduł Younga  $E$  włókien  $PAN_{Ag}$  jest większy, większa jest też wytrzymałość właściwa włókien PAN w porównaniu do włókien odniesienia (tabela 8.9).

Tabela 8.9. Parametry mechaniczne włókien PAN oraz  $PAN_{Ag}$

Włókna	$E$ [cN/tex]	$F_{\text{brk.}}$ [cN]	$F_{\max}$ [cN]	$WtP$ [cN/tex]	$\varepsilon$ [%]	$\lambda$ [mm]
PAN	583,49	859,11	1662,34	38,92	14,22	7,11
$PAN_{Ag}$	850,81	1138,58	1849,22	41,17	13,26	6,63

Obserwowany wzrost modułu Younga włókien  $PAN_{Ag}$  domieszkowanych nanocząstkami jest spowodowany przede wszystkim wzrostem stopnia krystaliczności, który jest bezpośrednio związany ze sprężystością polimeru [91]. Analizując wpływ nanocząstek na wytrzymałość włókien, bierze się pod uwagę zjawiska zachodzące we włóknie podczas zrywania. Do zjawisk tych zalicza się odkształcenie odwracalne (sprężyste) i nieodwracalne. W pierwszym etapie działania naprężenia rozciągającego na włókno zachodzi odkształcenie sprężyste polimeru. Ten rodzaj odkształcenia, ze względu na charakter chemiczny materiału – polimer, obserwuje się przy małych wartościach naprężenia rozciągającego. Wyłącznie sprężystą odkształcalność włókna obserwuje się, gdy wartość naprężenia rozciągającego wynosi od 5 do 15% wartości naprężenia zrywającego. Ten zakres odkształceń opisuje prawo Hooke'a. W obszarze odkształcenia sprężystego zachodzi rozciąganie wiązań drugiego rzędu (międzycząsteczkowych) i odkształcenie kątów między wiązaniami pierwszego rzędu (wewnątrzcząsteczkowymi) łańcucha polimeru, wynikających z hybrydyzacji. Po usunięciu naprężeń, w wyniku dążenia polimeru do osiągnięcia stanu równowagi, tzn. najmniejszej wartości energii wewnętrznej, odkształcone wiązania międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe powracają do stanu podstawowego w sposób bezstratny.

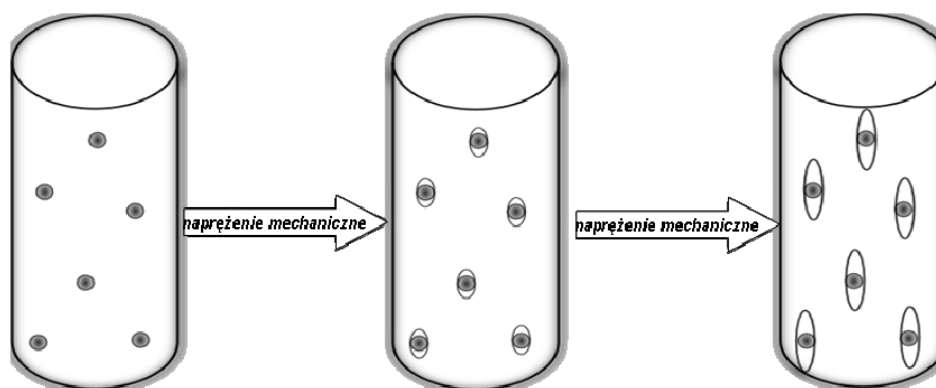
Gdy wartość siły rozciągającej dalej wzrasta, wówczas zachodzi odkształcenie nieodwracalne włókien, spowodowane dwoma konkurencyjnymi procesami:

- niszczeniem struktury drugorzędowej materiału,
- zrywaniem wiązań w łańcuchu głównym polimeru [49].

Ponieważ włókna PAN<sub>Ag</sub> są materiałem kompozytowym, należy analizować mechanizm zniszczenia nanokompozytów, w którym nieorganiczne cząstki wypełniacza mają zdecydowanie większą twardość niż materiał osnowy.

Według W.C.J. Zuiderduina i wsp. proces umacniania materiału polimerowego dowolnym wypełniaczem składa się z trzech etapów (rys. 8.30) [263]:

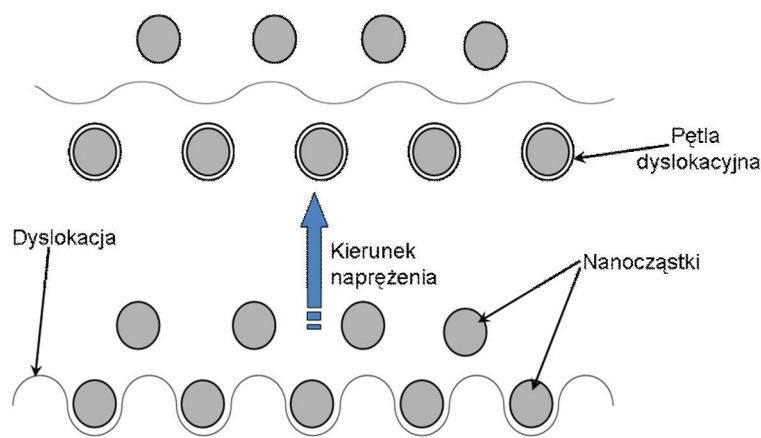
- koncentracji naprężeń wokół cząstek wypełniacza, których właściwości sprężyste są inne niż polimerowej osnowy (rys. 8.30a),
- zrywania połączeń, gdyż w wyniku koncentracji naprężeń wokół cząstek nieorganicznych powstaje trójosiowy stan naprężeń, który powoduje niszczenie połączeń wypełniacz – osnowa (rys. 8.30b),
- powstawania pustych przestrzeni w okolicy cząstek wypełniacza, wynikających z pojawienia się trójosiowego stanu naprężeń; wówczas maleje skłonność kompozytu do pęknięcia, a zwiększa się prawdopodobieństwo powstawania pasm ścinania (rys. 8.30c).



Rys. 8.30. Etapy umocnienia materiału polimerowego: a) koncentracja naprężeń, b) zrywanie połączeń, c) powstawanie pustych przestrzeni w okolicy cząstek wypełniacza

Powszechnie uważa się, że umocnienie kompozytu polimerowego zachodzi, gdy średnica cząstek nieorganicznych wypełniacza jest mniejsza niż 5  $\mu\text{m}$  i gdy są one bardzo dobrze zdyspergowane [263]. W wypadku włókien PAN<sub>Ag</sub> te warunki są spełnione, ponieważ średni wymiar cząstek srebra wynosi około 10 nm i są one homogenicznie rozmieszczone w osnowie poliakrylonitrylu [113].

Powyższy mechanizm umocnienia kompozytów polimerowych jest podobny do mechanizmu Orowana umocnienia kompozytów metalicznych. W tym mechanizmie analizuje się oddziaływanie dyslokacji przemieszczających się w kompozycie wzmocnianym cząstkami o twardości wyższej niż materiał osnowy. Zgodnie z tym mechanizmem, dyslokacja przemieszczając się, napotyka wtrącone cząstki i otacza je, tworząc tzw. pętle dyslokacyjne. Cząstka z utworzoną na niej pętlą dyslokacyjną stanowi efektywną przeszkodę w ruchu kolejnych dyslokacji i dlatego przyczynia się do umocnienia kompozytu (rys. 8.31) [11, 12, 148, 185].



Rys. 8.31. Mechanizm Orowana blokowania dyslokacji przez cząstki [148]

W wypadku włókien PAN<sub>Ag</sub> osnową jest semikrystaliczny poliakrylonitryl, a wtrąceniem nanocząstki srebra o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Nie są one zatem materiałem koherentnym w stosunku do PAN. Ponadto srebro jest zdecydowanie twardszym materiałem niż polimer, można zatem przyjąć, że koncepcja Orowana może być z powodzeniem stosowana również w analizie właściwości mechanicznych nanokompozytowych włókien polimerowych z nieorganiczną fazą rozproszoną, a mechanizm zniszczenia, podany przez W.C.J. Zuiderduina i wsp., jest opisem fenomenologicznym zmian wywołanych ruchem dyslokacji w rozważanym materiale.

