

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_2	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_2	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	chlerek 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

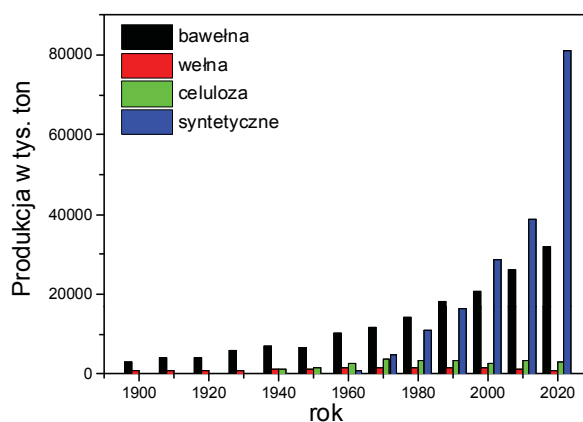
$\cdot O_2^-$	– aktywna forma tlenu
$O_2\cdot$	– aktywne cząstki tlenu
Zn^{2+}	– atom cynku na +2 stopniu utlenienia
O^{2-}	– atom tlenu na -2 stopniu utlenienia
$G(\tau)$	– autokorelacyjna zmiana natężenia rozproszonego promieniowania laserowego
I_a	– całka piku odpowiadającego części amorficznej
I_c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

τ	– różnica czasu
$g(\alpha)$	– scałkowana funkcja konwersji
A	– stała
B	– stała
k	– stała Boltzmana; 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)
ϕ	– szybkość ogrzewania włókna
Γ	– 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

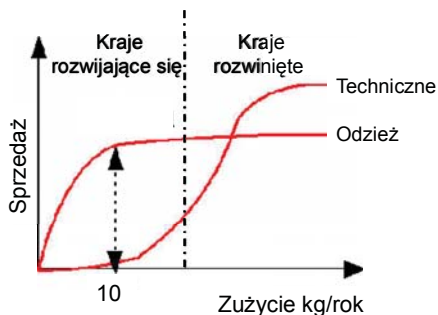
Tkaniny wykonywane z włókien naturalnych od niepamiętnych czasów towarzyszyły człowiekowi. Krajem wiodącym w produkcji takich tkanin – przez wiele stuleci – były Chiny. Dlatego też pierwsze krosno ręczne pojawiło się właśnie w tym kraju już w okresie Wiosen i Jesieni (okres Walczących Królestw od 1045 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).

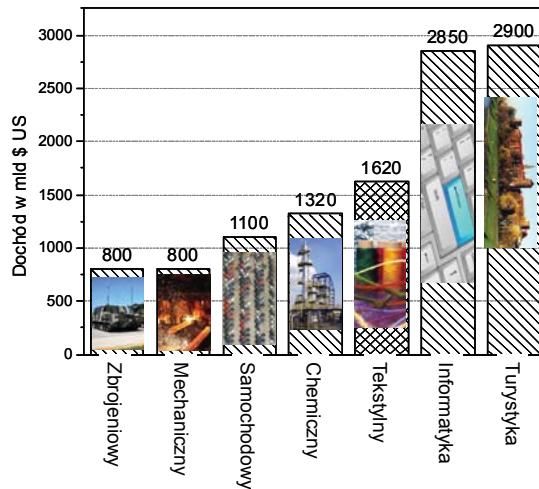


Rys. 1.2. Sprzedaż i zużycie materiałów włókienniczych odzieżowych i technicznych

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, obiciowe, 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.

