

Modyfikacja regenerowanych mikrowłókien celulozowych wybranymi nieorganicznymi, optycznie aktywnymi nanostrukturami i ich zastosowania

Mgr inż. Małgorzata Skwierczyńska

Streszczenie

Celuloza jest niezwykle interesującym surowcem z punktu widzenia wytwarzania materiałów wielofunkcyjnych. Do jej głównych zalet należą biodegradowalność, powszechna dostępność oraz niska cena. Ponadto, dzięki właściwościom fizykochemicznym, takim jak porowatość czy obecność licznych grup -OH w strukturze, celuloza może być modyfikowana zarówno chemicznie jak i fizycznie, w celu dostosowania jej właściwości do konkretnych zastosowań. Z tego względu pochodne celulozy (włókna i papier) są stosowane do wytwarzania tzw. inteligentnych materiałów, w szczególności tekstyliów. Jednym z przykładów takich pochodnych celulozy są regenerowane włókna typu Lyocell, które są powszechnie wykorzystywane zarówno w przemyśle tekstylnym jak i papierniczym. Włókna te otrzymuje się poprzez bezpośrednie rozpuszczenie celulozy w wodnym roztworze N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO) i następane formowanie włókien techniką sucho-mokrą. Metoda NMMO umożliwia fizyczną modyfikację włókien poprzez wprowadzenie cząstek modyfikatora o odpowiednim rozmiarze i poziomie dyspersji do roztworu celulozy. Otrzymane w ten sposób włókna zawierają cząstki modyfikatora w całej swej objętości, dzięki czemu nadane właściwości są trwalsze niż w przypadku włókien modyfikowanych powierzchniowo. Nieorganiczne nanostruktury doskonale sprawdzają się jako modyfikatory włókien, ponieważ wykazują one zazwyczaj zmienione właściwości (np. spektroskopowe, termiczne, magnetyczne, etc.) w stosunku do swoich makroskopowych odpowiedników. Ta zmiana właściwości jest wynikiem zwiększonego stosunku powierzchni do objętości w przypadku małych nanostruktur.

Celem niniejszej pracy była modyfikacja regenerowanych włókien celulozowych za pomocą wybranych nanostruktur nieorganicznych wykazujących aktywność optyczną oraz ich szczegółowa charakterystyka fizykochemiczna. Modyfikacja ta miała na celu nadanie włóknom

dodatkowych właściwości (głównie aktywność optyczną), takich jak luminescencyjno-magnetycznych, termometrycznych czy plazmonicznych, co umożliwiłoby ich zastosowanie w dziedzinie inteligentnych tekstyliów.

W pierwszej części pracy przeprowadzono modyfikację włókien przy użyciu dwufunkcyjnych (wykazujących równocześnie właściwości magnetyczne i luminescencyjne lub upkonwersyjne) modyfikatorów. W tym celu zsyntetyzowano nanostruktury typu rdzeń/powłoka składające się z magnetycznego rdzenia Fe_3O_4 , pokrytego powłoką krzemionkową sfunkcjonalizowaną powierzchniowo grupami aminowymi, oraz zewnętrznej powłoki luminescencyjnej (wzbudzaną UV) lub upkonwersyjnej (wzbudzaną NIR). W skład powłoki luminescencyjnej wchodziły fluorki pierwiastków ziem rzadkich (RE), domieszkowane odpowiednimi jonami lantanowców (Ln^{3+}), tj. CeF_3 : 5 % Tb^{3+} i LaF_3 : 10 % Ce^{3+} , 30 % Gd^{3+} , 1 % Eu^{3+} , natomiast powłokę upkonwersyjną stanowił tlenofluorek itru domieszkowany iterbem i erbem, YOF : 20 % Yb^{3+} , 1 % Er^{3+} . Nanostruktury te zostały otrzymane z wykorzystaniem strategii „bottom up”, przy użyciu metod tzw. „mokrej chemii”, tj. współstrącania, metody Stöbera (hydroliza i ko-kondensacja aminowej pochodnej silanowej prowadzona na powierzchni rdzenia magnetycznego w celu wytworzenia powłoki krzemionkowej) czy metody hydrotermalnej. Zsyntetyzowane nanostruktury w formie wodnych koloidów wprowadzono do roztworu celulozy w NMMO, z którego następnie wyprzędzono techniką sucho-mokrą modyfikowane włókna celulozowe typu Lyocell. Otrzymane włókna luminescencyjno-magnetyczne oraz magnetyczno-upkonwersyjne wykazywały wielokolorową emisję, charakterystyczną dla użytego jonu aktywatora, wzbudzaną odpowiednio promieniowaniem UV lub podczerwonym (NIR). Przeprowadzone pomiary magnetyczne przy użyciu SQUIDA wykazały, że włókna luminescencyjno-magnetycznych wykazywały właściwości superparamagnetyczne, natomiast włókna magnetyczno-upkonwersyjne właściwości ferromagnetyczne, częściowo maskowane przez właściwości paramagnetyczne (pochodzące od Er^{3+}). Ze względu na homogeniczną dyspersję modyfikatora w matrycy celulozowej, właściwości mechaniczne włókien modyfikowanych były tylko nieznacznie pogorszone w porównaniu do włókien niemodyfikowanych. Dzięki temu otrzymane włókna zostały wykorzystane do wytworzenia wielofunkcyjnych materiałów (nici i dzianiny), mogących posłużyć do zabezpieczania tekstyliów przed podrobieniem.