Biorąc pod uwagę wyżej przedstawione wyniki badań wytrzymałości mechanicznej i badań strukturalnych (rozdz. 8.3.4) oraz dane literaturowe, można stwierdzić, że wzrost wytrzymałości włókien poliakrylonitrylowych, zawierających nanocząstki srebra, jest spowodowany:

- wzrostem krystaliczności włókien wynikającym z obecności nanocząstek srebra,
- oddziaływaniami między nanocząstkami srebra a grupami funkcjonalnymi polimeru,
- oddziaływaniami między cząsteczkami poliakrylonitrylu stabilizującymi nanocząstki a cząsteczkami PAN tworzącymi włókno,
- wzmocnieniem włókien nanocząstkami syntezowanymi *in situ*, zgodnie z mechanizmem Orowana.

#### **8.4. Podsumowanie**

Podrozdział 8.4. jest poświęcony modyfikacji objętościowej włókien, szczególnie poliakrylonitrylowych. Modyfikację objętościową włókien można wykonać podczas syntezy polimeru na etapie przygotowania stopu lub roztworu przędzalniczego. Specyfika procesu polimeryzacji nie pozwala na stosowanie nanocząstek funkcjonalnych. Do stopu lub roztworu przędzalniczego można dodawać cząstki suche lub roztwory koloidalne, przy czym koloidów nie można dodawać do stopu polimeru. Stosując suche nanocząstki, należy przeprowadzić ich dyspergowanie, co jest procesem niezmiernie trudnym. Z tego powodu analizując wady i zalety stosowania suchych cząstek, rozpoczęto prace nad modyfikacją objętości włókien. W tym przypadku analizowano wpływ modyfikatorów na:

- właściwości reologiczne roztworu przędzalniczego,
- proces formowania włókien zarówno podczas formowania ze stopu, jak i z roztworu,
- właściwości fizykochemiczne, a szczególnie właściwości mechaniczne włókien.

Opracowując zatem proces modyfikacji objętościowej nanocząstkami *in situ*, dążono do tego, aby nie zmieniać optymalnych parametrów procesu formowania włókien standardowych (niedomieszkowanych).

Domieszka, czyli faza rozproszona w polimerze, wpływa na wytrzymałość mechaniczną i elektryczną, zdolność pochłaniania promieniowania z zakresu UV, zdolność do gromadzenia ładunku elektrostatycznego oraz aktywność antybakteryjną

itp. Na te właściwości wpływ ma nie tylko rodzaj domieszki i polimeru, ale także jakość ich połączenia.

W nowatorskiej syntezie nanocząstek w roztworze przędzalniczym, prekursor jonów srebra (bezwodny azotan srebra) dodawano do roztworu poliakrylonitrylu rozpuszczonego w DMF. Szybkość powstawania nanocząstek kontrolowano metodą spektroskopii UV-Vis. Jony srebra ulegają redukcji już w obecności DMF, ale proces przebiega wolno, nieraz wiele godzin. Zdecydowanie szybciej i w bardziej powtarzalny sposób przebiega redukcja jonów srebra pod wpływem kwasu askorbinowego. Można przyjąć, że proces redukcji trwa 40 min. Powstałe nanocząstki powodują, że roztwór przędzalniczy staje się płynem bardziej nieniuetonowskim, o czym świadczy zmniejszanie się współczynnika  $n$  i wzrost współczynnika konsystencji  $k$ . Włókna PAN są białe, natomiast domieszkowane nanocząstkami Ag – żółte. Na obrazach SEM powierzchni włókien PAN<sub>Ag</sub> nie widać wtrąceń srebra. Obecność nanocząstek we włóknie stwierdzono za pomocą TEM po ich rozpuszczeniu w DMF oraz po wykonaniu analizy EDX.

Badania strukturalne metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykazały również, że we włóknie są nanocząstki srebra. Podczas analizy mikrostruktury krystalicznej brano pod uwagę pik lub/i piki występujące przy 17 stopniach, charakterystyczne dla poliakrylonitrylu. Analiza dyfraktogramów wykazała, że włókna domieszkowane zawierają więcej fazy heksagonalnej, a średni wymiar krystalitów jest mniejszy.

Obecność nanocząstek we włóknie PAN powoduje, że łatwiej ulegają one procesowi dehydrogenacji, o czym świadczy pojawienie się piku charakterystycznego dla podwójnego wiązania C=C.

Otrzymane włókna poliakrylonitrylowe są nanokompozytem, w którym osnową jest semikrystaliczny poliakrylonitryl, a fazę rozproszoną stanowią nanocząstki srebra o strukturze regularnej, ściennie centrowanej. Nie są one zatem materiałem koherentnym w stosunku do PAN. Ponadto, srebro jest zdecydowanie twardszym materiałem niż polimer. Przyjęto więc, że koncepcja Orowana może być z powodzeniem stosowana podczas analizy właściwości mechanicznych tych kompozytowych włókien polimerowych z nieorganiczną fazą rozproszoną.

Modyfikacja objętościowa *in situ* poliakrylonitrylu jest nowatorską metodą:

- nie zaburza procesu formowania włókien,
- otrzymywane nanocząstki są równomiernie rozłożone we włóknie,
- stopień krystaliczności ( $X_c$ ) włókien określano powszechnie przyjętą metodą Hinrichena, na podstawie której stwierdzono, że włókna domieszkowane są bardziej krystaliczne i zawierają więcej fazy heksagonalnej,
- na podstawie wyników badań wykonanych metodami spektroskopii UV-vis, XRD oraz TEM stwierdzono, że nanocząstki srebra powstałe w masie polimerowej nie są zlepkiem krystalitów, lecz pojedynczymi nanokrystalami,
- wytrzymałość termiczna domieszkowanych włókien wzrasta,
- wytrzymałość mechaniczna również wzrasta, a mechanizm Orowana dobrze ilustruje wzmocnienie włókien nanocząstkami syntezowanymi *in situ*.

## 9. WNIOSKI KOŃCOWE

Światowy rozwój innowacyjnych materiałów włókienniczych i nanotechnologii spowodował konieczność opracowania strategii ich rozwoju. Ze względu na interdyscyplinarny charakter tych dziedzin nauki i techniki konieczne było podjęcie działań integracyjnych. Na początku obecnego stulecia, również w Polsce, sformułowano wstępne *Kierunki rozwoju nauki i technologii w Polsce do 2020 roku* oraz przedstawiono *Założenia polityki naukowej, naukowo-technicznej i innowacyjnej państwa do 2020* [194].

W Raporcie tym zauważono, że kształtowanie struktury materii w nanoskali jest realizowane m.in. metodami fizyki, chemii, biologii, czy też inżynierii materiałowej, oraz że nanotechnologia wpływa znacząco i bezpośrednio na zdrowie i bezpieczeństwo obywateli oraz ochronę środowiska, zasobów naturalnych, jak również kapitałochłonność gospodarki itp.

Znaczna ilość produktów jest obecnie wytwarzana z udziałem nanotechnologii. Poziom rozwoju nanotechnologii decyduje także o pozycji kraju w globalnej gospodarce. W zastosowaniu nowatorskich technik i wprowadzaniu nanotechnologii upatruje się dużą szansę rozwoju włókiennictwa i poprawę obecnej sytuacji gospodarczej kraju.

Uszlachetnianie tekstyliów przez nanoszenie na ich powierzchnie lub wprowadzanie do objętości włókien domieszek wysoko rozdrobnionych materiałów funkcjonalnych należy do kierunków badań rozwijanych intensywnie w światowym włókiennictwie. W zależności od zastosowanej techniki modyfikacji i charakterystyki osnowy polimerowej, a także właściwości i ilości wprowadzanych do niej cząstek (związków) funkcjonalnych, wyrobom takim można nadać nowe funkcje. Modyfikacja nie może jednak negatywnie wpływać na posiadane, specyficzne, właściwości włókien. Wymóg ten w wypadku najczęściej stosowanych wypełniaczy osnowy polimerowej w postaci włókien o rozmiarach cząstek rzędu kilkudziesięciu mikrometrów jest niezmiernie trudny do spełnienia lub wręcz niemożliwy do uzyskania. Domieszki o takich wymiarach negatywnie wpływają na reologię past czy roztworów przędzalniczych oraz powodują niekorzystne zmiany struktury i właściwości mechanicznych tworzonych z nich produktów. Zastosowanie

nanocząstek umożliwia otrzymywanie materiałów włókienniczych funkcjonalnych i inteligentnych, a przy tym nie wpływa negatywnie na ich strukturę i wytrzymałość.

