

EVALUAREA EFICIENȚEI FUNCȚIONALIZĂRII MATERIALELOR TEXTILE CU OXID DE CERIU

Dr. ing. Emilia VISILEANU, ing. Laura CHIRIAC, Drd. ing. Cornelia MITRAN,
ing. Razvan SCARLAT, Dana CITACU

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile si Pielarie, Bucuresti, Romania

REZUMAT. Matrici textile din: 100% bumbac, albe și vopsite, au fost funcționalizate prin: tehnologia de pulverizare și fulardare, cu CeO₂ NP, înainte /după oleofobizare cu Rukostar EEF6 sau Nuva N 2114. Testele de durabilitate au evidențiat că testul de transpirație acidă este cel mai agresiv conducând la scăderi ale cantității de CeO₂ NP de cca. 25% fata de proba netratată. Cantitatea de CeO₂ NP depusă pe materialul textil prin tehnologia de tratare prin impregnare (fulardare) este mai mare fata de cea obținută prin tehnologia de pulverizare. S-a determinat influența auxiliarelor chimici asupra dimensiunii și distribuției CeO₂ NP pe suprafața tricoturilor, prin analize SEM și s-au calculat indicatorii statistici ai dispersiei dimensiunilor și distanțelor dintre CeO₂.

Cuvinte cheie: oleofobizare, funcționalizare, dispersie, pulverizare, fulardare.

ABSTRACT. Textile mats from: 100% cotton, white and dyed, were functionalized by: spray and pad-roll Technology with CeO₂ NP, before / after oleophobia with Rukostar EEF6 or Nuva N 2114. Durability tests have shown that the acidic sweat test is most aggressive leading to decreases in the amount of CeO₂ NP of approx. 25% of the untreated sample. The amount of CeO₂ NP deposited on the textile by the impregnation (fularding) treatment technology is higher than that obtained with the spray technology. The influence of chemical auxiliaries on the size and distribution of CeO₂ NP on the surface of the knits was determined by SEM analyzes and the statistical indicators of the dispersion of sizes and distances between CeO₂ were calculated.

Keywords: oleofobization, functionalization, dispersion, spraying, fulardation.

1. INTRODUCERE

Termenul "nanoparticule" nu este, de obicei, aplicat moleculelor individuale; se refera la materiale anorganice. Particulele ultrafine sunt aceleași ca nanoparticulele și între 1 și 100 nm în dimensiune, spre deosebire de particulele fine sunt dimensionate între 100 și 2500 nm, iar particulele grosiere acoperă un interval cuprins între 2500 și 10.000 nm.

Motivul pentru definirea sinonimă a nanoparticulelor și a particulelor ultrafine este că, în anii '70 și '80, când în SUA s-au desfășurat primele studii fundamentale cu "nanoparticule" (de Granqvist și Buhman) [1] și Japonia (într- Proiectul ERATO) [2] s-au numit "particule ultrafine" (UFP). Cu toate acestea, în anii 1990, înainte de lansarea inițiativei naționale de nanotehnologie în SUA, noua denumire, "nanoparticule", a devenit mai frecventă (de exemplu, a se vedea aceeași lucrare a autorului principal, 20 de ani mai târziu abordând aceeași problemă, distribuția lognormală a dimensiunilor [3]). Nanoparticulele pot prezenta proprietăți legate de mărime semnificativ diferite de cele ale particulelor fine sau ale materialelor[4-7]

Nanoparticulele sunt de mare interes științific, deoarece sunt, de fapt, o punte între materialele voluminoase și structurile atomice sau moleculare. Un material în vrac ar trebui să aibă proprietăți fizice constante, indiferent de mărimea sa, dar la nano-scale proprietățile dependente de mărime sunt adesea observate. Astfel, proprietățile materialelor se modifică pe măsură ce dimensiunea acestora se apropie de scara nanometrică și procentul suprafeței în raport cu procentul volumului unui material devine semnificativ. Pentru materialele în vrac mai mari de un micrometru (sau microni), procentul de suprafață este nesemnificativ în raport cu volumul în vrac al materialului. Proprietățile interesante și uneori neașteptate ale nanoparticulelor sunt, prin urmare, în mare parte datorate suprafeței mari a materialului, care domină contribuțiile făcute de volum redus al materialului.

