

ALEKSANDRA ERDMAN

**Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów
Politechniki Łódzkiej**

WŁÓKNA CELULOZOWE O WŁAŚCIWOŚCIACH LUMINESCENCYJNYCH

Promotor: **dr hab. inż. Piotr Kulpiński, prof. PŁ**

Recenzenci: **dr hab. inż. Stefan Jakucewicz, prof. PW**
dr hab. inż. Dariusz Wawro, prof. IBWCh

Głównym celem przedstawionej rozprawy doktorskiej było otrzymanie włókien celulozowych modyfikowanych organicznymi i nieorganicznymi związkami luminescencyjnymi do zastosowania w dokumentach i tekstyliach. Podstawowym celem badań było zbadanie wpływu rodzaju, stężenia i rozproszenia modyfikatorów w matrycy polimerowej włókna na jego mechaniczne i luminescencyjne właściwości, jak również na kolor emisji otrzymanych włókien. Włókna otrzymywane były z użyciem sucho-mokrej metody formowania z roztworów celulozy, otrzymanych poprzez bezpośrednie rozpuszczenie celulozy w N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO). Modyfikatory luminescencyjne dodawane były podczas procesu przygotowania płynów przędzalniczych. Zbadano właściwości otrzymanych luminescencyjnych włókien. Widma wzbudzenia i emisji zostały wykonane na spektrofotometrze fluorescencyjnym. Charakterystyki rozmiaru cząstek modyfikatora i ich rozproszenia w matrycy włókien zostały przestudiowane z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Wyznaczono również właściwości mechaniczne modyfikowanych włókien, jak również zbadano wpływ testów starzeniowych na właściwości luminescencyjne i mechaniczne włókien. Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie otrzymanych włókien, przygotowano w warunkach laboratoryjnych próbki papieru zawierającego włókna luminescencyjne. Zbadano właściwości zmodyfikowanego papieru oraz wykonano analizę jego mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano włókna ze specjalnymi luminescencyjnymi właściwościami, gdzie związek luminescencyjny zamknięty jest w matrycy polimerowej włókien. Otrzymane włókna charakteryzują się

dobrymi właściwościami mechanicznymi i luminescencyjnymi, z różnymi kolorami emisji. Testy starzeniowe wykazały, iż szacunkowa trwałość włókien wynosi nie mniej niż 10 lat oraz ich właściwości luminescencyjne zostają zachowane. Analiza SEM struktury papieru zawierającego luminescencyjne włókna pokazała, iż włókna są trwale wbudowane w jego strukturę i nie mają negatywnego wpływu na właściwości papieru. Dodatek włókien do papieru zapewnia możliwości zastosowania, takie jak: zabezpieczenia dokumentów i tekstyliów oraz znacznik kontroli anizotropii w procesie produkcji papieru.

1. WPROWADZENIE

Prace związane z otrzymaniem luminescencyjnych włókien celulozowych realizowane były z uwagi na poszukiwanie nowych zastosowań znanych już produktów, poprzez odpowiednią ich modyfikację. Dziedziną, w której można rozwinąć zastosowanie tego typu materiałów jest problematyka fałszerstwa.

Jednym z potencjalnych materiałów zabezpieczających, który jest trudny do falsyfikacji, posiada specyficzne właściwości oraz jest łatwy w identyfikacji, są włókna celulozowe o właściwościach luminescencyjnych [1, 2]. Włókna takie otrzymuje się, wprowadzając w ich strukturę organiczne i nieorganiczne związki o właściwościach luminescencyjnych. Potencjalnym ich zastosowaniem jest wytworzenie nici szwalniczych je zawierających, co pozwoliłoby na szybką identyfikację zarówno oryginalności wyrobu, jak i przy zastosowaniu odpowiedniego luminoforu określenie np. miejsca i czasu wytworzenia danego produktu. Tego typu zabezpieczenia miałyby jeszcze dodatkową funkcję pozwalającą na śledzenie i zarządzanie procesem magazynowania oraz transportu gotowych wyrobów.

Należy podkreślić, iż bardzo dużym atutem włókien celulozowych o właściwościach luminescencyjnych jest polimer, z którego zostały wytworzone. Włókna te są identyczne pod względem chemicznym z materiałem mas papierniczych, co sprawia, że włókna te mają bardzo dużą kompatybilność z papierem i mogą być w stosunkowo łatwy sposób wprowadzone do jego struktury. Istnieje duża szansa, że opracowanie nowej klasy włókien o ściśle określonych i specyficznych właściwościach luminescencyjnych pozwoli na wprowadzenie na rynek nowych, lepszych zabezpieczeń, które będą jeszcze trudniejsze do podrobienia.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej, włókna celulozowe wytworzone zostały przy pomocy jednej z bardziej obiecujących technologii włókienniczych zwanej technologią Lyocell [3]. Ze względu na rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika celulozy technologia ta jest przyjazna dla środowiska naturalnego. Dzięki dużej elastyczności procesu wytwarzania włókien celulozowych możliwa jest ich modyfikacja poprzez wprowadzenie do roztworu przędzalniczego wielu zróżnicowanych pod względem chemicznym materiałów [4], co pozwala uzyskać

włókna funkcjonalne o specyficznych właściwościach. W ten sposób otrzymano włókna celulozowe o właściwościach np. elektroprzewodzących i magnetycznych, włókna bioaktywne, trudnopalne, a w ostatnich latach również włókna o właściwościach luminescencyjnych. Jak pokazują badania, dodatkowym atutem tej technologii jest możliwość wykorzystania i zastosowania osiągnięć nanotechnologii. Nie ma wątpliwości, iż połączenie zaawansowanej technologii wytwarzania włókien z nanotechnologią da nowe, całkowicie rewolucyjne rozwiązania i pozwoli na wytworzenie nowych zaawansowanych materiałów włókienniczych.

2. CEL I HIPOTEZA PRACY DOKTORSKIEJ

CEL PRACY: Celem podjętej tematyki badawczej jest otrzymanie, zbadanie wybranych właściwości oraz wykazanie możliwości praktycznego wykorzystania sztucznych włókien celulozowych posiadających właściwości luminescencyjne.

HIPOTEZA PRACY: Możliwe jest otrzymanie włókien celulozowych o właściwościach luminescencyjnych, wykorzystując do tego celu metodę NMMO i wprowadzając luminescencyjne modyfikatory do matrycy polimerowej w trakcie procesu rozpuszczania celulozy. Dodatkowo istnieje możliwość wprowadzenia włókien celulozowych o właściwościach luminescencyjnych do masy papierniczej celem zabezpieczenia przed fałszerstwem dokumentów i papierów wartościowych.

3. METODYKA BADAŃ

3.1. Otrzymywanie roztworów przedzalniczych

Proces rozpuszczania celulozy w wodnym roztworze NMMO przeprowadzany był w gniotowniku firmy IKA VISC typ MKD 0.6-H60 o pojemności roboczej 300 ml. Do gniotownika wprowadzono odpowiednią ilość rozdrobnionej masy celulozowej, 50% wodnego roztworu NMMO, stabilizatora Tenox oraz modyfikatora o właściwościach luminescencyjnych. Ilości składników mieszaniny były tak dobrane, aby otrzymać 240 g gotowego roztworu przedzalniczego. Proces rozpuszczania przebiegał w czasie 1,5 godziny, podczas stałego mieszania i pod zmniejszonym ciśnieniem (240 hPa) podnoszono temperaturę do osiągnięcia 112°C. Jednocześnie podczas procesu z układu odprowadzany był nadmiar wody, tak aby uzyskać odpowiedni stosunek składników mieszaniny pozwalający na zajście procesu rozpuszczania celulozy w NMMO. Kontrola procesu odbywała się poprzez stałe monitorowanie temperatury oraz wielkości podciśnienia wewnątrz gniotownika, a także poprzez ilość oddestylowanej z układu wody. Do celów pracy doktorskiej przygotowano roztwory o 8% stężeniu celulozy.