Modyfikację objętościową włókien można wykonać za pomocą suchych nanocząstek lub roztworów koloidalnych, przy czym koloidów nie można dodawać do stopu polimeru. Suche nanocząstki należy bardzo dokładnie zdyspergować, co okazuje się niezmiernie trudnym procesem ze względu na właściwości reologiczne ośrodka, w którym ten proces należy wykonać. Ponadto stosowanie suchych nanocząstek powoduje zagrożenie dla osób prowadzących ich dyspergowanie. Z tego powodu rozpoczęto badania nad syntezą nanocząstek bezpośrednio w roztworze przędzalniczym. Sposób ten jest pozbawiony wymienionych wyżej wad.

Badania autorki w zakresie stosowania domieszek funkcjonalnych do modyfikacji właściwości powierzchni wyrobów włókienniczych, realizowane samodzielnie lub z jej istotnym udziałem, obejmowały:

- modyfikację powierzchni wyrobów włókienniczych nanocząstkami funkcjonalnymi, które nanoszono na powierzchnie tkanin lub dzianin z włókien naturalnych lub syntetycznych metodą powlekania bezpośredniego lub odwracalnego,
- modyfikację powierzchni tkanin z włókien chemicznych pod wpływem plazmy niskotemperaturowej,
- badanie i wyjaśnienie zjawisk zachodzących na powierzchni włókien poddanych działaniu wyładowań koronowych,
- tworzenie warstwowych struktur włóknisto-tworzywowych o właściwościach biobójczych lub bakteriostatycznych, czy też chroniących przed działaniem promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie częstotliwości.

Zastosowane metody, realizowane jako poszczególne zadania, zostały ogólnie podzielone na fizyczne i chemiczne sposoby modyfikacji powierzchniowej wyrobów włókienniczych. Większość prac autorki dotyczyła badań metod fizycznej modyfikacji powierzchni, głównie tkanin lub dzianin zarówno z włókien naturalnych, jak i syntetycznych.

Do oryginalnych osiągnięć autorki można zaliczyć immobilizację dwutlenku tytanu na powierzchni tkanin z włókien syntetycznych metodą nagniatania statycznego



po wstępnej aktywacji plazmą niskotemperaturową oraz opracowanie procesu syntezy nanocząstek *in situ* w roztworze przedzalniczym.

Do innych badań autorki, realizowanych samodzielnie lub prowadzonych z jej istotnym udziałem, w wymienionym wyżej zakresie, należy zaliczyć:

- prace nad wzrostem tlenku cynku na różnych tkaninach w procesie bezpośredniego wzrostu struktur quasi-jednowymiarowych (1D),
- badania kinetyki powstawania *in situ* nanocząstek w roztworze przedzalniczym,
- kompleksową charakteryzację włókien nanokomozytowych.

Nanocząstki syntezowano metodą chemiczną *in situ* w roztworach przedzalniczych, stosując prekursory odpowiednich jonów, stabilizatory oraz reduktor. Przedstawiona w monografii metoda funkcjonalizacji włókien w wyniku syntezy bezpośredniej nanocząstek w roztworze polimeru włóknotwórczego jest również metodą nowatorską. Opracowanie jej wymagało rozwiązania szeregu problemów i wyjaśnienia wielu zjawisk, ponieważ proces syntezy nanocząstek metali lub tlenków metali prowadzony jest w bezwodnym środowisku o wysokiej lepkości. Założono przy tym, że proces formowania tak domieszkowanych włókien powinien być prowadzony w standardowych warunkach, typowych dla włókien poliakrylonitrylowych.

Modyfikację powierzchni i objętości włókien syntetycznych za pomocą materiałów o wymiarach nano- i mikrometrowych prowadzono w celu opracowania funkcjonalnych materiałów włókienniczych, wykazujących unikatowe właściwości:

- superhydrofilowość,
- superhydrofobowość – „efekt kwiatu lotosu”,
- pochłanianie, rozpraszanie lub/i odbicie promieniowania elektromagnetycznego,
- ochrona przed promieniowaniem elektromagnetycznym z zakresu UV,
- działanie antybakteryjne lub przynajmniej bakteriostatyczne,
- działanie antystatyczne,
- dobre przewodzenie elektryczne itp.

Autorka jest przekonana, że zagadnienia przedstawione w niniejszej monografii odegrają znaczącą rolę w projektowaniu, wytwarzaniu i modyfikacji włókien nowej

generacji (innowacyjnych, *smart*), a także będą impulsem do dalszych badań nad ich doskonaleniem i coraz szerszym zastosowaniem.

## Literatura

1. Adams L.K., Lyon D.Y., Alvarez P.J.J., *Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions*, Water Research, 40, (2006), s. 3527÷3532.
2. Anghelina V.F., Popescu I.V., Gaba A., Popescu I.N., Despa V., Ungureanu D., *Structural Analysis of Pan Fiber by X-Ray Diffraction*, Journal of Science and Arts, 1(12), (2010), s. 89÷94.
3. Aruoja, V., Dubourguier, H.C., Kasemets, K., Kahru, A., *Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata*, Science of the Total Environment, 407, (2009), s.1461÷1468.
4. Audemars G., patent E.P. 283, (1855).
5. Bahramzadeh S., Abdizadeh H., Golobostanfard M.R., *Controlling the morphology and properties of solvothermal synthesized Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanoparticles by solvent type*, Journal of Alloys and Compounds, 642, (2015), s. 124÷130.
6. Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., *Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, (2003), s. 1043÷1054.
7. Ballato J. and Dragic P., *Materials Development for Next Generation Optical Fiber*, Materials, 7, (2014), s. 4411÷4430.
8. Baradaran Z., Bayati R., *A green chemical method for synthesis of ZnO nanoparticles from solid-state decomposition of Schiff-bases derived from aminoacetalanine complexes*, Ceramics International, 41, (2015), s. 8382÷8387.
9. Bauhofer W., Kovacs J.Z., *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, Composites Science and Technology, 69, (2009), s. 1486÷1498.
10. Becheri A., Durr M., Nostro P.L., Baglioni P., *Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers*, Journal of Nanoparticle Research, 10, (2007), s. 679÷689.
11. Blicharski M., *Odkształcenie i pękanie*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2002.
12. Blicharski M., *Wstęp do inżynierii materiałowej*, WNT, Warszawa 2004.
13. Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J., *Gaz discharge plasmas and their applications*, Spectrochimica. Acta B, 57, (2002), s. 609÷658.
14. Boguń M., Mikołajczyk T., Szparaga G., Kurzak A., Wójcik M., *Comparative Analysis of the Influence of the Kind and Amount of Two Ferromagnetic Nanoadditives on the Structural Properties of Precursor Polyacrylonitrile Fibres*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 5, (2008), s. 48÷53.
15. Brochocka A., Okrasa M., Orlikowski W., *Technologia Elektretowych Materiałów Polimerowych z Dodatkiem Modyfikatorów Przeznaczonych do Stosowania w Sprzęcie Ochrony Układu Oddechowego*, Mat. Konferencji Technicznych i Specjalnych Wyrobów Włókienniczych InnovaTex, s. 16÷17, Łódź 2014.
16. Bryjak M., Gancarz I., Smolinska K., *Plasma nanostructuring of porous polymer membranes*, Advances in Colloid and Interface Science, 161, (2010), s. 2÷9.
17. Brzeziński S., **Karbownik I.**, Rybicki T., Malinowska G., *Light, multi-layer, screening textiles with a high capacity for absorbing electromagnetic fields in the high frequency range*, International Journal of Materials Research, 5, (2012), s. 638÷642.
18. Brzeziński S., **Karbownik I.**, Rybicki T., Malinowska G., Śledzińska K., Krawczyńska I., Lao M., Zgł. Pat. P391671 z dnia 29.06.2010.
19. Brzeziński S., Maruszewski K., Jasiorski M., Ornat M., Malinowska G., Borak B., **Karbownik I.**, *Wodoszczelne, higieniczne, modyfikowane nanocząstkami materiały powłokowe o właściwościach bakteriostatycznych*, Inżynieria Materiałowa, 6, (2006), s.1343÷1349.
20. Brzeziński S., Maruszewski K., Jasiorski M., Ornat M., Malinowska G., Borak B., **Karbownik I.**, *Bacteriostatic textile-polymeric coat materials modified with nanoparticles*, Polimery, 52, (2007), s. 362÷366.
21. Brzeziński S., Połowiński S., Kowalczyk D., **Karbownik I.**, Malinowska G., *Effect of the Corona Discharge Treatment of Polyester Fabrics on their Adhesive Properties*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 4, (2009), s. 98÷102.