Comercializarea de produse care utilizează nanotehnologia a atins aproximativ o mie de miliarde de dolari pe an, la nivelul anului 2017. Nanotehnologia se dezvoltă într-un ritm rapid pe plan global, cu o durată scurtă între data efectivă de apariție a unei invenții și comercializarea acesteia. În conformitate cu Registrul bunurilor de consum din domeniul nanotehnologiei (Nanotechnology Con-

PROGRESUL TEHNOLOGIC, REZULTAT AL CERCETĂRII

sumer Products Inventory), peste 600 de astfel de produse sunt în prezent produse de 322 de companii din 20 de țări. Nanomaterialele cu proprietăți fizico-chimice noi sunt adesea folosite pentru a îmbunătăți funcționalitatea noilor produse comerciale [8-9].

2. MATERIALE SI METODE

Materiale textile. Materiale textile tricotate din 100% bumbac și 45% bumbac/55%poliester și 100%poliester au fost proiectate prin calcularea parametrilor de structura și a coeficienților complecși prezentați în tab.1 din care rezulta că tricoturile din 100% poliester prezintă valori mai mari ale coeficienților liniari și superficiali de acoperire comparativ cu tricoturile din 100% bbc și 45%bbc/55% pes (35 față de 21,22 și 21,34 respectiv 5,6 față de 0,88 și 0,78). Procesul tehnologic de tricotare și finisare a cuprins fazele prezentate în fig.1.

Pentru realizarea probelor tricotate s-a utilizat o mașină de tricotat Shima Seiki SIG 123 de finețe 12. Structurile tricotate din 100% bbc, alb și vopsit, 45%bbc/55% pes, alb și vopsit și 100%pes/alb și vopsit, au fost analizate din punct de vedere al caracteristicilor fizico-mecanice care au evidențiat că variantele de tricoturi vopsite prezintă unele diferențe ale caracteristicilor fizico-mecanice comparativ cu al tricoturilor albe la următorii parametrii : masa (g/m²)

– sensul de variație este diferit: la 100% bbc se remarcă o scădere de cca.5% iar la 45%bbc/55 % pes și 100% pes o ușoară creștere de cca.1 %; rezistența deformării la plesnire scade cu cca.5% la 100% bbc și 45%bbc/55% pes și se menține relativ constantă la 100% pes; grosimea (mm) - înregistrează o scădere apreciabilă 100% bbc - cca.33%, se menține constantă la 45 %bbc/55%pes și crește cu 33% la 100% pes. Se menționează ca în toate cazurile valorile sunt <1mm; permeabilitatea la vapori (%) - nu înregistrează modificări la tricoturile din :100% bbc și 45%bbc/55%pes iar la 100% pes se remarcă o scădere de 10%; permeabilitatea la aer (l/m²/s) - scade cu cca.15 % la tricotul din 100% bbc, și 45 %bbc/55% pes și crește la 100% pes cu 18%; rezistivitățile de suprafață și de volum sunt la nivel ridicat pentru toate variantele (>1013 Ωsq/Ωcm).

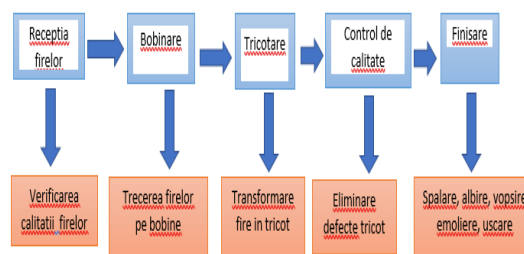


Fig. 1. Flux tehnologic.

Tabelul 1. Parametrii de structura ai tricoturilor

Nr. crt.	Parametrii	Varianta		
		100% bumbac	45% bumbac/55% poliester	100% poliester
1	Diametru fir, mm	0,18	0,17	0,12
2	Pasul și înălțimea ochiului, mm	0,81/0,97	0,77/0,92	0,25 și 0,26/2,26
3	De sime pe orizontala sivericala, siruri/50mm	62/52	65/54	217/192
4	Lungime fir d in ochi, mm	3,82	3,63	1,29
5	Masa pe unitatea de suprafata, g/m ²	98,53	84,96	44,45
6	Coeficientul liniar de acoperiere	21,22	21,35	35,0
7	Coeficientul superficial de acoperiere	0,88	0,87	5,6