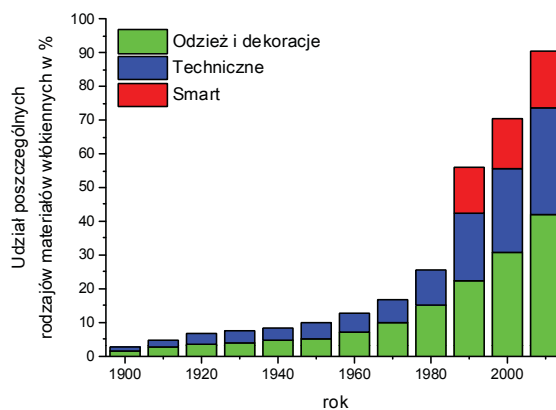
Między innymi z tego powodu obserwuje się wciąż rosnącą produkcję przemysłu tekstylnego (rys. 1.3), która jest źródłem ogromnych dochodów. Przemysł ten plasuje się na trzecim miejscu, po turystyce i informatyce, wśród najbardziej dochodowych gałęzi gospodarki światowej (rys. 1.3).



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

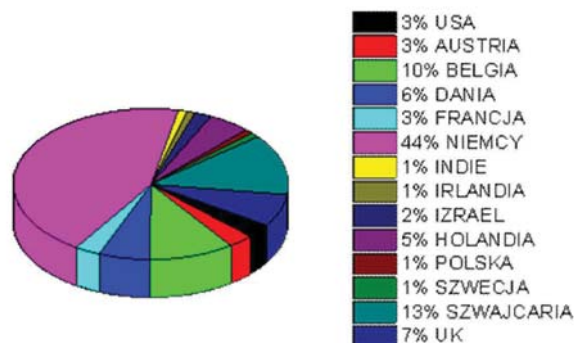
Ten ogromny dochód w przemyśle tekstylnym jest wynikiem wciąż poszerzających się obszarów zastosowań tekstyliów, które pojawiają się wraz z nowymi technologiami, przykładowo z nanotechnologią, czy też tzw. elastyczną elektroniką. W związku z tym aktualnie można wyróżnić trzy główne obszary zapotrzebowania 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 bezsprzecznie Niemcy (rys. 1.5).

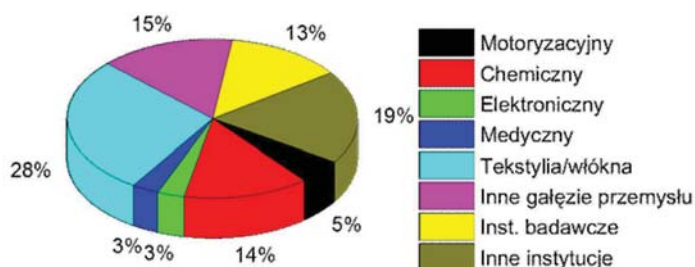


Rys. 1.5. Nakłady na badania nad innowacyjnymi wyrobami włókienniczym w poszczególnych krajach [32, 34-37]

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 strukturalnych¹. Innym przykładem mogą być włókna chemiczne domieszkowane objętościowo cząstkami funkcjonalnymi na etapie przygotowywania roztworów przędzalniczych. Tworzą one kompozyty proszkowe², 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 stałe³.

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-Text (USA) opracowała bardzo interesujące nanotechnologie umożliwiające otrzymywanie materiałów o różnych właściwościach. Są to m.in. [135]:

¹ 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.

² Kompozyt proszkowy – materiał kompozytowy wzmocniany cząstkami [51].

³ 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 przędzalniczych. Powstałe nanocząstki są nie tylko równomiernie rozproszone w całej objętości roztworu przędzalniczego, 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 statycznego⁴. 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.

⁴ 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 *innovacyjnych* włókien.