3.2. Formowanie włókien z roztworów przędzalniczych

Włókna celulozowe formowano metodą sucho-mokrą, wykorzystując do tego celu przędzarkę laboratoryjną zaopatrzoną w 18-otworową dyszę, o średnicy kanalika 0,4 mm i długości 3,5 mm. Otrzymany roztwór przędzalniczy umieszczany był w głowicy przędzarki tłokowej, a następnie wytłaczany w temperaturze 115°C, ze stałą prędkością. Prędkość przepływu roztworu przez kanalik dyszy wynosiła 1 m/min. Po przetłoczeniu roztworu celulozy przez otwory dyszy, strumyki roztworu przędzalniczego przechodziły przez strefę powietrzną o wysokości 10 cm, a następnie przez wodną kąpiel zestalającą o temperaturze 20°C. Wypłukanie resztek rozpuszczalnika z zestalonej wiązki włókien następowało w kąpeli płuczającej o temperaturze 85°C. Otrzymane włókna suszono w temperaturze pokojowej, bez naprężenia.

4. CHARAKTERYSTYKA ZASTOSOWANYCH METOD BADAWCZYCH

4.1. Oznaczenie parametrów mechanicznych włókien modyfikowanych luminoforami

Dla otrzymanych włókien wyznaczono średnią masę liniową według normy PN-85/P04761/03 oraz podstawowe wskaźniki włókna przy statycznym rozciąganiu w stanie aklimatyzowanym zgodnie z normą PN-85/P-04761/04. Pomiar wskaźników wytrzymałościowych wykonano stosując do tego celu maszynę wytrzymałościową firmy Zwick typ Z 2,5 współpracującą z komputerem. Zainstalowany program komputerowy „Texpert” pozwala na sterowanie pracą zrywarki, umożliwia rejestrację danych pomiarowych oraz pozwala na obliczanie wartości wskaźników i przeprowadzenie analizy statystycznej uzyskanych wyników. Badania wytrzymałości włókien polegały na pomiarze siły działającej na rozciągane ze stałą szybkością włókienka elementarne.

4.2. Oszacowanie rzeczywistej zawartości modyfikatora nieorganicznego w otrzymanych włóknach – metoda termograwimetryczna (TGA)

Do oszacowania rzeczywistej zawartości modyfikatora nieorganicznego w modyfikowanych włóknach wykorzystano metodę analizy termograwimetrycznej (TGA) z zastosowaniem aparatu Perkin – Elmer TGA – 6. Niewielką ilość sproszkowanego włókna wprowadzano do tygla aparatu, następnie ogrzewano próbkę od 50°C do 900°C z prędkością 10°C/min. Uzyskane z tak przeprowadzonych pomiarów wartości nieorganicznej pozostałości w tyglu

pomiarowym (stanowiącej wprowadzony do włókien modyfikator) porównano z teoretyczną procentową zawartością modyfikatora we włóknach.

4.3. Oznaczanie wielkości cząstek modyfikatorów luminescencyjnych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

Do oszacowania rzeczywistego stopnia rozdrobnienia cząstek modyfikatora wprowadzonego do matrycy polimerowej włókien zastosowano technikę Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM). Badania przeprowadzono na Transmisyjnym Mikroskopie Elektronowym TENCAI G² FEG, wyposażonym w: działło z emisją polową FEG, dwie kamery CCD – wysokorozdzielczą GatanUltraScan i szerokokątowa SIS Magaview III oraz detektor HAADF do techniki skaningowo-transmisyjnej STEM oraz spektrometr promieniowania rentgenowskiego do analizy składu chemicznego EDAX. Badania obejmowały obserwacje rozkładu nanocząstek modyfikatorów luminescencyjnych we włóknach celulozowych. Badania metodą TEM zostały wykonane w akredytowanym laboratorium analitycznej mikroskopii elektronowej (L-2) w Polskiej Akademii Nauk w Krakowie. Analizę zdjęć włókien wykonanych techniką TEM przeprowadzono za pomocą programu NIS-Elements. Wykorzystując powyższy program, sporządzono histogramy rozkładu wymiarów cząstek modyfikatorów o właściwościach luminescencyjnych zamkniętych w matrycy polimerowej włókien celulozowych.

4.4. Badanie właściwości luminescencyjnych modyfikowanych włókien celulozowych

Pomiary właściwości luminescencyjnych wykonano na spektrofluorymetrze Horiba Jobin Yuon Fluoro Max – 4 oraz na spektrofotometrze fluorescencyjnym Hitachi F-7000. Badane włókna wprowadzane były do aparatu w postaci wiązki równolegle ułożonych włókien, pomiary dokonywano bez płytki. W ten sposób wyznaczono dla wybranych włókien modyfikowanych luminoforami widma wzbudzenia i emisji.

4.5. Testy starzeniowe

Badania wykonano w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy w Łodzi z wykorzystaniem komory starzeniowej Xenotest 150 S+ firmy Atlas. Próbkę do badań starzeniowych przygotowano poprzez nałożenie i umocowanie do plastikowej płytki o wymiarach 13 x 4 cm cienkiej warstwy włókien. Tak przygotowane preparaty umieszczono w przeznaczonych do tego celu ramkach pomiarowych, które wprowadzono do aparatu. Wybrane do badań próbki włókien były naświetlane i nadeszczane w dwóch seriach po 100 godzin. Naświetlania

wykonano za pomocą łukowej lampy ksenonowej o temperaturze barwy 5500-6500 K, nadeszczania odbywały się w cyklach: zraszanie 1 min, suszenie 29 min. Po każdej serii zbadano właściwości mechaniczne i luminescencyjne włókien i porównano je z właściwościami włókien, których nie poddano procesowi starzenia.

4.6. Wykonanie papierów modyfikowanych włóknami luminescencyjnymi

W celu sprawdzenia wpływu dodatku włókien luminescencyjnych na proces formowania papieru sporządzono dwa rodzaje masy papierniczej:

- mieloną masę papierniczą typu Sabl (kraft) z dodatkiem niemielonych luminescencyjnych włókien,
- mieszkankę masy typu Sabl (kraft) i luminescencyjnych włókien zmielonych razem.

Masa papiernicza została zmielona z wykorzystaniem młynka PFI zgodnie ze standardową metodą TAPPI T 248. Z przygotowanych zmielonych mas wytworzono próbki papieru o gramaturze 75 g/m² z użyciem laboratoryjnej aparatury Rapid-Köthen, zgodnie z normą ISO 5259-2:2001. Próbki papieru były kondycjonowane według normy ISO 187:1990. Zbadano następujące właściwości wytworzonego papieru zgodnie z obowiązującymi odpowiednimi normami:

- gęstość pozorna (ISO 534:2005),
- przepuszczalność powietrza (ISO 5636-3:1992),
- szorstkość (ISO 8791-2:1990),
- samozerwalność i wskaźnik zerwania (ISO 1924-2:2008),
- absorpcja energii rozciągania (T.E.A) (ISO 12625-4:2005),
- liczba podwójnych zgięć (ISO 5626:1993),
- przepuklenie (ISO 2758:2001),
- opór przedarcia (ISO 1974:1990).

4.7. Badania właściwości optycznych papierów

Badania luminescencji właściwej serii papierów przeprowadzono wykorzystując do tego celu przenośną lampę kontrolną UV typ SLK-4,9UV-IR produkcji COBRABiD w Warszawie. Urządzenie zaopatrzone jest w kamerę połączoną z komputerem, dzięki czemu istnieje możliwość zapisywania i późniejszej obróbki obrazów. Zdjęcia próbek papierów wykonano w świetle UV przy długości fali równej 254 nm.

4.8. Ocena struktury papieru za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Obserwację mikrostruktury papieru przeprowadzono stosując Skaningowy Mikroskop Elektronowy VEGA3-SBU Easyprobe. Próbkę papieru zostały napyłone złotem i palladem z użyciem napyłarki SC7620.