Nanoparticole de CeO₂. Lotul de CeO₂ NP utilizat în cadrul experimentarilor face parte din categoria de materiale din seria NM destinat numai pentru tesaturile în cadrul activității de cercetare, fiind incluse și în programul internațional de testare OECD WPMN (OECD Paris 2009-ENV-JM-MONO-2009 -20 ENG Manual). Institutul Fraunhofer pentru Biologie Moleculară și Ecologie Aplicată (Fh-IME) din Schmallenberg, Germania a procesat acest nanomaterial (Representative Reference Nanomaterial) prin omogenizarea unui maser batch al materialului de baza. Materialul a fost prelevat prin respectarea prin-

cipiilor GLP (Good Laboratory Practice). Procedura aplicată privind asigurarea omogenității și stabilității a urmat principiile Ghidului ISO 34. Mostrele sunt etichetate prin respectarea strictă a cerințelor utilizând pentru identificare simbolul – “NM” urmat de denumirea materialului și de numărul de mostra (batch number). Un număr predefinit a acestor mostre este depozitat la JRC (European Commission Joint Research Center) și are JRC -logo, prefixat pe eticheta.

Ceriumul a fost descoperit în Suedia de către Jöns J. Berzelius și Wilhelm von Hisinger și independent în Germania de Martin Heinrich Klaproth, 1803. Numele

elementului provine de la asteroidul Ceres, descoperit cu doi ani mai devreme de Giuseppe Piazzi. Ceriul este cel mai abundent dintre lantanide. Nu este găsit liber în natură, ci se găsește într-o serie de minerale, în principal alanite, bastnasite simonazite. Din punct de vedere comercial, ceriul este preparat prin electroliza clorurii sau prin reducerea fluorurii topite cu calciu. Ceriul are 30 de izotopi a Fig.1-Ceriu căror perioadă de înjumătățire este cunoscută, cu numere de masă 123 până la 152 (fig.2).

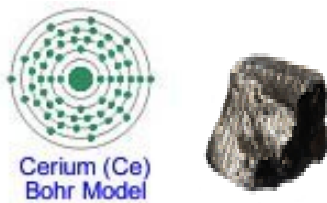


Fig. 2. Ceriu.

Caracterizare prin analize SEM si TEM.

Imaginile SEM ale CeO₂ s-au obținut prin utilizarea microscopului de baleiaj FEI Quanta 200 și sunt prezentate în fig.3 .In fig.4, 5 se prezintă analizele de microscopie electronică prin transmisie în câmp luminos, de înaltă rezoluție și difracție de electroni pe arie selectată pe CeO₂ NP. Imaginile TEM în câmp luminos obținute pe CeO₂ NP prezentate în fig.3 relevă faptul că, proba este compusă din particule de formă poliedrală, cu o dimensiune medie de particulă de 11,86 nm ± 0,49 nm. Se observă de asemenea faptul că particulele au o variație foarte mare din punct de vedere al dimensiunii și formei (fig.6).

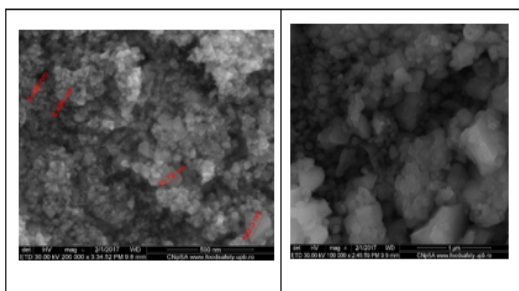


Fig. 3. Imagini SEM.

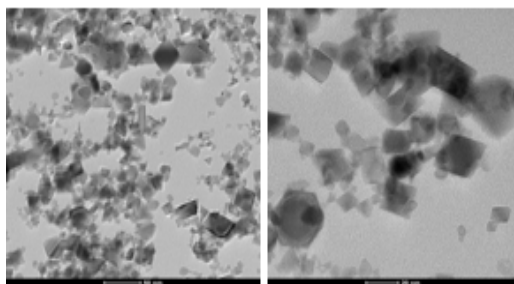


Fig. 4. Imagii TEM.

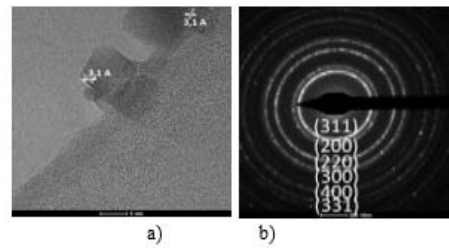


Fig. 5. Imagini TEM- a)plane cristaline, b) faza.