22. Brzeziński S., Rybicki T., Malinowska G., **Karbownik I.**, Rybicki E., Szugajew L., Lao M., Śledzińska K., *Textile Multi-layer Systems for Protection against Electromagnetic Radiation*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2, (2009), s.66÷71.
23. Brzeziński S., Rybicki T., **Karbownik I.**, Śledzińska K., Krawczyńska I., *Usability of a Modified Method for Testing Emissivity to Assess the Real Shielding Properties of Textiles*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 5, (2010), s. 76÷80.
24. Brzeziński S., Rybicki T., Malinowska G., **Karbownik I.**, Rybicki E., Szugajew L., *Effectiveness of Shielding Electromagnetic Radiation and Assumption for Designing the Multi-layer Structures of Textile Shielding Materials*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 1, (2009), s. 60÷65.
25. Brzeziński S., Zenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., **Karbownik I.**, Lutomirski S., Malinowska G., *Zastosowanie wyladowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych – analiza problemu, konstrukcja urządzeń i badania wstępne*, *Polimery*, 54, (2009), s. 421÷429.
26. Brzeziński S., Zenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., **Karbownik I.**, Lutomirski S., Malinowska G.: *Zastosowanie wyladowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów poliestrowych*, *Polimery*, 54, (2009), s. 552÷558.
27. Bucheńska J., Słomkowski S., Tazbir L.W., Sobolewska E., *Poly(ethylene terephthalate) yarn with antibacterial properties*, *Journal of Biomaterial Science Polymer Edition*, 12, (2001) s. 55÷62.
28. Bucheńska J., Polyamide fibers (PA6) with antibacterial properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, (1996), s. 567÷576.
29. Bucheńska J., Słomkowski S., Tazbir J., Sobolewska E., Timler D., **Karbownik I.**, Patent PL 199715.
30. Bucheńska J., Słomkowski S., Tazbir J., Sobolewska E., Timler D., **Karbownik I.**, Patent PL 201022.
31. Byrappa K., Ohara S., Adschiri T., *Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology-towards biomedical applications*, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, (2008), s. 299÷327.
32. Bywater N., *Forecast Trends in the global production of syntetic fibers*, *International Fiber Journal*, 2, (2010), s. 4÷8.
33. Carp O., Huisman C.L., Reller A., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, *Progress in Solid State Chemistry*, 32, (2004), s. 33÷177.
34. *Chemical Fibers International*, 3, 4, (2009).
35. *Chemical Fibers International*, 3, 8, (2000)
36. *Chemical Fibers International*, 4, 18, (1998).
37. *Chemical Fibers International*, 4, 202, (2005).
38. Chen J.Y., Sun L., Jiang W., Lynch V.M., *Antimicrobial regenerated cellulose/nano-silver fiber without leaching*, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 30, (2015), s. 17÷33.
39. Choi W.S., Koo H.Y., Kim J.Y., Huck W.T.S., *Collective behavior of magnetic nanoparticles in polyelectrolyte brushes*. *Advanced Materials*, 20, (2008), s. 4504÷4508.
40. Choudhury Ch.K. and Roy S., *Structural and dynamical properties of polyethylenimine in explicit water at different protonation states: a molecular dynamics study*, *Soft Matter*, 9, (2013), s. 2269÷2281.
41. Ciszewski A., Kunicki J., Garnarcz I., *Usefulness of microporous hydrophobic polypropylene membranes after plasma-induced graft polymerization of acrylic acid for high-power nickled-cadmium batteries*, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), s. 5207÷5212.
42. Clauss B. and Schawaller D. *Modern Aspects of Ceramic Fiber Development*, *Advances in Science and Technology*, 50, (2006), s. 1÷8.
43. Colson P., Henrist C., Cloots R., *Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials*, *Journal of Nanomaterials*, 2013, (2013), Article ID 948510, 19 pages.
44. Cross C.F., Bezan E.J., Beadle C., Patent E.P. 8700.
45. Daniel M.Ch., Astruc D., *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties and Applications toward Biology*, *Catalysis and Nanotechnology*, *Chem. Rev.*, 104, (2004), s. 293÷346.

46. Daniszewska A., Łojkowski W., Fecht H., Kurzydłowski K.J., Narkiewicz U., Salishchev G.A., Zehetbauer M.J., Kulczyk M., Chmielecka M., Kuzienko D., *Metallic Nano-Materials and Nanostructures: Development of Technology Roadmap*, Solid State Phenomena, 114, (2006), s. 345÷350.
47. Dastjerdia R., Montazera M., Shahsavan S., *A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 81, (2010), s. 32÷41.
48. Datye A.K., *J. Electron microscopy of catalysts*, Journal of Catalysis, 216, (2003), s. 144÷154.
49. De Vries K.L., Lloyd B.A., Williams M.L., *ReactionRate Model for Fracture in Polymeric Fibers*, Journal of Applied Physics 42, (1971), s. 4644÷4653.
50. Dereń J., Haber J., Pampuch R., *Chemia ciała stałego*, PWN, Warszawa 1975.
51. Dobrzański L.A., *Metalowe materiały inżynierskie*, WNT, Warszawa 2004.
52. Dole M., Mack L., Kines R., *Gas phase macroions, Molecular beams of macroions*, Journal of Chemical Physics, 49, (1968), s. 2240÷2249.
53. Domaradzki J.; Kaczmarek D.; Prociow E.L. et al., *Microstructure and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 513, (2006), s. 269÷274.
54. Drozin V.G., *The electrical dispersion of liquids as aerosols*, Journal of Colloid Interface Science, 10, (1955), s. 158÷164.
55. Emslie Ch., *Review of Optical Sources for Polymer Optical Fibers*, Journal of materials Science, 23, (1988), s. 2281÷2293.
56. Feng M., Chen Y., Gu L., He N., Bai J., Lin Y., Zhan H., *CdS nanoparticles chemically modified PAN functional materials: Preparation and nonlinear optical properties*, European Polymer Journal, 45, (2009), s. 1058÷1064.
57. Fiedot M., **Karbownik I.**, Maliszewska I., Rac O., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., *Deposition of one-dimensional zinc oxide structures on polypropylene fabrics and their antibacterial properties*, Textile Research Journal, 85, (2015), s. 1340÷1354.
58. Fiedot M., Rac O., **Karbownik I.**, Teterycz H., *Osadzanie nanostruktur tlenku cynku na materiałach włókienniczych*, Interdyscyplinarność badań naukowych, Praca zbiorowa pod redakcją Jarosława Szreka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 205÷210, Wrocław 2012.
59. Fiedot M., Rac O., **Karbownik I.**, Teterycz H., *Wpływ rodzaju polimeru stabilizującego na rozmiar i kształt nanocząstek tlenku cynku*, Interdyscyplinarność badań naukowych, praca zbiorowa pod red. Jarosława Szreka. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 149÷154, Wrocław 2014.
60. Formhals A., Patent, US 1975504, (1934).
- 60A. Fridman A. Chirokov A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*, Journal of Physics D: Applied Physics, 38, (2005), s. 21÷24.
61. Frydrysiak M., *Symulacja i modelowanie tekstronicznej odzieży grzewczej*, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 1092, Włókiennictwo, Łódź 2011.
62. Fu G., Vary P., Lin C.T., *Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings*, Journal of Physical Chemistry B, 109, (2005), s. 8889÷8898.
63. Fuhlame M., *An Essay on combustion with a view to a New art. Dying and Painting*, Cooper Journal, London UK, 1794.
64. Fujishima A., Honda K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature, 238, (1972), s. 37÷38.
65. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., *Titanium dioxide photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 1C, (2000), s. 1÷21.
66. Furtak N.T., Skrzetuska E., Krucińska I., *Development of Screen-Printed Breathing Rate Sensors*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 21, (2013), s. 84÷88.
67. Galvin C.J., Genzer J., *Applications of surface-grafted macromolecules derived from post-polymerization modification reactions*, Progress in Polymer Science, 37, (2012), s. 871÷906.
68. Gan W., Xu B., Dai H.-L., *Activation of Thiols at a Silver Nanoparticle Surface*, Angewandte Chemie International Edition, 50, (2011), s. 6622÷6625.