5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Oznaczenie rzeczywistej zawartości nieorganicznego modyfikatora w otrzymanych włóknach – metoda termograwimetryczna (TGA)

W trakcie przygotowywania roztworów przędzalniczych wprowadzano do nich odpowiednie ilości modyfikatora. Ilość ta obliczona była w ten sposób, aby po procesie formowania włókien, a więc po procesie usunięcia rozpuszczalnika otrzymać określoną zawartość modyfikatora w stosunku do celulozy. W obliczeniach przyjęto, iż cała ilość wprowadzonego do roztworu przędzalniczego modyfikatora pozostaje w otrzymanym włóknie. Założenie to jest słuszne pod warunkiem, że cząstki modyfikatora nie pozostają na filtrze, ani nie są przynajmniej częściowo usuwane w procesie zestalania włókien. W celu potwierdzenia tych przypuszczeń oraz jednoznacznego stwierdzenia rzeczywistej ilości modyfikatora pozostającego w materiale włókna wszystkie otrzymane próbki włókien zbadane zostały metodą termograwimetryczną (TGA). W powyższej analizie wykorzystano fakt, iż do modyfikacji włókien wykorzystano dodatki nieorganiczne, które są odporne na działanie wysokiej temperatury. W badaniu tym próbka włókien o ściśle określonej masie jest ogrzewana i ulega rozkładowi termicznemu. Dekompozycji ulega matryca polimerowa, a stałą pozostałość stanowi nieorganiczny modyfikator. Oznaczenie zawartości modyfikatorów wykonano dla wszystkich otrzymanych włókien, a wyniki analiz zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Rzeczywista zawartość modyfikatorów wprowadzonych do włókien celulozowych

Rodzaj zastosowanego modyfikatora	Teoretyczna zawartość modyfikatora [%]	Rzeczywista zawartość modyfikatora we włóknie [%]
bez modyfikatora	0,00	0,00
CeF ₃ Tb15%	0,50	0,48
	1,00	0,97
	3,00	2,91

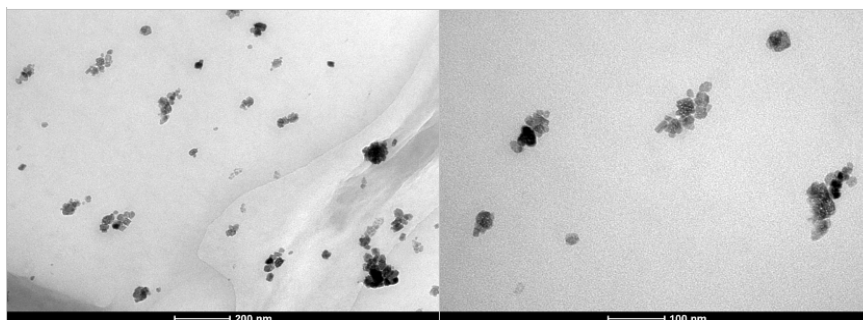
	5,00	4,85
$\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:5\%\text{Eu}^{3+}$	0,50	0,58
$\text{CeF}_3:\text{Tb}5\%$	0,50	0,43
Sr_2CeO_4	0,50	0,56
$\text{YOF}:\text{Eu}5\%$	0,50	0,60
$\text{GdF}_3:18\%\text{Yb}1\%\text{Er}$	0,50	0,45

Z powyższej tabeli wynika, iż większość otrzymanych włókien charakteryzuje się zawartością modyfikatora zbliżoną do wartości teoretycznie obliczonej. Większe rozbieżności obserwowano dla włókien zawierających niskie zawartości dodatku na poziomie 0,5%. Rozbieżności te wynikają głównie z precyzji samej metody oraz z faktu, iż na masę stałej pozostałości składa się również popiół po termicznej dekompozycji celulozy.

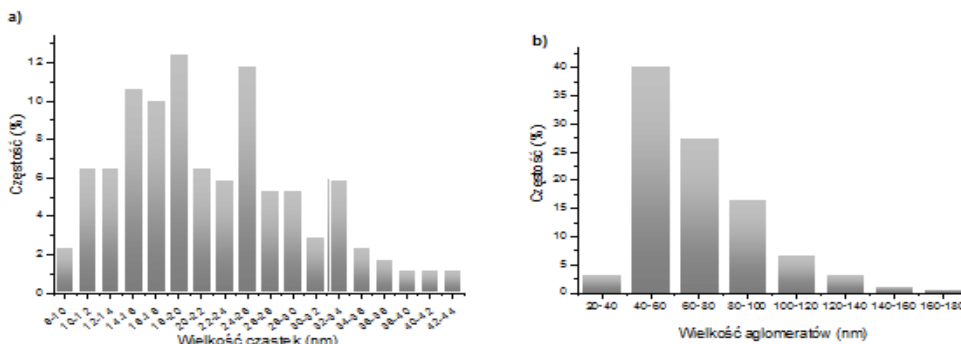
5.2. Analiza rozkładu wielkości cząstek nieorganicznych modyfikatorów luminescencyjnych w materiale włókna metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM)

W rozdziale zostały zaprezentowane wyniki analizy TEM włókien modyfikowanych luminoforami nieorganicznymi. Pod zdjęciami umieszczono histogramy rozkładu rozmiarów cząstek i aglomeratów. Poniżej przedstawiono wybrane, przykładowe wyniki badań.

- analiza techniką TEM włókien zawierających $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$ w ilości 3%



Rys. 1. Zdjęcia TEM włókien celulozowych modyfikowanych $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$ w ilości 3%



Rys. 2. Histogramy rozkładu średnic ziaren modyfikatora $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$ w ilości 3%:
a) rozmiary pojedynczych cząstek, b) rozmiary aglomeratów

Zdjęcia TEM włókien zawierających 3% modyfikatora (rys. 1) pokazują dobre rozmieszczenie jego cząstek we włóknie, jak i występowanie aglomeratów. Wykonana analiza rozkładu rozmiaru cząstek wykazała, iż charakteryzują się one niewielkimi rozmiarami o dużym rozrzucie (rys. 2) zawierającym się w granicach 8-44 nm oraz aglomeratami o niewielkich rozmiarach, większość z nich nie przekracza 120 nm. Również w tym przypadku zwiększenie stężenia modyfikatora nie wpłynęło znacząco na zwiększenie się tendencji do aglomeryzacji. Powyższa analiza wykazała, iż technika TEM jest jedną z bardziej użytecznych metod pozwalających na precyzyjne i jednoznaczne oszacowanie rozkładu średnic ziaren modyfikatora zamkniętego w matrycy polimerowej. Widać wyraźnie, że charakterystyka kształtu i rozmiaru cząstek, jak i tworzących się w matrycy włókien aglomeratów w dużej mierze zależy od rodzaju użytego modyfikatora. Z praktycznego punktu widzenia, najkorzystniej w zestawieniu wypada włókno modyfikowane luminoforem $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$, który był wprowadzony do włókien w postaci zawiesiny w glicerynie. Modyfikator wprowadzony w stężeniach 0,5-5% charakteryzował się dobrym rozproszeniem we włóknie i małymi rozmiarami cząstek, jak i aglomeratów. Aby jednak porównanie otrzymanych włókien z różnymi dodatkami było miarodajne, należałoby wykonać dla każdego z prezentowanych modyfikatorów serię włókien zawierającą podobne stężenia dodatku we włóknie, a następnie wykonać badania techniką TEM. Należy jednak podkreślić, iż wykonanie powyżej wspomnianych serii włókien nie było możliwe z uwagi na niewystarczającą ilość modyfikatora, jak również ograniczone możliwości finansowe, gdyż wykonanie badań metodą TEM wiąże się z wysokimi kosztami.

5.3. Oznaczenie parametrów mechanicznych włókien modyfikowanych luminoforami nieorganicznymi

Parametry fizyko-mechaniczne włókien są jednymi z ważniejszych czynników decydujących o ich przydatności do dalszego przerobu włókienniczego. Ponieważ do roztworów przędzalniczych wprowadzane były modyfikatory nieorganiczne, które nie mają właściwości włóknotwórczych, z tego powodu należy oczekiwać, iż ich obecność w matrycy polimerowej będzie pogarszała parametry mechaniczne otrzymanych włókien. Określenie takich parametrów jak wytrzymałość na zrywanie czy wydłużenie przy zerwaniu pozwolą na oszacowanie ich przydatności do przerobu włókienniczego. Poniżej w tabeli 2 przedstawiono wyniki badań dla włókien zawierających modyfikator $\text{CeF}_3\text{Tb}15\%$, w ilościach 0,5; 1,0; 3,0 i 5% w stosunku do masy włókien.