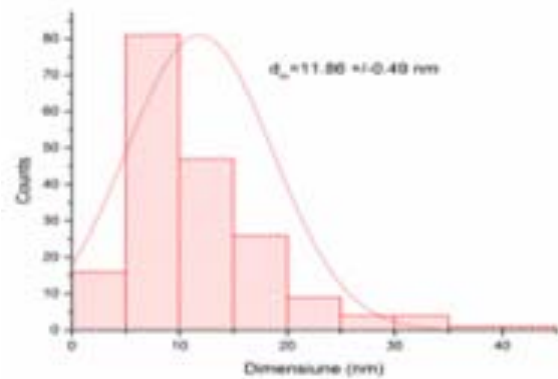


Fig. 6. Distribuție dimensiuni.

Din imaginea de microscopie electronică prin transmisie de înaltă rezoluție obținută pe CeO₂ prezentată în fig.5 a), se pot observa planele cristaline cu distanța 3.1 Å corespunzătoare familiilor de plane cristaline (311). De asemenea, succesiunea regulată a planelor cristaline ne indică faptul că, nanocristalitele sunt uniforme din punct de vedere cristalin, fără a prezenta fază amorfă. Din imaginea de difracție de electroni pe arie selectată obținută pe nano pulberea de ceriu prezentată în fig.5 b), se deduce că singura fază formată este cea de ceriu policristalin.

Realizare dispersii. Pentru a dezvolta știința și tehnologia NP-urilor trebuie să se îmbunătățească sistemele de manipulare a NP-urilor. Îmbunătățiri considerabile în manipularea NPs au fost realizate iar modificarea suprafeței acestora este considerată a fi o metodă promițătoare pentru evitarea aglomerării NP. De asemenea, este important să se înțeleagă mecanismul de dispersie a NP în solvenți. În toate cazurile, este esențial să se dezvolte NP care se pot dispersa perfect într-un solvent. În scopul studierii uniformității, morfologiei și distribuției nanoparticulelor pe suprafața tricotelurilor s-au utilizat nanoparticule de CeO₂ lot NM 212 în 2 formule de dispersii în UPW și solvent. Pentru 2 l de dispersie s-au amestecat 742 g UPW (MilliPure) și 1026 g etanol ($w > 99,9\%$) într-un balon de sticlă de 2 l; s-a adăugat 14,40 g de 2-butanonă (MEK, $w = 99,5\%$), 10,80 g de HCl ($w = 37\%$) și 7,20 g trietanolamină ($w = 100\%$); după sonicare timp de 15min, dispersia s-a agitat manual timp de 1-2 min.

PROGRESUL TEHNOLOGIC, REZULTAT AL CERCETĂRII

Studierea influenței compoziției dispersiilor asupra formei și dimensiunilor CeO₂ NP s-a realizat prin utilizarea stației de lucru model Auriga produsă de Carl Zeiss SMT Germania FESEM-FIB cu sursa de emisie de câmp cu coloanal GEMIN pentru fasciculul de electroni. S-au utilizat: detectorul de electroni secundari SE SI de tip Everhart Thornley cu cupa Faraday din camera de probe sau detectorul de electroni secundari inLens anular din coloanal. Probele de CeO₂ obținute după evaporarea lichidelor au fost utilizate direct pentru analiză, fără alte prelucrări mecanice sau chimice (după ce în prealabil au fost atașate de un suport de aluminiu prin benzi conductoare de carbon produse de firma Agar). Probele au fost realizate la diferite magnificații.

Tratare. Funcționalizarea tricotelor, albe și vopsite, prelucrate preliminar din amestecurile fibroase: 100% bbc., 45%bbc/55%pes și 100% pes s-a realizat prin tehnologia de fulardare care a cuprins tratamente de oleofobizare cu Nuva N2114 și Rucostar EEE 6 și CeO₂ NP în aceeași fază a procesului tehnologic, urmata de stoarcere și uscare /condensare. Rețetele de tratare au cuprins :70g/l Nuva N2114/Rucostar EEE6, 20 ml/l dispersie 5% de CeO₂ NP în dispersie de etilen glicol/apa, 0,5 ml/l acid acetic 60% (1ml/l la amestecul din 100%pes), grad de preluare 80%, uscare la temperatura de 110 °C, condensare la temperatura de 140 °C, timp de 2 min.

Rezultate. In fig.7 este prezentata imaginea SEM pentru CeO₂ din dispersia cu UPW si pentru dispersia cu solvent.