2. PODSTAWOWE WIADOMOŚCI O WŁÓKNACH

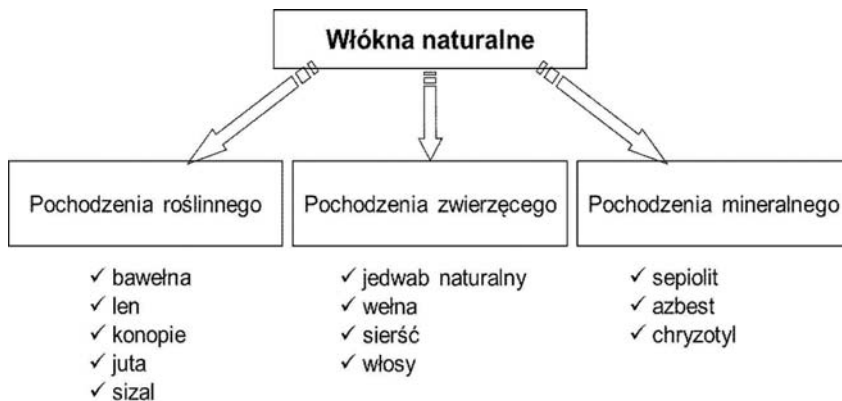
Główną jednostką mikrostrukturalną wielu materiałów jest włókno, które charakteryzuje się znaczną długością i niewielkim polem przekroju poprzecznego. Zazwyczaj przyjmuje się, że jednostka strukturalna jest włóknem, gdy jej długość jest co najmniej 100 razy większa od średnicy. Włókna występują zarówno 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.

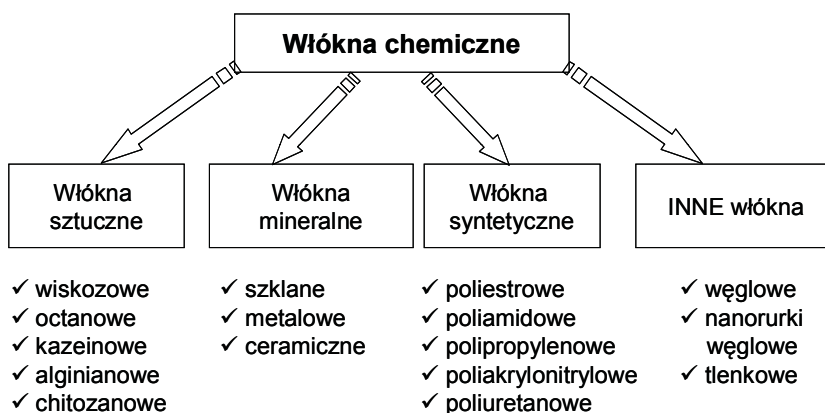
Włókna pochodzenia zwierzęcego to włókna białkowe, między innymi jedwab czy wełna. Włókna pochodzenia roślinnego to włókna celulozowe, otrzymywane z takich roślin, jak len, bawełna, konopie, ramia, juta, manila, kapok i in. Natomiast włókna mineralne to mikrostruktury krystaliczne pewnych minerałów, 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 fizyko-chemicznymi, 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

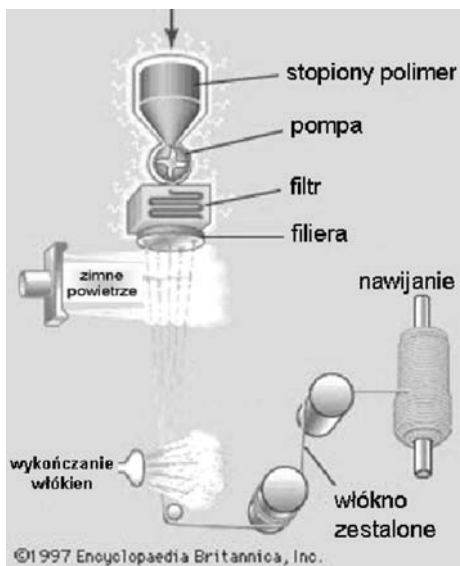
W zależności od stabilności temperaturowej i rozpuszczalności polimerów wyróżnia się trzy metody formowania włókien chemicznych (rys. 2.4).