Tabela 2. Parametry mechaniczne włókien modyfikowanych $\text{CeF}_3\text{Tb}15\%$

Lp.	Stężenie modyfikatora (%)	Masa liniowa (tex)	Wytrzymałość przy zerwaniu (cN/tex)	Odchylenie standardowe	Wydłużenie przy zerwaniu (%)	Odchylenie standardowe
1	0	0,284	30,65	9,27	10,48	1,62
2	0,5	0,214	35,72	8,23	10,53	1,54
3	1	0,223	33,90	8,77	10,97	1,64
4	3	0,259	33,04	8,45	11,74	1,89
5	5	0,324	28,69	7,92	10,59	1,78

Wyniki przedstawione w tabeli 2 pokazują, iż wpływ modyfikatora na właściwości mechaniczne włókien jest stosunkowo niewielki. Niewielki wzrost masy liniowej włókien wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora może być wyjaśniony poprzez wpływ dwóch zasadniczych czynników: pierwszy to wzrost zawartości składnika o wyższej gęstości, drugi to prawdopodobne obniżenie elastyczności strugi roztworu przędzalniczego z powodu obecności nieorganicznego modyfikatora. Należy jednak podkreślić, iż zmiany te są raczej niewielkie i nie mają zasadniczego wpływu na właściwości użytkowe włókien.

Wyniki pomiarów wytrzymałości włókien pokazują, iż zawartość modyfikatora ma stosunkowo niewielki wpływ na wielkość tego parametru włókien. Na uwagę zasługuje fakt, iż włókna zawierające 0,5% wagowego modyfikatora mają nawet wyższą wartość wytrzymałości od włókien niemodyfikowanych. Z naszych dotychczasowych doświadczeń wynika, iż niektóre dodatki o rozmiarach nanometrycznych wprowadzane do roztworów przędzalniczych na poziomie 0,5% w stosunku do α -celulozy powodują polepszenie właściwości przędnych roztworu przędzalniczego oraz powodują wzrost wytrzymałości otrzymanych włókien. Zjawisko to było wielokrotnie przez nas obserwowane

w przypadku innych modyfikatorów o rozdrobnieniu nanometrycznym. Wyjaśnienie tego zjawiska wymaga jednak przeprowadzenia osobnych badań. Warto podkreślić, iż obniżenie wytrzymałości dla włókien zawierających 5% modyfikatora jest niższe o jedynie 6% w porównaniu do wytrzymałości oznaczonej dla włókien niemodyfikowanych. Stosunkowo niewielki wpływ zawartości modyfikatora na właściwości mechaniczne może być wyjaśniony nanometrycznymi rozmiarami ziaren wprowadzonego modyfikatora. Modyfikator wprowadzony był do roztworu przędzalniczego w postaci zawiesiny w glicerynie. Również analiza włókien wykonana techniką SEM oraz TEM potwierdzają bardzo dobre rozproszenie tego modyfikatora w matrycy włókien.

Oznaczona wartość wydłużenia przy zerwaniu dla włókien zawierających różne stężenia $CeF_3Tb15\%$ pokazuje nieznaczny, bo jedynie 3%, wzrost tej wartości dla włókien zawierających 5% modyfikatora. Wzrost tej wartości może sugerować nieznaczne właściwości plastyfikujące cząstek o rozdrobnieniu nanometrycznym. W literaturze można znaleźć informacje na temat wpływu dodatku nanocząstek na właściwości polimerów [5]. Wydaje się, iż cząstki modyfikatorów o rozmiarach nanometrycznych wprowadzone do tworzywa włóknotwórczego mogą zwiększyć jego elastyczność, tak jak ma to miejsce w przypadku plastyfikacji tworzyw sztucznych poprzez wprowadzanie do nich różnego rodzaju odpowiednich substancji.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż modyfikator $CeF_3Tb15\%$ jest bardzo dobrym dodatkiem zarówno z punktu widzenia możliwości uzyskania właściwości luminescencyjnych włókien, jak i z punktu widzenia możliwości formowania włókien, gdyż stosunkowo wysokie zawartości modyfikatora nie powodują obniżenia ich parametrów mechanicznych.

5.4. Właściwości mechaniczne włókien modyfikowanych polimerami luminescencyjnymi

Wpływ zawartości modyfikatorów organicznych na właściwości mechaniczne włókien zobrazowano przedstawiając wyniki dla włókien modyfikowanych polimerem luminescencyjnym poliKMT. Dla tego modyfikatora wykonano serię włókien i zastosowano taką ilość modyfikatora, aby w otrzymanych włóknach celulozowych zawartość dodatku wynosiła odpowiednio 0,001; 0,01; 0,1; 1 i 10%. Określono masę liniową włókien oraz wartości wytrzymałości przy zerwaniu i wydłużenia zrywającego otrzymanych włókien. Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości mechaniczne włókien modyfikowanych polimerem luminescencyjnym poliKMT

Lp.	Stężenie we włóknie (%)	Masa liniowa (tex)	Wytrzymałość przy zerwaniu (cN/tex)	Odchylenie standardowe	Wydłużenie przy zerwaniu (%)	Odchylenie standardowe
1	0	0,284	30,65	9,27	10,48	1,62
2	0,001	0,303	35,96	12,11	8,19	1,08
3	0,01	0,315	33,06	11,57	7,37	0,99
4	0,1	0,309	26,49	6,71	6,01	0,94
5	1	0,301	26,02	7,28	7,46	1,02
6	10	0,343	19,56	6,60	5,72	0,96

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora we włóknie rośnie jego wpływ na właściwości mechaniczne włókien. Jakkolwiek wprowadzenie do matrycy włókna dodatku w ilościach do 1% nie wpływa znacząco na wzrost masy liniowej, to wprowadzenie 10% modyfikatora skutkuje zwiększeniem jego masy liniowej o 10%. Wytrzymałość przy zerwaniu spada wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora we włóknie, przy czym dla włókna zawierającego 10% polimeru luminescencyjnego spadek jest wyraźny, a wytrzymałość włókien jest niższa o 45% w porównaniu do włókna niezawierającego modyfikatora. Porównując tę serię włókien z włóknami modyfikowanymi nieorganicznym $\text{CeF}_3\text{Tb}15\%$ (tabela 2) można zauważyć, iż wartości wydłużenia włókien modyfikowanych polimerem poliKMT są mniejsze. Wyraźnie widać spadek wydłużenia w przypadku włókna z najwyższym stężeniem modyfikatora. Generalnie, wyniki pomiarów pokazują, że wprowadzenie większych ilości luminoforów organicznych ma istotniejszy wpływ na właściwości mechaniczne włókien niż w przypadku włókien zawierających modyfikator nieorganiczny o nanometrycznym rozmiarze ziaren. Porównując włókno zawierające 1% modyfikatora $\text{CeF}_3\text{Tb}15\%$ i poliKMT widać wyraźnie, iż włókno zawierające modyfikator organiczny charakteryzuje się gorszymi parametrami mechanicznymi. Badania właściwości luminescencyjnych włókien pokazują jednak, iż wprowadzenie tak dużych ilości luminoforów organicznych nie jest konieczne, gdyż nawet niewielkie ilości modyfikatora na poziomie 0,001 i 0,01% we włóknie zapewniają wystarczająco dobrą emisję.