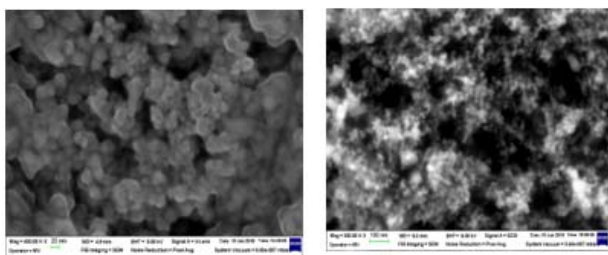


Fig. 7. Imagini SEM on UPW si in solvent.

Micrografiile SEM releva pentru CeO₂ din dispersiile cu UPW și solvent ca acestea au o structură cu o morfologie relativ uniformă formată din CeO₂ NP de forma poliedrică cu dimensiuni între 10-50nm (formele octogonale sunt vizibile).

Indicii statistici de dispersie au fost utilizați pentru evaluarea dimensiunilor CeO₂ în dispersie de UPW și solvent: Xmed-media, As-abaterea standard și Cv - coeficientul de variație prin utilizarea formulelor de calcul:

$$X_{med} = \frac{\sum_{i=1}^n X_n}{n}; A_s = \sqrt{\frac{(X_1 - X_{med})^2 + (X_2 - X_{med})^2 + \dots + (X_n - X_{med})^2}{n-1}}; C_v = \frac{A_s}{X_{med}} \times 10$$

Analiza datelor obținute evidențiază următoarele aspecte:

- media valorilor obținute pentru dimensiunea NPs este mai mare în cazul dispersiei cu UPW (23,11nm fata de 18,2nm);

- abaterea standard este mai mare în cazul CeO₂ din dispersia cu solvent (5,8 fata de 3,6).

Evoluția indicatorilor statistici de distribuție pentru dimensiunile și distantele dintre NP pe suprafața tricotelor a fost studiată pentru variantele de tricot albe și vopsite din 100% bbc. oleofobizate cu Rucostar EEE6 și funcționalizate cu dispersie de CeO₂ în UPW. Analiza s-a efectuat prin studierea imaginilor SEM realizate pe microscopul de baleiaj FEY QUANTA 200 și prezentate în tab.2 comparativ pentru variantele inițiale și cele supuse testului de frecare pe aparatul Martindale.

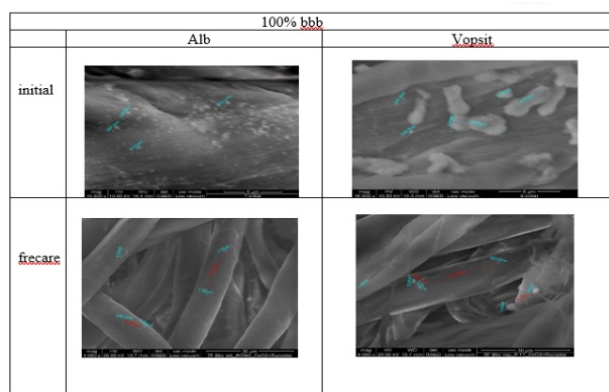


Fig. 8. Imagini SEM - distributie CeO₂ NP

Din analiza datelor prezentate în fig.8 se observa următoarele aspecte : valoarea medie și coeficientul de variație al dimensiunii aglomerărilor pe suprafața tricotelor din 100%bbc oleofobizate cu Rucostar EEE6 și funcționalizate cu dispersie de CeO₂ în UPW sunt mai mari la tricotelurile vopsite (1592,79nm și 510,6nm și 104,7 și 98,36%); după testul de frecare valoarea medie a dimensiunilor crește la ambele variante dar diferențiat : de 3,6 ori la varianta albă și 1,58 ori la varianta vopsită la care coeficientul de variație scade fata de inițial (45,7% fata de 98,36%).

Din analiza datelor prezentate în fig.9 se observa următoarele aspecte:

- valoarea medie a distanțelor dintre NP este mai mare la varianta de tricot vopsit din 100% bbc. oleofobizata cu Rucostar și funcționalizat cu CeO₂ în UPW comparativ cu varianta alba (1429 nm și 1092 nm); coeficientul de variație are aceeași evoluție (172,8 % și 50,58%)

- valoarea medie a distanțelor după testul de frecare crește semnificativ atât la varianta de tricot alba (12580 nm fata de 1092 nm) cat și vopsita (12111,4 nm și 1429,4 nm); coeficienții de variație au

EVALUAREA EFICIENȚEI FUNCIONALIZĂRII MATERIALELOR TEXTILE CU OXID DE CERIU

evoluție diferită, respectiv, crește la tricotel alb după testul de frecare (68,8% și 50,58 %) și scade la varianta de tricotel vopsit (119,27% și 172,8%).