Rys. 2.4. Metody formowania włókien chemicznych

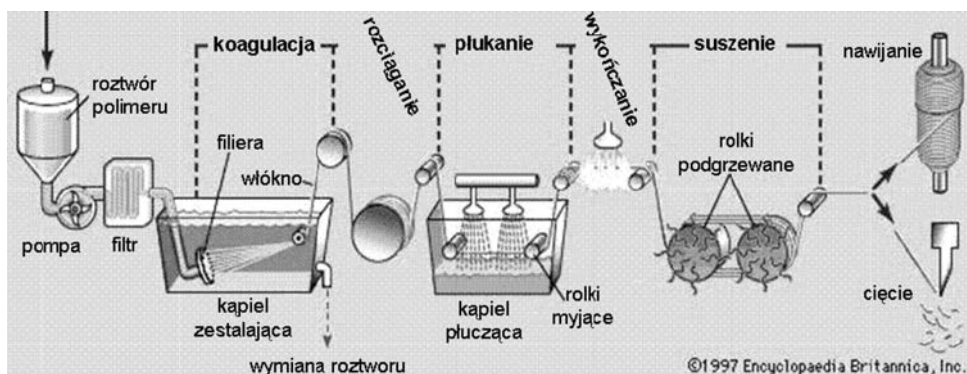
Ze stopu lub roztworu przędzalniczego wytwarza się zarówno włókna syntetyczne, jak i sztuczne. Metodą ze stopu formuje się włókna z polimerów topiących się kongruentnie (bez rozkładu), do których zalicza się poliamidy, poliestry i poliolefiny. Włókna tych polimerów powstają w wyniku oziębienia strumyków

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 kąpiel, w której polimer koaguluje, przybierając postać włókien (rys. 2.6). W kąpiel 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

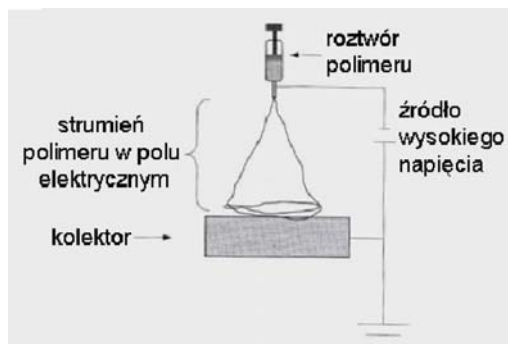
Włókna z polimerów nietopliwych i nierozpuszczalnych formuje się innymi metodami. Przykładowo, z zawiesiny są formowane włókna politetrafluoroetylenowe.

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].

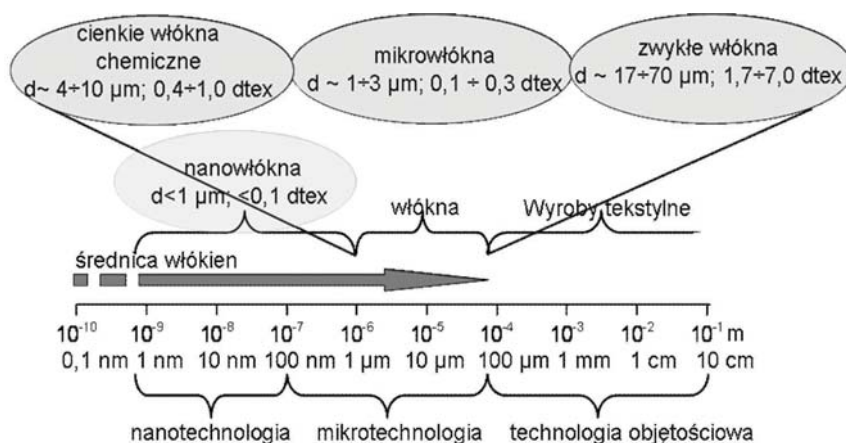
Mechanizm procesu elektrospreju i jego podstawy fizyczne są bardzo podobne do tych zachodzących podczas elektroprzędzenia, które wzbudziło duże zainteresowanie po opublikowaniu patentu Bryana Formhalsa w 1934 roku [60]. W patencie tym opisano proces formowania włókien celulozowych metodą elektroprzędzenia. 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 przedzone 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).