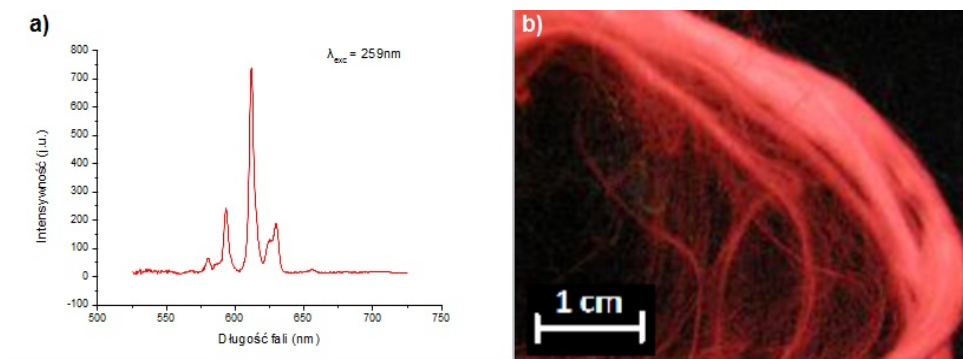
5.5. Badanie właściwości luminescencyjnych modyfikowanych włókien celulozowych

Podstawowym celem pracy doktorskiej było otrzymanie włókien posiadających właściwości luminescencyjne. Poprzez dobór różnego rodzaju związków luminescencyjnych dążono do osiągnięcia emisji światła w zakresie widzialnym

widma. Badania były prowadzone z myślą, aby uzyskać maksymalny efekt luminescencji i jej intensywności, przy możliwie jak najniższym stężeniu danego modyfikatora. Poniżej przedstawiono widma i kolor emisji wybranych włókien luminescencyjnych.

a) włókno zawierające 0,5% $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$

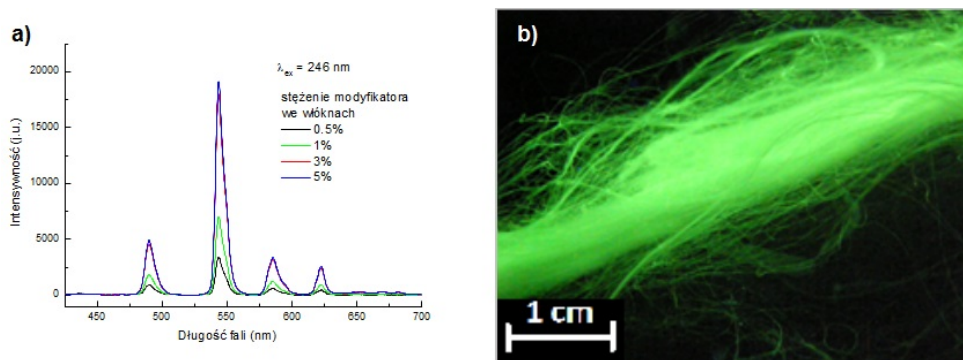
W pierwszym etapie badań właściwości luminescencyjnych włókno poddano działaniu wiązki światła o długości fali 258 nm i zarejestrowano widmo emisyjne. Zaobserwowano silną emisję odpowiadającą długości fali obecności jonów Eu^{3+} . Widma emisyjne charakteryzują się kilkoma pikami, które są związane z przejściami elektronów w trójwartościowym jonie europu ze wzbudzonego stanu $^5\text{D}_1$ oraz $^5\text{D}_0$ do stanu multipletowego $^7\text{F}_{0-4}$ [6].



Rys. 3. a) widma emisji dla włókien celulozowych zawierających 0,5% $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6:\text{Eu}^{3+}$, b) luminescencja włókien celulozowych pod wpływem naświetlania światłem o długości fali 254 nm

b) włókna modyfikowane nanocząstkami nieorganicznego luminoforu $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$

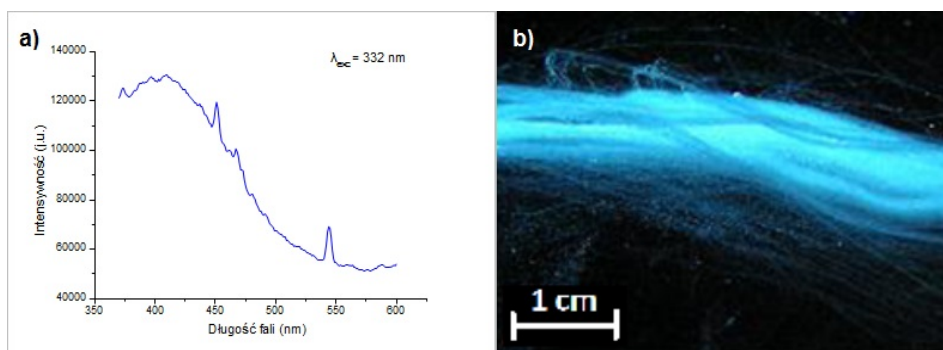
Dla serii włókien celulozowych zawierających modyfikator $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$ wykonano pomiary właściwości luminescencyjnych, które w sposób graficzny pokazano na rysunku 4. Na rysunku 4a przedstawiono widma emisji włókien modyfikowanych $\text{CeF}_3:\text{Tb}15\%$. Wykazują one emisję charakterystyczną dla jonu Tb^{3+} , a pasma emisji są dowodem na procesy relaksacyjne zachodzące we wzbudzonych jonach Tb^{3+} i przechodzeniem elektronów z wyżej energetycznego poziomu $^5\text{D}_4$. Należy podkreślić, iż otrzymane włókna charakteryzują się bardzo silną luminescencją w kolorze zielonym (rys. 4b), co jest bardzo istotne dla ich przyszłego zastosowania. Dodatkową zaletą tych włókien jest fakt, iż modyfikator o strukturze domieszkowanego fluorku jest bardzo trwały zarówno z chemicznego, jak i optycznego punktu widzenia.



Rys. 4. a) widma emisji dla włókien zawierających modyfikator $\text{CeF}_3:\text{Tb}$ 15%,
b) luminescencja włókien pod wpływem promieniowania UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

c) włókno zawierające 0,5% Sr_2CeO_4

Na rysunku 5 przedstawiono widmo emisji i jej kolor dla włókien celulozowych modyfikowanych Sr_2CeO_4 . Charakterystyczna emisja o długości odpowiadającej światłu niebieskiemu jest związana z przeniesieniem ładunku z jonów O^{2-} na pustą powłokę $4f$ jonów Ce^{4+} . Widmo wzbudzenia zawiera pasmo składające się z dwóch pików z maksimami przy długości 270 i 330 nm. Pik o wyższej energii pochodzi od przejścia typu $\text{O}1 \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, gdzie O oznacza końcowy atom tlenu w cząsteczce Sr_2CeO_4 . Z kolei pik przy długości 330 nm jest skutkiem przeniesienia ładunku pomiędzy ekwatorialnymi atomami tlenu a jonem Ce^{4+} [7]. Emisja w zakresie od 350 do 600 nm jest związana z procesami relaksacyjnymi stanu wzbudzonego kompleksu CeO_6 [8].

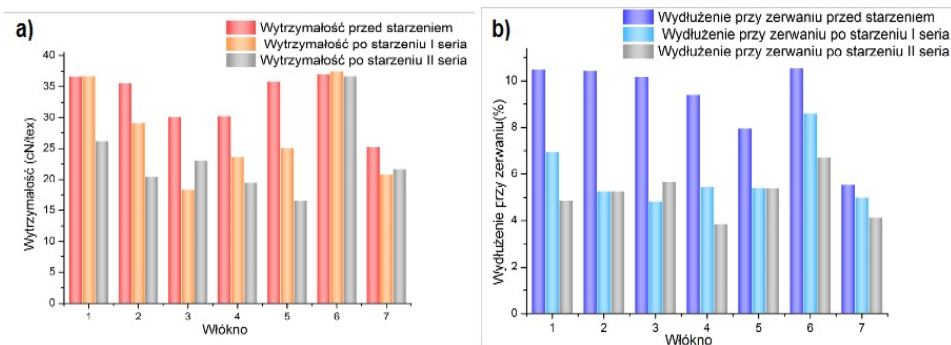


Rys. 5. a) widmo emisji dla włókien celulozowych modyfikowanych Sr_2CeO_4 ,
b) luminescencja włókien pod wpływem promieniowania UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$)

5.6. Testy starzeniowe

a) właściwości mechaniczne włókien poddanych testom na starzenie

Z uwagi na potencjalne zastosowanie włókien luminescencyjnych jako czynnika zabezpieczającego i znacznika dokumentów czy tekstyliów, sprawdzono odporność wybranych włókien luminescencyjnych na symulowane zmienne warunki środowiska, tj. niszczące działanie promieni słonecznych i deszczu. Na rysunku 6 przedstawiono wybrane wyniki badań, dla włókien modyfikowanych nieorganicznymi luminoforami.