69. Gancarz I., Poźniak G., Bryjak J., Bryjak M., Kunicki J., *Plasma Modification of Polymer Membranes*, Membrane Modification Technology and Applications, Taylor & Francis Group, LLC, (2012), s. 179÷214.
70. García-Pena N. G., Redón R., Herrera-Gomez A., Fernández-Osorio A.L., Bravo-Sanchez M., Gomez-Sosa G., *Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles*, Applied Surface Science, 340, (2015), s. 25÷34.
71. Gassan J., Gutowski V.S., *Effect of Corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites*, Composites Science and Technology, 60, (2000), s. 2857÷2863.
72. Gharagozlou M., Baradaran Z., Bayati R., *A green chemical method for synthesis of ZnO nanoparticles from solid-state decomposition of Schiff-bases derived from aminoacetalanine complexes*, Ceramics International, 41, (2015), s. 8382÷8387.
73. Golas P.L., Louie S., Lowry G.V., Matyjaszewski K., Tilton R.D., *Comparative study of polymeric stabilizers for magnetite nanoparticles using, ATRP*, Langmuir, 26, (2010), s. 16890÷16900.
74. Goldman J., Amouroux E.E., Kunhart L.H., Luesseu E., *Electrical Breakdown and Discharge in Gases, Macroscopic Processes and Discharges*, Plenum, New York, (1983), s. 293.
75. Gould P., *Smart, clean surfaces*, Materials today, 6, (2003), s. 44÷48.
76. Grubbs R.B., *Roles of Polymer Ligands in Nanoparticle Stabilization*, Polymer Reviews, 47, (2007), s. 197÷215.
77. Gryz K., Karpowicz J., Kurczewska A., Stefko A., Smalcerz A., *Ograniczenie ryzyka zawodowego przy źródłach pól elektromagnetycznych (3) – przegląd wybranych materiałów barierowych*, Bezpieczeństwo pracy – nauka i praktyka, 3, (2009), s. 22÷26.
78. Guo H., Sreekumar T.V., Liu T., Minus M., Kumar S., *Structure and properties of polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite films*, Polymer, 46, (2005), s. 3001÷3005.
79. Gupta S.M., Tripathi M., *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, 56, (2011), s. 1639÷1657.
80. Handbook of Microscopy for Nanotechnology, Ed. Yao N., Wang Z. L., Kluwer Academic Publishers, Boston USA, 2005.
81. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A., *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, Japanese Journal of Applied Physics, 44, (2005), s. 8269÷8285.
82. Hirota K., Sugimoto M., Kato M., Tsukagoshi K., Tanigawa T., Sugimoto H., *Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions*, Ceramics International, 36, (2010), s. 497÷506.
83. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, 95, (1995), s. 69÷96.
84. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B., *Surfactant-polymer systems. In: Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, 2002, s. 277÷303.
85. Hosaka N., Torikai N., Otsuka H., Takahara A., *Structure and Dewetting Behavior of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Filled Polystyrene Thin Films*, Langmuir, 23, (2007), s. 902÷907.
86. Hsieh S.H., Zhang F.R., Li H.S., *Anti-ultraviolet and physical properties of woolen fabrics cured with citric acid and TiO<sub>2</sub>/chitosan*, Journal of Applied Polymer Science, 100, (2006), s. 4311÷4319.
87. <http://www.dreamstime.com>
88. <http://www.lumigram.com/catalog/?cPath=>
89. <http://www.odziez÷medyczna.pl/pl/i/Odziez÷antybakteryjna÷Sanitized÷/26>.
90. Huang T., Xu X.÷H.N., *Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy*, Journal of Materials Chemistry, 20, (2010), s. 9867÷9876.
91. Humbert S., Lame O., Seguela R., Vigier G., *A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers*, Polymer, 52, (2011), s. 4899÷4909.
92. Inderjeet K., Sharma N., Kumari V., *Modification of fiber properties through grafting of acrylonitrile to rayon by chemical and radiation methods*, Journal of Advanced Research, 4, (2013), s. 547÷557.

93. Ino J.M., Chevallier P., Letourneur D., Mantovani D. and Le Visage C., *Plasma functionalization of poly(vinyl alcohol) hydrogel for cell adhesion enhancement*, Biomaterials, 3, (2013), e 25414 (epub).
94. Janković B., *Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods*, Chemical Engineering Journal, 139, (2008), s. 128÷135.
95. Jantas R., Połowiński S., *Modifying of Polyester Fabric Surface with Polyelectrolyte Nanolayers Using the Layer-by-layer Deposition Technique*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2, (2007), s. 97÷99.
96. Jarosz M., Kapusta-Kołodziej J., Jaskuła M., Sulka G.D., *Effect of Different Polishing Methods on Anodic Titanium Dioxide Formation*, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials (2015) <http://dx.doi.org/10.1155/2015/295126>.
97. Jasiorski M., Leszkiewicz A., Brzeziński S., Bugła-Płoskońska G., Malinowska G., Borak B., **Karbownik I.**, Baszczuk A., Stręk W., Doroszkiewicz W., *Textile with silver silica apheres: its antimicrobial activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 51, (2009), s. 330÷334.
98. Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Sharaf M.A., Jasiuk I., *Experimental trends in polymer nanocomposites—a review*, Materials Science and Engineering: A 398, (2005), s. 1÷11.
99. Kandasamy S. and Sorna Prema R., *Methods of synthesis of nano particles and its applications*, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7, (2015), s. 278÷285.
100. Karaszewska A., Bucheńska J., *Antybakteryjne i atrombogeniczne włókna poliestrowe*, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Włókiennictwo, 64, (2008), s. 59÷73.
101. **Karbownik I.**, *Antybakteryjne włókna ciągle z poli(tereftalanu etylenowego) do zastosowań medycznych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Włókiennictwo, 61, (2005), s. 31÷41.
102. **Karbownik I.**, Bucheńska J., Lipp-Symonowicz B., Wrzosek H., *Studies on the Influence of Grafting PET Fibres with Acrylic Acid on Molecular Orientation*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 5, (2008), s. 108÷111.
103. **Karbownik I.**, Bucheńska J., Oczkowski M., *Evaluation of grafting polyester yarn with acrylic acid*, Przegląd Włókienniczy, 4, (2006), s. 27÷30.
104. **Karbownik I.**, Fiedot M., Rac O., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., *Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties*, Polymer, 75, (2015), s. 97÷108.
105. **Karbownik I.** i inni, Patent PL 215193.
106. **Karbownik I.** i inni, Patent. PL 220522.
107. **Karbownik I.** i inni, Patent PL 215190.
108. **Karbownik I.** i inni, Patent PL 215191.
109. **Karbownik I.** i inni, Patent PL 215192.
110. **Karbownik I.**, Kowalczyk D., Malinowska G., Paruch B., *Antibacterial Properties of Polyester Fibres` Materials with Titanium Dioxide Deposited on Their Surface*, Acta Physica Polonica A, 116, (2009), s. 169÷171.
111. **Karbownik I.**, Kowalczyk D., Tracz A., Zgł. Pat. P393913 z dnia 11.02.2011.
112. **Karbownik I.**, Oleś D., Fiedot M., Rac O., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., *Synteza nanocząstek dwutlenku tytanu i ich właściwości*, Komputerowe wspomaganie badań naukowych Tom XXI, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego pod red. Zarzycki J., (2014), s. 41÷51.
113. **Karbownik I.**, Rac O., Fiedot M., Suchorska-Woźniak P., Teterycz H., *In situ preparation of silver-polyacrylonitrile nanocomposite fibres*, European Polymer Journal, 69, (2015), s. 385÷395.
114. Keidel E., *Die Beeinflussung der Lichtechtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes*, Farben-Zeitung, 34, (1929), s. 1242÷1243.
115. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. and Schatz G.C., *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, Journal of Physical Chemistry, B: 107, (2003), s. 668÷677.
116. Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, PWN, Warszawa 2008.
117. Koike Y., Asai M., *The future of plastic optical fiber*, NPG Asia Materials, 1, (2009), s. 22÷28.