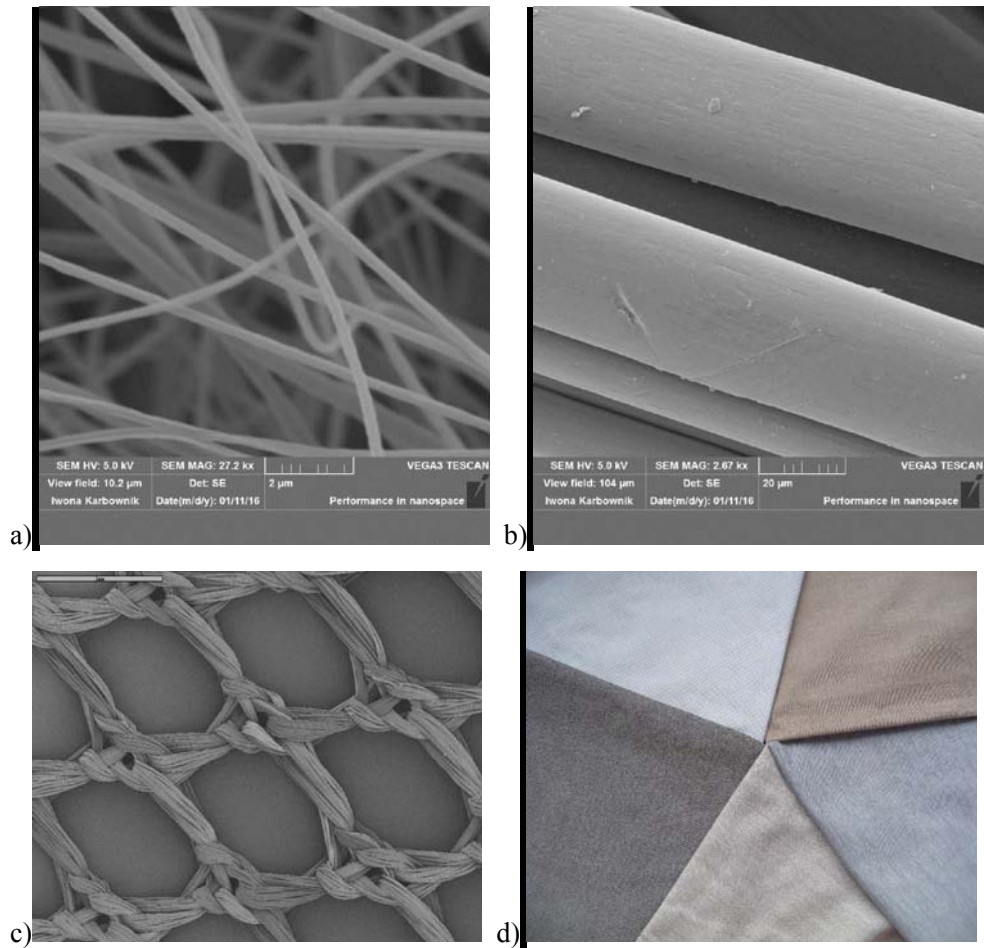


Rys. 2.7. Schemat urządzenia do elektroprzędzenia [132]

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 μm (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):

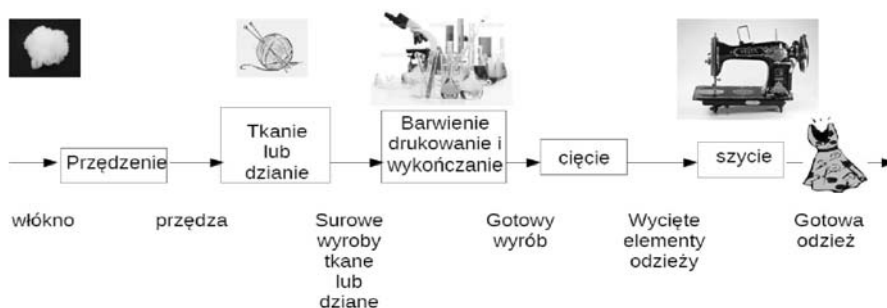
- rodzajem polimeru,
- parametrami roztworu przędzalniczego,
- procesem formowania i jego parametrami,
- parametrami środowiska obróbki włókien.



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 przedziałniczym, 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.