Rys. 6. Właściwości mechaniczne włókien poddanych testom starzeniowym:
a) wytrzymałość, b) wydłużenie przy zerwaniu

Do testu starzeniowego wytypowano siedem próbek włókien modyfikowanych różnymi luminoforami nieorganicznymi (włókna od 2 do 7) oraz włókno niemodyfikowane (1). Na podstawie przeprowadzonych pomiarów właściwości mechanicznych włókien, tj. wytrzymałości przy zerwaniu i wydłużenia można stwierdzić, że już po pierwszych 100 godzinach naświetlania i nadeszczania włókien ich właściwości mechaniczne ulegają pogorszeniu.

Spadki widoczne są zwłaszcza w przypadku wydłużenia przy zerwaniu, gdyż dla niektórych próbek spadek wynosi aż około 40-50% (rys. 6b). Po kolejnych 100 godzinach w komorze starzeniowej odnotowano dla większości próbek ponowny spadek właściwości mechanicznych włókien. Ogólnie z przeprowadzonych badań można wysnuć wniosek, iż po II serii naświetlania i nadeszczania wartości wytrzymałości przy zerwaniu poszczególnych włókien spadły o kolejne 15-30%, a w stosunku do właściwości przed testami starzeniowymi zmniejszyły się o 15-50%. W przypadku włókien modyfikowanych polimerami luminescencyjnymi proces starzenia również wpłynął na pogorszenie się właściwości mechanicznych włókien, a zmiany kształtują się podobnie jak w przypadku włókien modyfikowanych luminoforami nieorganicznymi.

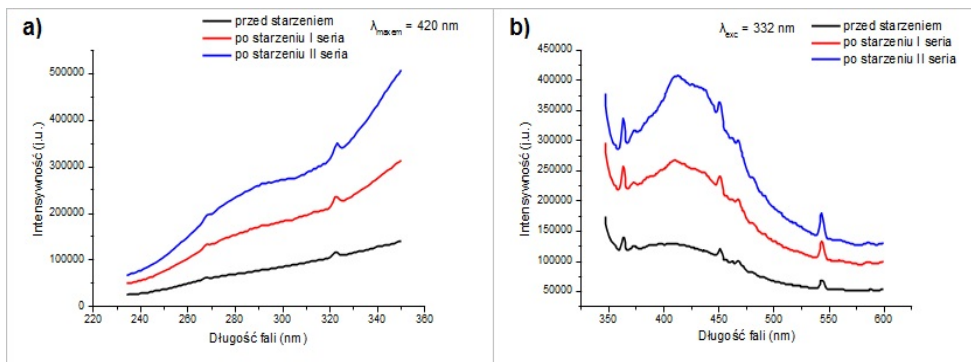
Wyciągając wnioski z powyższych danych, należy wziąć pod uwagę fakt, iż próbki przeznaczone do badań były wprowadzone do aparatu w formie warstwy równolegle ułożonych włókien. W związku z tym ich ułożenie mogło nieznacznie wpłynąć na zmiany w wartościach właściwości mechanicznych po starzeniu. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, iż 200-godzinne naświetlanie i nadeszczanie włókien powoduje obniżenie wytrzymałość przy zerwaniu włókien modyfikowanych dodatkami nieorganicznymi o około 28%, natomiast w przypadku modyfikatorów organicznych spadek ten wynosi około 29%. Wydłużenie przy zerwaniu dla włókien modyfikowanych luminoforami nieorganicznymi spadło o 41%, natomiast dla włókien modyfikowanych polimerami luminescencyjnymi o 40%, w porównaniu do parametrów włókien przed poddaniem ich testom.

b) Porównanie luminescencji wybranych włókien przed i po starzeniu

W niniejszym rozdziale zostały przedstawione rezultaty prac związanych ze zbadaniem wpływu sztucznego starzenia na właściwości luminescencyjne wybranych włókien, modyfikowanych organicznymi i nieorganicznymi luminoforami, a także dla włókna niezawierającego modyfikatora. Ponieważ charakter widm wzbudzenia i emisji dla wszystkich włókien poddanych badaniom był analogiczny, w rozdziale pokazano na wykresach wyniki tylko dla niektórych z nich.

Dla włókna niemodyfikowanego po I, jak i po II serii naświetlania i nadeszczania (200 godzin) nie zaobserwowano zmian w charakterze widm wzbudzenia i emisji.

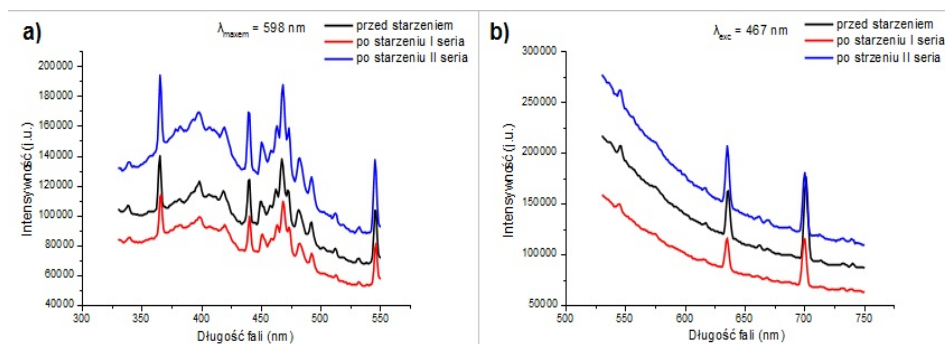
- **włókno modyfikowane luminoforem nieorganicznym Sr_2CeO_4**



Rys. 7. Widma wzbudzenia (a) i emisji (b) włókien modyfikowanych związkiem luminescencyjnym Sr_2CeO_4

Widma wzbudzenia i emisji umieszczone na powyższych rysunkach pokazują, iż po kolejnych seriach sztucznego starzenia w komorze ksenotestu właściwości luminescencyjne użytego do modyfikacji włókna związku zostały zachowane.

- **włókno modyfikowane polimerem luminescencyjnym GR 125**



Rys. 8. Widma wzbudzenia (a) i emisji (b) włókien modyfikowanych związkiem luminescencyjnym GR125

Właściwości luminescencyjne włókna zawierającego polimer luminescencyjny GR125 przedstawiają się podobnie jak dla pozostałych włókien poddanych testom. Nie wpłynęły one na zmianę charakteru widm wzbudzenia i emisji, tym samym włókno zachowało swe właściwości luminescencyjne.

Z przedstawionego na rysunkach 7 i 8 porównania właściwości luminescencyjnych włókien wynika, iż przebieg widm wzbudzenia i emisji ma niemal identyczny charakter (charakterystyczne piki występują przy takich samych długościach fali) po seriach testów starzeniowych, jak dla próbek tych samych włókien niepoddanych starzeniu. Z uwagi na specyfikę pomiarów luminescencji z wykorzystaniem spektrofluorymetrów, ilościowe wyznaczenie zmian wartości intensywności luminescencji jest bardzo trudne, a uzyskane wyniki nie są powtarzalne. Dlatego właśnie nie było możliwe jednoznaczne określenie wpływu naświetlania i nade-szczania próbek włókien na intensywność ich luminescencji. Jednakże na podstawie przedstawionych powyżej rezultatów badań można stwierdzić, iż z uwagi na brak zmian w przebiegu widm wzbudzenia i emisji włókien, ich właściwości luminescencyjne w warunkach użytkowania zostaną zachowane. Z użytkowego punktu widzenia charakter widma stanowi najważniejszą cechę włókien podczas wprowadzenia tego typu materiału do papieru czy tekstyliów.

5.7. Określenie ile godzin sztucznego starzenia materiału przekłada się na jeden rok użytkowania w warunkach naturalnych

Znalezienie odpowiedzi na pytanie jak przekłada się czas sztucznego starzenia na ten sam proces w warunkach naturalnych nie jest oczywiste. W przypadku testu wykonanego na potrzeby pracy doktorskiej korzystano z aparatu Xenotest 150 S+, w którym brak jest możliwości kontroli natężenia promieniowania padającego na próbki w komorze aparatu. W związku z tym do oszacowania zależności czasu sztucznego starzenia i warunków naturalnych skorzystano z informacji zawartych w przewodniku testów starzeniowych firmy Atlas [9] stosowanych w systemie Weather – Ometer oraz w normie PN-EN ISO 105-B02:2014-11, dotyczącej odporności wybarwień na działanie światła sztucznego.