118. Kolmakov A., Moskovits M., *Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional metal Oxide Nanostructures*, Annual Review of Material Research, 34, (2004), s. 151÷180.
119. Kong P., Kawczak A., *Plasma Synthesis of Nanoparticles for Nanocomposite Energy Applications*, 8th World Congress Nanocomposites, San Diego USA, 2008.
120. Kong X. Y., Wang Z. L., *Polar-surface dominated ZnO nanobelts and the electrostatic energy, induced nanohelices, nanosprings, and nanospirals*, Applied Physics Letters, 84, (2004), s. 975÷977.
121. Kornak R., Maruszewski K., Stręk W. et al., *Electric and magnetic properties of sol-gel silica powders doped with ferrofluid*, Journal of Alloys and Compounds, 380, (2004), s. 268÷273.
122. Korobeinyk A.V., Whitby R.L.D., Mikhalovsky S.V., *High temperature oxidative resistance of polyacrylonitrile-methylmethacrylate copolymer powder converting to a carbonized monolith, A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*, European Polymer Journal, 48, (2012), s. 97÷104.
123. Kowalewski T.A., Błoński S., Barral S., *Experiments and modeling of electrospinning process*, Bulletin Polish Academy of Sciences, 52, (2005), s. 385÷399.
124. Kozicki M., Sasiadek E., **Karbownik I.**, Maniukiewicz W., *Doped polyacrylonitrile fibres as UV radiation sensors*, Sensors and Actuators B, 213, (2015), s. 234÷243.
125. Krucińska I., Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W., *Printed Textiles with Chemical Sensor Properties*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 4, (2014), s. 68÷72.
126. Krucińska I., Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W., *Prototypes of Carbon Nanotube-Based Textile Sensors Manufactured by the Screen Printing Method*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2, (2012), s. 79÷83.
127. Krucińska I., Urbaniak-Domagala W., Skoneczna M., Cosseddu P., Bonfiglio A., *Possibility of the Application of Low Temperature Plasma for the Deposition of a Polypyrrole Insulating Layer to Construct a Textile-Based Organic Field Effect Transistor*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 1, (2011), s. 78÷83.
128. Kulkarnia A., Tourrette A., Warmoeskerken Marijn M.C.G., Jovic D., *Microgel-based surface modifying system for stimuli-responsive functional finishing of cotton*, Carbohydrate Polymers, 82, (2010), s. 1306÷1314.
129. Kulpinski P., *Cellulose nanofibers prepared by the N-methyl-morpholine-N-oxide method*, Journal of Applied Polymer Science, 98, (2005), s. 1855÷1859.
130. Kumar C.G., Mamidyala S.K., *Extracellular synthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of Pseudomonas aeruginosa*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 84, (2011), s. 462÷466.
131. Kumar S., *Self-Cleaning Finish on Cotton Textile Using Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Nano Finish*, Journal of Polymer and Textile Engineering, 2, (2015), s. 01÷05.
132. Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Warszawa, PWN, 2011.
133. Larrondo L., Manley R., *Electrostatic fiber spinning from polymer melts. 2. Examination of the field in an electrically driven jet*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 19, (1981), s. 921÷932.
134. Lee H.K., Jeong E.H., Baek Chi K., Youk Ji Ho, *One-step preparation of ultrafine poly(acrylonitrile) fibers containing silver nanoparticles*, Materials Letters, 59, (2005) s. 2977÷2980.
135. Lempa E., *Wege der Geruchshemmung auf Heimtextilien*, Melliand Textilberichte, 6, (2005), s. 459÷462.
136. Li M., Lin D., Zhu L., *Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to Escherichia coli*, Environmental Pollution, 173, (2013), s. 97÷102.
137. Li M.H., Pokhrel S., Jin X., Madler L., Damoiseaux R., Hoek E.M.V., *Stability, bioavailability, and bacterial toxicity of ZnO and iron-doped ZnO nanoparticles in aquatic media*, Environmental Science & Technology, 45, (2011), s. 755÷761.
138. Li Q., Chen S.L., Jiang W.C., *Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat*, Journal of Applied Polymer Science, 103, (2007), s. 412÷416.



139. Li Y., Zhang W., Niu J. and Chen Y., *Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles*, ACS Nano, 6, (2012), s. 5164÷5173.
140. Li M., Zhu L.Z., Lin D.H., *Toxicity of ZnO nanoparticles to Escherichia coli: mechanism and the influence of medium components*, Environmental Science & Technology, 45, (2011), s. 1977÷1983.
141. Lim Z.H., Chia Z.X., Kevin M., Wong A.S.W., Ho G.W., *A facile approach towards ZnO nanorods conductive textile for room temperature multifunctional sensors*, Sensors & Actuators B, 151, (2010), s. 121÷126.
142. Liu X, Chang H., Li Y., Huck W.T. S., Zheng Z., *Polyelectrolyte-bridged metal/cotton hierarchical structures for highly durable conductive yarns*, ACS Applied Material Interfaces, 2, (2010), s. 529÷535.
143. Liu Y., Choi Y.H., Chae H.G., Gulgunje P., Kumar S., *Temperature dependent tensile behavior of gel-spun polyacrylonitrile and polyacrylonitrile/carbon nanotube composite fibers*, Polymer, 54, (2013), s. 4003÷4009.
144. Lu Y, Mei Y, Walker R, Ballauff M, Drechsler M., *Nano-tree-type spherical polymer brush particles as templates for metallic nanoparticles*, Polymer, 47, (2006), s. 4985÷4995.
145. Maciejewski H., Dutkiewicz M., Byczyński Ł., Marciniak B., *Silneskwioksany jako nanonapelniacze*, Polimery 57, (2012), s. 535÷545.
146. Mao S.S., *Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors*, International Journal of Nanotechnology, 1, (2004), s. 431÷451.
147. Mao Z., Shi Q., Hang L., Cao H., *The formation and UV-blockinh of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric*, Thin Solid Films, 517, (2009), s. 2581÷2686.
148. Martin J.W., *Precipitation Hardening*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford 1998.
149. Maruszewski K., Stręk W., Jasiorski M. et al., *Technology and applications of sol-gel materials*, Radiation Effects and Defects, 158, (2003), s. 439÷450.
150. Materiały informacyjne firmy Bekaert Fibre Technologies 2012.
151. Materiały informacyjne firmy Epiropic Fibers Ltd, 2014.
152. Materiały informacyjne firmy Europa NCT Sp. z o.o., 2014.
153. Materiały informacyjne firmy Fibretech, 2014.
154. Materiały informacyjne firmy imbud GmbH ELITEX®S.C.
155. Materiały informacyjne firmy Koolon Fiber Technology Co., 2012.
156. Materiały informacyjne firmy Kuraray Co.Ltd, 2011.
157. Materiały informacyjne firmy Motorola.
158. Materiały informacyjne firmy Nanostructured & Amorphous Materials Inc, 2010.
159. Materiały informacyjne firmy Nippon Seisen Co., 2015.
160. Materiały informacyjne firmy R÷Stat, 2014.
161. Materiały informacyjne firmy Shakespeare Conductive Fibers, 2014.
162. Materiały informacyjne firmy Smart Fiber AG, 2013.
163. Materiały informacyjne firmy Statex Production & Vertriebs GmbH, 2014.
164. Materiały informacyjne firmy Swiss Shield EMI, 2014.
165. Materiały informacyjne firmy Ugitech 2014.
166. Mielicki J., *Zarys chemicznej obróbki wyrobów włókienniczych*, WNT, Warszawa 1991.
167. Mikołajczyk T., Boguń M., Szparaga G., *Influence of the Type of Montmorillonite and the Conditions of Fibre Formation from a Polyacrylonitrile Nanocomposite on the Fibre Properties*, Fibres & Textiles in Eastern Europe 15, (2007), s.105÷107.
168. Mills A., Hunte S.L., *An overview of semiconductor photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology, 108A, (1999), s. 1÷35.
169. Min B.G., Chae H.G., Minus M.L., Kumar S., *Polymer/carbon nanotube composite fibers – An overview*, Functional Composites of Carbon Nanotubes and Applications, Transworld Research Network, Kerala, Indi, 2009, s. 43-73.
170. Modoweopowiesci.blogspot.com.(www.dreamstime.com)
171. Mori K., *Photo÷functionalized materials using nanoparticles*, Photocatalysis, Journal Society Powder Technology, 41, (2004), s. 750÷756.