W drugiej części pracy wytworzono włókna celulozowe modyfikowane nanodrutami złota (Au). Nanodrutu te zostały zsyntetyzowane metodą wzrostu nasion, polegającą na kontrolowanym wzroście pojedynczych kryształów Au otoczonych bromkiem cetylotrimetyloamoniowym (CTAB), w obecności azotanu srebra. Otrzymane nanodrutu Au w formie wodnego koloidu wprowadzono do roztworu celulozy w NMMO, z którego następnie wyprzędzono techniką suchomokrą modyfikowane włókna celulozowe typu Lyocell. Pomiary absorbancji potwierdziły plazmoniczny charakter otrzymanych włókien modyfikowanych. Wytworzone włókna zostały zbadane pod kątem ich zastosowania jako podłoża w powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS). Przeprowadzone pomiary, wykazały, że otrzymane włókna modyfikowane faktycznie wzmacniają sygnał Ramanowski pochodzący zarówno od prostych związków (kwas *para*-merkaptobenzoesowy, *p*-MBA) jak i złożonych molekuł (albumina surowicy bydłowej, BSA). Ponadto, włókna te gwarantują dobrą odtwarzalność sygnału Ramana oraz zadowalającą granicę detekcji wykrywanych związków. Dodatkowo, przeprowadzone pomiary absorbancji oraz zawartości nanodrutów złota we włóknach przed i po praniu, wykazały, że włókna te są odporne na pranie. Otrzymane wyniki potwierdziły, że otrzymane włókna modyfikowane nanodrutami złota mogą być z powodzeniem stosowane jako podłoża do SERS.

Ostatnia część pracy dotyczyła modyfikacji włókien celulozowych otrzymanych przy użyciu nanocząstek wykazujących temperaturowo zależną emisję upkonwersyjną. Zastosowane nanocząstki fluorku itru domieszkowanego iterbem i erbem, YF₃: 20 % Yb³⁺, 2 % Er³⁺ zostały zsyntetyzowane metodą współstrącania i następnie poddane działaniu warunków hydrotermalnych oraz wypalaniu w piecu. Zsyntetyzowane nanocząstki w formie wodnego koloidu zostały wprowadzone do roztworu celulozy w NMMO, z którego następnie wyprzędzono, techniką suchomokrą, modyfikowane włókna celulozowe typu Lyocell. Otrzymane włókna modyfikowane, po wzbudzeniu NIR wykazywały zielonkawą emisję, charakterystyczna dla jonów Er³⁺. Przeprowadzone pomiary spektroskopowe w funkcji temperatury, potwierdziły, że otrzymane włókna wykazują temperaturowo zależną emisję pochodzącą od termicznie sprzężonych poziomów (TCLs) jonów Er³⁺. W oparciu o uzyskane wyniki, wykazano, że stosunek intensywności luminescencji (LIR) pasm 525/550 nm rośnie liniowo wraz ze wzrostem temperatury oraz obliczono wartości względnej czułości i rozdzielczości temperaturowej otrzymanych włókien. Wyniki te potwierdziły, że otrzymane włókna, mogą być wykorzystane jako bezprzewodowy czujnik temperatury. Ponadto, dzięki równomiernej dyspersji modyfikatora

w matrycy celulozowej, otrzymane włókna przetworzono na dzianinę, którą z powodzeniem wykorzystano do określania temperatury ludzkiej skóry. Badania te wykazały, że łącząc włókna celulozowe (zapewniające elastyczność, przepuszczalność powietrza i wilgoci) z nanocząstkami upkonwersyjnymi (zapewniającymi bezkontaktowy, ratiometryczny odczyt temperatury), można wyprodukować elastyczny czujnik temperatury.

Otrzymane w pracy modyfikowane włókna celulozowe wzbogacone o pożądane właściwości mogą być z powodzeniem zastosowane w dziedzinie tzw. inteligentnych tekstyliów, jako: znaczniki zabezpieczające przed fałszowaniem, podłoża do SERS oraz czujniki temperatury.