Przeliczenia czasu sztucznego starzenia na okres użytkowania w warunkach naturalnych można dokonać korzystając z zależności:

$$H = E \times 3,6 \times t$$

gdzie: H – dawka promieniowania, kJ/m^2 ,
 E – natężenie promieniowania padającego na próbkę, W/m^2 ,
 t – czas naświetlania, h,
3,6 – współczynnik przeliczeniowy.

Zgodnie z normą natężenie promieniowania padającego na próbkę podczas testu powinno wynosić 42 W/m^2 , zatem w naszym przypadku dla 200 h naświetlania dla próbek włókien dawka promieniowania wyniosła:

$$H = 42 \text{ W/m}^2 \times 3,6 \times 200 \text{ h} = 30240 \text{ kJ/m}^2$$

Znając roczną dawkę promieniowania UV danego obszaru geograficznego, na którym włókna będą użytkowane, można przeliczyć powyższą dawkę promieniowania na czas użytkowania w warunkach naturalnych. Do obliczeń wykorzystano dane dotyczące obszaru Florydy, zawarte w przewodniku testów starzeniowych [9]. W ciągu roku Floryda otrzymuje dawkę promieniowania UV wynoszącą 280 kJ/m^2 (dla długości fali 295-385 nm), zatem:

$$2800 \text{ kJ/m}^2 - 1 \text{ rok}$$

$$30240 \text{ kJ/m}^2 - x \text{ lat}$$

$$x = 10,8 \text{ lat użytkowania włókien.}$$

Z powyższych obliczeń wynika, iż **200 h naświetlania włókien w warunkach sztucznych odpowiada 10,8 lat użytkowania w warunkach naturalnych.**

Należy pamiętać o tym, iż podana wartość ma charakter orientacyjny, gdyż przełożenie sztucznych warunków na naturalne zależy od wielu czynników. Przede wszystkim porównuje się sztuczne światło lampy ksenonowej ze światłem naturalnym i jakkolwiek energia ta jest zbliżona do naturalnej, nie jest identyczna, co sprawia, że obliczenia są obciążone pewnym błędem. Należy również brać pod uwagę szerokość geograficzną i występowanie różnic warunków atmosferycznych, wpływających na wartość naturalnego światła. Do określenia starzenia brano pod uwagę jedynie światło padające na badane próbki, natomiast wpływ na degradację ma również temperatura i wilgotność środowiska, w którym użytkowany jest dany materiał. Przedstawione w niniejszym rozdziale informacje i obliczenia mogą być traktowane jako próba wstępnego określenia trwałości włókien celulozowych o właściwościach luminescencyjnych.

5.8. Badanie warunków wprowadzenia celulozowych włókien o właściwościach luminescencyjnych do papierów firmowych, dokumentów i znaków akcyzowych

Jednym z istotnych celów niniejszej pracy doktorskiej jest określenie, czy otrzymane włókna o właściwościach luminescencyjnych można wykorzystać jako efektywny materiał zabezpieczający papier. Z praktycznego punktu widzenia, papiery zawierające włókna o właściwościach luminescencyjnych powinny być bardzo trudne do falsyfikacji, gdyż zawierają modyfikatory, które jest stosunkowo trudno wytworzyć, a ponadto modyfikatory te charakteryzują się specyficznym widmem emisyjnym, charakterystycznym i niepowtarzalnym dla danego związku. Należy podkreślić, iż oprócz wprowadzanych do masy papierniczej charakterystycznych domieszek również bardzo często sama masa papiernicza charakteryzuje się bardzo specyficznym składem, co dodatkowo bardzo utrudnia falsyfikację. Należy sądzić, iż złożoność techniczna procesu wytworzenia papierów zawierających włókna o właściwościach luminescencyjnych stanowi o ich wysokim stopniu zabezpieczenia.

a) Otrzymanie papierów zawierających włókna o właściwościach luminescencyjnych metodą laboratoryjną

Na podstawie przeprowadzonych prób formowania włókien celulozowych zawierających różne rodzaje modyfikatorów nieorganicznych o właściwościach luminescencyjnych oraz na podstawie przeprowadzonych badań właściwości otrzymanych włókien stwierdzono, iż włóknom wzorcowym, które może być zastosowane do modyfikacji masy papierowej jest włókno zawierające 3% wagowe modyfikatora $\text{Ce}_{0.85}\text{Tb}_{0.15}\text{F}_3$. Modyfikator ten został wybrany z następujących powodów:

- ze względu na sposób syntezy został on wytworzony w postaci dyspersji w glicerynie, co znacznie ułatwia rozproszczenie modyfikatora w roztworze przędzalniczym,
- modyfikator można wytworzyć w wystarczających ilościach,
- ziarna modyfikatora mają rozdrobnienie nanometryczne,
- wystarczająco silna luminescencja pozwalająca na łatwą detekcję.

Wytworzone włókna celulozowe zawierające 3% wagowego modyfikatora zostały pocięte na odcinki o długości od 1 do 2 mm. W odróżnieniu od tradycyjnego sposobu wytwarzania papierów metodą czerpania w metodzie laboratoryjnej jest możliwość wprowadzenia do masy papierniczej ściśle określonej ilości dowolnego dodatku, gdyż do wytworzenia papieru używa się masę celulozową o znanej masie, a otrzymane próbki papieru charakteryzują się stałą i określoną gramaturą.

W oparciu o wytworzoną partię celulozowych włókien ciętych o właściwościach luminescencyjnych wytworzono następujące serie papierów:

1. Papier z masy niemielonej. W tym przypadku włókna luminescencyjne wprowadzane były do masy papierniczej podczas jej mieszania. Do masy papierniczej dodawano włókna luminescencyjne w takiej ilości, aby wytworzony papier zawierał odpowiednio: 0; 0,05; 0,1; 0,5; i 1% włókien o właściwościach luminescencyjnych.
2. Papier z włóknami luminescencyjnymi wprowadzanymi podczas procesu mielenia masy papierniczej. Włókna o właściwościach luminescencyjnych wprowadzone były do masy papierniczej w ilości odpowiednio 0,1% i 3% wagowego do masy poddanej mieleniu. Mielenie masy prowadzono w czasie 1,5; 3 i 4 minut.
3. Papier z włóknami luminescencyjnymi wprowadzanymi do masy papierniczej po procesie mielenia, a w trakcie mieszania. Masa mielona w czasie 2, 4 i 6 minut, dodatek włókien luminescencyjnych w ilości 0,5; 1 i 3%.
4. Wykonano również próbki odniesienia z masy papierniczej bez dodatku włókien luminescencyjnych. Zastosowano w tym przypadku różne czasy mielenia, odpowiednio: 2, 4 i 6 minut.

Wszystkie wykonane próbki papieru miały kształt krążków o średnicy 20 cm. Stosowano masę papierniczą siarczanową sosnową bieloną, bez żadnych dodatków powodujących sklejanie się włókienek masy.

Proces wytworzenia próbek papieru składa się z następujących etapów:

- zważenie odpowiedniej ilości masy papierniczej;
- namoczenie masy papierniczej;
- rozwłóknienie masy; proces prowadzony w standardowych warunkach z prędkością 40 tysięcy obrotów;
- mielenie masy; podczas procesu istotnym parametrem jest czas mielenia;
- mieszanie masy w czasie około 10 minut; podczas tego procesu do

mieszalnika wprowadzane są włókna luminescencyjne w określonej ilości w stosunku do masy papierniczej;

- formowanie papieru;
- suszenie w ciągu 10 minut, temperatura 100°C.

b) Badania podstawowe masy papierniczej i wytworzonego papieru

W pierwszej kolejności wykonano oznaczenie zawartości suchej masy w masie celulozowej. Oznaczenie wykonano na wagosuszarce laboratoryjnej, stosując za każdym razem 26 g papierniczej masy celulozowej. Zgodnie z oznaczeniem zawartość suchej masy w masie celulozowej wynosi 93,2%, co oznacza, że w każdej próbce użytej do badań masy celulozowej jest 24,2 g suchej celulozy. Masa użytych do wykonania próbek papieru włókien celulozowych o właściwościach luminescencyjnych obliczana była w stosunku do suchej masy celulozowej. Następnie wykonano podstawowe parametry wytworzonych papierów, tj.:

- gęstość pozorną,
- przepuszczalność powietrza,
- szorstkość.