172. Muñoz J.E., Cervantes J., Esparza R., Rosas G., *Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling*, Journal of Nanoparticle Research, 9,(2007), s. 945÷950.
173. Murawska M., Wiatr M., Nowakowski P., Szutkowski K., Skrzypczak A., et. al., *The structure and morphology of gold nanoparticles produced in cationic gemini surfactant systems*, Radiation Physics and Chemistry, 93, (2013), s. 160÷167.
174. Mushran S.P., Agrawal M.C., Mehrotra R.M., Sanehi R.J., *Applications of Oligopeptides and Liquid Crystals for Chemical Sensing*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, DOI: 10.1039/DT9740001460, (1974), s. 1460÷1462.
175. Napper D.H., *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London 1983
176. Ohira T., Yamamoto O., Iida Y., Nakagawa Z., *Antibacterial activity of ZnO powder with crystallographic orientation*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 19, (2008), s. 1407÷1412.
177. Ouyang Q., Cheng L., Wang H., Li K., *Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile*, Polymer Degradation and Stability, 92, (2008), s. 1421÷1432.
178. Pal M., Garcia Serrano J., Santiago P., Pal U., *Size-Controlled Synthesis of Spherical TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Morphology, Crystallization and Phase Transition*, The Journal of Physical Chemistry, 111C, (2007), s. 96÷102.
179. Parka Y.H., Park Ch.R., *Preparation of conducting polyacrylonitrile/polyaniline composite films by electrochemical synthesis and their electroactivity*, Synthetic Metals, 118, (2001), s. 187÷192.
180. Parthasarathi V., Thilagavathi G., *Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles and their applications to textiles for microbe resistance*, Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, 6, (2009), s. 01÷08.
181. Patent E.P. 1020
182. Patent Niemiecki 108511
183. Patent Niemiecki 70999
184. PN=87/M=04250 Warstwa wierzchnia. Terminologia.
185. Polmear I.J., *Metallurgy of the Light Metals*, Halsted Press, 1996.
186. Połowińska A., Dems H., Skwarski T., *Produkty reakcji wielofunkcyjnych epoksydów z aminami wielofunkcyjnymi*, Kwartalnik Włókna Chemiczne, 1, (1979), s. 94÷95.
187. Post E.R., Orth M., Russo P.R., Gershenfeld N., *E-broidery: Design and fabrication of textile-based computing*, IBM System Journal, 384, (2000).
188. Premanathan M., Karthikeyan K., Jeyasubramanian K., Manivannan G., *Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation*, Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine, 7, (2011), s. 184÷192.
189. Quere D., *Drops at rest on a tilted plane*, Langmuir, 14, (1998), s. 2213÷2216.
190. Rabiej M., *A hybrid immune-evolutionary strategy algorithm for the analysis of the wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers*, Journal of Applied Crystallography, 47, (2014), s. 1502÷1511.
191. Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A., *A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber*, Polymer Degradation and Stability, 92, (2007), s. 1421÷1432.
192. Rahatekar S.S., Rasheed A., Jain R., Zammarano M., Koziol K.K., Windle A.H., Gilman J.W., Kumar S., *Solution spinning of cellulose carbon nanotube composites using room temperature ionic liquids*, Polymer, 50, (2009), s. 4577÷4583.
193. Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K., *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, John Wiley & Sons, 2006.
194. Raport Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wzszego Nanonauka i Nanotechnologia, Narodowa Strategia dla Polski, Warszawa 2006.
195. Rather B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., *Biomaterials Science in Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, Harcourt Brace & Company USA, 1996.
196. Rayleigh L., *On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity*, Philosophical Magazine, 14, (1882), s. 184÷189.
197. Reneker D.H., Yarin A.L., *Electrospinning jets and polymer nanofibers*, Polymer, 49, (2005), s. 2387÷2425.

198. Rottstegge J. (Qiao Y.K.), Zhang X., Zhou Y., Xu D., Han C.C., Wang D., *Polymer Nanocomposite Powders and Melt Spun Fibers Filled with Silica Nanoparticles*, Journal Applied of Polymer Science, 103, (2007), s. 218-227.
199. Rozenberg B.A., Tenne R., *Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites*, Progress in Polymer Science, 33, (2008), s. 40÷112.
200. Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów (Dz.U. Nr 168, poz. 1762).
201. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz.U. z 2003 r. Nr 169, poz. 1650; Dz.U. z 2007 r. Nr 49, poz. 330).
202. Rozporządzenie Ministra Spraw Wewnętrznych i Administracji z dnia 21 kwietnia 2006 r. w sprawie ochrony przeciwpożarowej budynków, innych obiektów budowlanych i terenów (Dz.U. Nr 80, poz. 563).
203. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 6 kwietnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i znakowania produktów włókienniczych (Dz.U. Nr 81, poz. 743; Dz.U. z 2005 r. Nr 68, poz. 586; Dz.U. z 2007 r. Nr 78, poz. 526; Dz.U. z 2007 r. Nr 192, poz. 1384).
204. Schollmeyer E., *Technologie modyfikacji powierzchni wyrobów włókienniczych*, Materiały Seminarium Polskiego Komitetu Kolorystyki, Mikołajki 1996.
205. Schutze J.Y., Jeong S.E., Babayan J., Park G.S., Selwyn R.F., *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*, IEEE Transactions on Plasma Science, 26, (1998), s. 1685÷1693.
206. Sellin N., Carvalho Campos J.S., *Surface Composition Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge*, Materials Research, 6, (2003), s. 163÷166.
207. Sivakumar P.M., Balaji S., Prabhawathi V., Neelakandan R., Manoharan P.T., Doble M., *Effective antibacterial adhesive coating on cotton fabric using ZnO nanorods and chalcone*, Carbohydrate Polymers, 79, (2010), s. 717÷723.
208. Smiechowicz E., Kulinski P., Niekraszewicz B., Bacciarelli A., *Cellulose fibers modified with silver nanoparticles*, Cellulose, 18, (2011), s. 975÷985.
209. Snyders R., Zabeida O., Roberges C., Shingel K.I., Faure M.-P., Martinu L., Klemberg-Sapieha J.E., *Mechanism of adhesion between protein-based hydrogels and plasma treated polypropylene backing*, Surface Science, 601, (2007), s. 112÷122.
210. Sobczyk-Guzenda A., Gazicki-Lipman M., Szymanowski H., Kowalski J., Wojciechowski P., Halamus T., Tracz A., *Characterization of thin TiO<sub>2</sub> films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition for optical and photocatalytic applications*, Thin Solid Films, 517, (2009), s. 5409÷5414.
211. Soiński M., *Nowoczesne materiały magnetycznie miękkie w technice*, Przegląd Elektrotechniczny, 9, (1999), s. 219÷223.
212. Sójka-Ledakowicz J., Lewartowska J., Kudzin M. et al., *Modification of Textile Materials with Micro- and Nano-Structural Metal Oxides*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 16, (2008), s. 112÷116.
213. Somanathan N., Balasubramaniam B., Subramaniam V., *Grafting of Polyester Fibers*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 32, (1995), s. 1025÷1036.
214. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*, Progress in Polymer Science, 35, (2010), s. 357÷401.
215. Stafiniak A., Boratyński B., Baranowska-Korczyc A., Fronc K., Elbaum D., Tłaczała M., *Electrical Conduction of a Single Electrospun ZnO Nanofiber*, Journal of the American Ceramic Society, 97, (2014), s. 1157÷1163.
216. Stanković A., Dimitrijević S., Uskoković D., *Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 102, (2013), s. 21÷28.
217. Starzyński G., Rola warstwy wierzchniej i jej modelowanie, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN – wykład monograficzny.