- coeficientul de variație al dimensiunilor NPs în cazul dispersiei cu solvent este mai mare față de cel

obținut în cazul dispersiei cu UPW (31,8 % și 15,5%). Valorile prezentate indică o anumită tendință de aglomerare a NPs în cazul dispersiei cu UPW dar acesta este formată din NPs mai uniforme ca dimensiune.



Fig. 9. Evoluție dimensiuni și distanțe.

3. CONCLUZII

- Tricoturile din 100%bbc., 45%bbc/55%pes și 100%pes, albe și vopsite au fost tratate după oleofobizare sau în aceeași fază cu CeO₂ NP prin tehnologia de pulverizare.

- Analizele SEM și TEM ale CeO₂ și dispersiilor de CeO₂ în UPW (apa ultra pură) și solvent au evidențiat dimensiunea medie (10-50nm) și forma poliedrică a acestora; analiza EDX a evidențiat ca dispersia de CeO₂ în UPW conține o cantitate mai mare de NP (62%) față de dispersia în solvent (24,5%).

- Indicatorii statistici ai dispersiei (media, coeficientul de variație, abaterea standard și dispersia) au evidențiat evoluția dimensiunilor și distanțelor dintre CeO₂ pe suprafața tricotelurilor inițiale și după tratamentele de rezistență la transpirație acida/ alcalina și frecare care variază funcție de: natura agentului de dispersie, natura agentului de oleofobizare, compoziția fibroasă și prezenta colorantului pe suportul textil

Acknowledgements

Acest studiu a fost dezvoltat în cadrul proiectului: Aerosoli cu nanoparticule: Influența substanțelor active de suprafață depuse în plămâni și efectele asupra respirației, acronim NanoAers, contract no.12/2016, derulat în cadrul Programului din PN III, Cooperare Europeană și Internațională – Subprogram 3.2- Orizont 2020.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Granqvist, C.; Buhrman, R.; Wyns, J.; Sievers, A. (1976). "Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles". *Physical Review Letters*. 37 (10): 625–629. Bibcode: 1976PhRvL...37..625G. doi:10.1103/PhysRevLett.37.625.
- [2] Hayashi, C.; Uyeda, R & Tasaki, A. (1997). *Ultra-fine particles: exploratory science and technology* (1997 Translation of the Japan report of the related ERATO Project 1981–86). **Noyes Publications**.
- [3] Kiss, L. B.; Söderlund, J.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. (1999). "New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles". *Nanotechnology*. 10 (1): 25–28. Bibcode:1999Nanot...10...25K. doi:10.1088/0957-4484/10/1/006.
- [4] Buzea, C.; Pacheco, I. I.; Robbie, K. (2007). "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity". *Biointerphases*. 2 (4): MR17–MR71. arXiv:0801.3280. doi:10.1116/1.2815690. PMID 20419892.
- [5] **ASTM E 2456 – 06** Standard Terminology Relating to Nanotechnology
- [6] "The Textiles Nanotechnology Laboratory". nanotextiles.human.cornell.edu. Retrieved 6 December 2016.
- [7] Taylor, Robert; Coulombe, Sylvain; Otanicar, Todd; Phelan, Patrick; Gunawan, Andrey; Lv, Wei; Rosengarten, Gary; Prasher, Ravi; Tyagi, Himanshu (2013). "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids". *Journal of Applied Physics*. 113 (1): 011301–011301–19. Bibcode:2013JAP...113a1301T. doi:10.1063/1.4754271.
- [8] Evans, B. (January 2018). "Nano-particle drag prediction at low Reynolds number using a direct Boltzmann–BGK solution approach". *Journal of Computational Physics*. 352: 123–141. Bibcode:2018JCoPh.352..123E. doi:10.1016/j.jcp.2017.09.038. ISSN 0021-9991.
- [9] **Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (ATSDR)**. 2005. *Toxicological Profile for Zinc*. Atlanta, GA: US Dep. Health Hum. Serv., Public Health Serv. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60.pdf>

Despre autor

Dr. ing. **Emilia Visileanu**

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielarie, București, România

Cercetător Științific Postdoctoral gr.I, detine doctorat în tehnologia mecanică textilă, coordonează proiecte în programele de cercetare la nivel european : Orizont 2020 și național: PN III, editor șef al revistei Industria Textilă cotată ISI.