218. Strobel M., Jones V., Lyons C.S., Ulsh M., Kushner M.J., Dorai R., Branch M.C., *A comparison of corona-treated and flame-treated polypropylene films*, *Plasmas and Polymers*, 8, (2003), s. 61÷95.
219. Sudarshan T.S., *New horizons in surface engineering of textiles*, *Surface Engineering*, 19, (2003), s. 01÷03.
220. Talebian N., Amininezhad S.M., Doudi M., *Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 120, (2013), s. 66÷73.
221. Tang F., Uchikoshi T., Ozawa K., Sakka Y., *Effect of polyethylenimine on the dispersion and electrophoretic deposition of nano-sized titania aqueous suspensions*, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, (2006), s. 1555÷1560.
222. Tawale J.S., Dey K.K., Pasricha R., Sood K.N., Srivastava A.K., *Synthesis and characterization of ZnO tetrapods for optical and antibacterial applications*, *Thin Solid Films*, 519, (2010), s. 1244÷1247.
223. Teterycz H., **Karownik I.**, Fiedot M., Rac O., Suchorska Woźniak P., *Metody określania średniego wymiaru nanocząstek. Porównanie technik DLS i TEM*, *Komputerowe wspomaganie badań naukowych Tom XX, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B*, 219, (2013) s. 269÷276.
224. Tong G., Du F., Wu W., Wu R., Liua F. and Li ang Y., *Enhanced reactive oxygen species (ROS) yields and antibacterial activity of spongy ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hybrid micro-hexahedra selectively synthesized through a versatile glucose-engineered co-precipitation/annealing process*, *Journal of Material Chemistry B*, 1, (2013), s. 2647÷2657.
225. Toshima N., Yonezawa T., *Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical*, *New Journal of Chemistry* 22, (1998) s. 1179÷1201.
226. Tuller H.L., *Flexible Electronics: Materials and Applications*, Springer Science and Business Media, LLC, 2009.
227. Twarowska-Schmidt K., Dutkiewicz S., Sulak K., Szczęsna-Antczak M., *wyroby włókniste z biodegradowalnych poliestrów alifatyczno-aromatycznych modyfikowanych produktami z biomasy*, referat na Konferencji Technicznych i Specjalnych Wyrobów Włókienniczych InnovaTex, Łódź 2014.
228. Tyurin A., De Filipo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A., Chidichimo G., *Particle size tuning in silver-polyacrylonitrile nanocomposites*, *eXPRESS Polymer Letters* 4, (2010), s. 71÷78.
229. Uddin M.J., Cesano F., Scarano D., Bonino F., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A., *Cotton textile fibres coated by Au/TiO<sub>2</sub> films: Synthesis, characterization and self cleaning properties*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199, (2008), s. 64÷72.
230. Umar A., Lee S., Lee Y.S., Nahm K.S., Hahn Y.B., *Star-shaped ZnO nanostructures on silicon by cyclic feeding chemical vapor deposition*, *Journal of Crystal Growth*, 277, (2005), s. 479÷484.
231. Umar A., Im Y.H., Hahn Y.B., *Evolution of ZnO nanostructures on silicon substrate by vapor-solid mechanism: Structural and optical properties*, *Journal of Electronic Materials*, 35, (2006), s. 758-765.
232. Urbańczyk G.W., *Fizyka Włókna, Molekularna i Nadmolekularna Struktura Włókna*, WNT, Warszawa 1970.
233. Urbańczyk G.W., *Mikrostruktura włókna*, WNT, Warszawa 1988.
234. Urbańczyk G.W., *Nauka o włóknie*, WNT, Warszawa 1985.
235. Vasilev K., Sah V.R., Goreham R.V., Ndi Ch., Short R.D., Griesser H.J., *Antibacterial surfaces by adsorptive binding of polyvinyl-sulphonate-stabilized silver nanoparticles*, *Nanotechnology*, 21, (2010), doi: 10.1088/0957-4484/21/21/215102. Epub 2010.
236. Vayssieres L., Keis K., Lindquist S.E., Hagfeldt A., *Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod-array of ZnO*, *Journal of Physical Chem. B*, 105, (2001) s. 3350÷3352.
237. Vigneshwaran N., Kumar S., Kathe A.A., Varadarajan P.V., Prasad V., *Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites*, *Nanotechnology*, 17, (2006) s. 5087÷5095.
238. Virella G., *Microbiology and infectious disease*, Ed. Williams & Wilkins, Philadelphia 1997.

239. Wang R., Xin J.H., Tao X.M., Daoud W.A., *ZnO Nanorods grown on cotton fabrics at low temperature*, Chemical Physics Letters, 398, (2004), s. 250÷255.
240. Wang R.H., Xin J.H., Tao X.M., *UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics*, Inorganic Chemistry, 44, (2005), s. 3926÷3930.
241. Wang Z., Liu Y., Zeng X., *One-step synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by laser ablation*, Powder Technology, 161, (2006), s. 65÷68.
242. Wang Z.L., *Nanostructures of zinc oxide*, Journal of Physics Condensed Materials, 7, (2004), s. 26÷33.
243. Wearable Electronic Sensors, For Safe and Healthy Living, Springer International Publishing Switzerland, 2015.
244. Wojcieszak D., Kaczmarek D., Domaradzki J., Prociów E., Morawski A.W., Janus M., *Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films doped with Tb*, Central European Journal of Physics, 9, (2011), s. 354÷359.
245. Wong S.W.Y., Leung P.T.Y., Djuricic A.B., Leung K.M.Y., *Toxicities of nano zinc oxide to five marine organisms: influences of aggregate size and ion solubility*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 396, (2009), s. 609÷618.
246. Xstatic, The Silver Fiber: Katalog firmy Nobel Fibres Technology.
247. Xu B., Cai Z., Wang W., Ge F., *Preparation of superhydrophobic cotton fabrics based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles and ZnO nanorod arrays with subsequent hydrophobic modification*, Surface & Coatings Technology, 204, (2010), s. 1556÷1561.
248. Xu T., Xie C.S., *Tetrapod-like nano-particle ZnO/acrylic resin composite and its multi-function property*, Progress in Organic Coatings, 46, (2003), s. 297÷301.
249. Yadav A., Prasad V., Kathe A., Raj S., Yadav D. et al., *Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles*, Bulletin of Materials Science, 29, (2006), s. 641÷645.
250. Yamamoto O., *Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide*, International Journal of Inorganic Materiale, 3, (2001), s. 643÷646.
251. Yang L., Chen J., Guo Y., Zhang Z., *Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma*, Applied Surface Science, 255, (2009), s. 4446÷4451.
252. Yu K., Wang H., Han Y., *Motion of integrated CdS nanoparticles by phase separation of block copolymers brushes*, Langmuir, 23, (2007), s. 8957÷8964.
253. Yuranova T., Laub D., Kiwi J., *Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation*, Catalysis Today, 122, (2007), s. 109÷117.
254. Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laubb D., Kiwi J., *Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 244, (2006), s. 160÷167.
255. Zeleny J., *Instability of electrified liquid surface*, Physical Review, 10, (1917), s. 01÷08.
256. Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.
257. Zgłosz. pat. P-387336 z dnia 25.09.2009.
258. Zgłosz. pat. P-388949 z dnia 02.09.2009.
259. Zhang H., Chen B., Jiang H., Wang C., Wang H., Wang X., *A strategy for ZnO nanorod mediated multi-mode cancer treatment*, Biomaterials, 32, (2011), s. 1906÷1914.
260. Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Daskalakis N., Jeuken L., Povey M., O'Neill A.J., York D.W., *Mechanistic investigation into antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles against E. coli*, Journal of Nanoparticle Research, 12, (2010), s. 1625÷1636.
261. Zhang L., Luob J., Menkhaus T.J., Varadarajuc H., Sunb Y., Fonga H., *Antimicrobial nanofibrous membranes developed from electrospun polyacrylonitrile nanofibers*, Journal of Membrane Science, 369, (2011), s. 499÷505.
262. Zhou W., Wachs I.E., Kiely Ch.J., *Nanostructural and chemical characterization of supported metal oxide catalysts by aberration corrected analytical electron microscopy*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 16, (2012), s. 01÷22.
263. Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetiuk J., Gaymans R.J., *Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles*, Polymer, 44, (2003), s. 261÷275.

**ISBN 978-83-7283-736-3**