Badania wytworzonych próbek papieru przeprowadzono zgodnie z normami wymienionymi w rozdziale 4.6. Z przeprowadzonych analiz wynika, iż na powyższe parametry największy wpływ ma czas mielenia masy papierniczej, natomiast praktycznie nie ma znaczenia ilość wprowadzonych do masy papierniczej włókien celulozowych, jak i etap, w którym są one dodawane. W związku z tym w pracy skupiono się na analizie parametrów mechanicznych otrzymanych papierów.

c) Badania właściwości wytrzymałościowych papieru modyfikowanego włóknami luminescencyjnymi

Ze względu na specyfikę procesów poligraficznych, przetwórczych papieru a także sposobu użytkowania, parametry mechaniczne należą do jednych z najważniejszych cech papieru. Generalnie rzecz ujmując, właściwości mechaniczne papieru zależne są głównie od takich parametrów jak długość włókien, wielkość sił wiążących włókna, a co za tym idzie zależą od składu i rodzaju surowców włóknistych, a także od sposobu mielenia, który wpływa na stopień rozwinięcia powierzchni włókien oraz stopień ich fibrylizacji. Na właściwości mechaniczne papieru wpływ ma również zawartość środków wiążących, obecność wypełniaczy, a także sam przebieg procesu produkcyjnego oraz wilgotność papieru oraz temperatura użytkowania. Ponieważ właściwości mechaniczne papieru są w dużym stopniu zależne od wilgotności oraz temperatury, badania powinny odbywać się w kontrolowanych warunkach. Jako

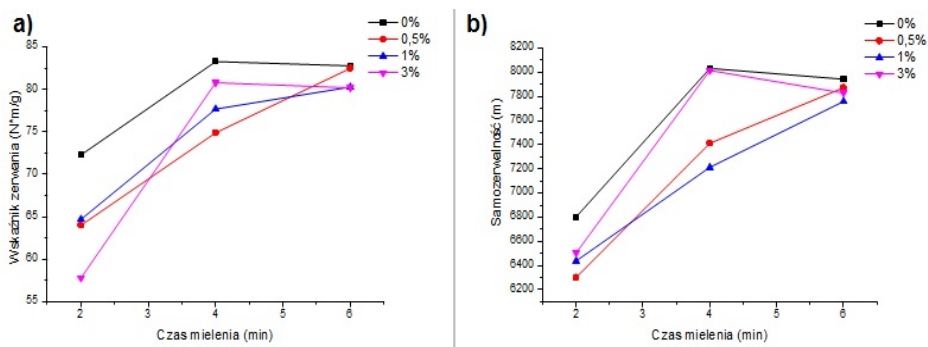
warunki znormalizowane dla tego typu badań, przyjmuje się temperaturę $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotność powietrza $50\pm 2\%$.

Ze względu na specyfikę formowania papieru i co za tym idzie jego anizotropię, badanie właściwości wytrzymałościowych określa się biorąc pod uwagę kierunek działania sił, co oznacza, że badania przeprowadzane są równolegle lub prostopadłe do płaszczyzny papieru. Ponieważ zasada wytwarzania próbek papierów na urządzeniu laboratoryjnym jest nieco inna niż urządzeń typowo przemysłowych, otrzymane papiery charakteryzują się dużą izotropią właściwości, dlatego też w oznaczeniach podstawowych wielkości nie brano pod uwagę kierunku badania.

W ramach badania otrzymanych papierów pod kątem ich parametrów wytrzymałościowych wykonano oznaczenia dla następujących wskaźników:

- Oznaczenie wskaźnika zerwania (Tensile index).
- Oznaczenie samozerwalności otrzymanych papierów.
- Oznaczenie wskaźnika T.E.A. papierów modyfikowanych włóknami celulozowymi.
- Oznaczenie liczby podwójnych zgięć dla papierów modyfikowanych włóknami luminescencyjnymi.
- Pomiary wartości przepuklenia papierów modyfikowanych włóknami luminescencyjnymi.
- Oznaczenie wskaźnika oporu przedarcia dla papierów modyfikowanych włóknami luminescencyjnymi.

Z przeprowadzonych badań wytrzymałościowych wytworzonych modyfikowanych papierów wynika, iż największy wpływ wywiera na nie długość czasu mielenia masy papierniczej, dodatek włókien luminescencyjnych nie ma znaczącego wpływu na te właściwości. Etap, w którym dodawane są włókna luminescencyjne (podczas mielenia czy mieszania masy) również nie wpływa znacząco na ich zmianę. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki powyższych badań.

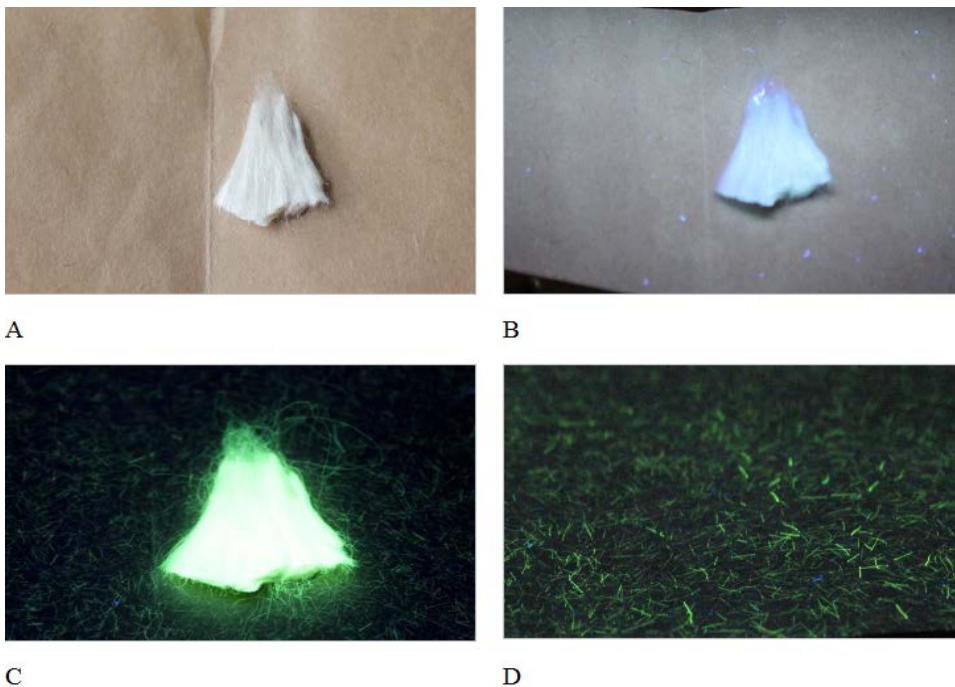


Rys. 9. Zależność wskaźnika zerwania (a) i samozerwalności (b) od czasu mielenia masy papierniczej dla papieru o różnej zawartości włókien luminescencyjnych

6. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNYCH PAPIERÓW MODYFIKOWANYCH WŁÓKNAMI CELULOZOWYMI O WŁAŚCIWOŚCIACH LUMINESCENCYJNYCH

Wytworzone włókna o właściwościach luminescencyjnych mogą zostać wykorzystane jako materiał służący do zabezpieczania dokumentów oraz papierów wartościowych. Identyfikacja oryginalności papieru zawierającego takie włókna powinna być więc łatwa, np. za pomocą lampy UV.

Początkowo wykonano próbę formowania papieru z brązowej masy papierniczej, dodając niewielką ilość włókien luminescencyjnych. Następnie wykonano zdjęcia papieru oświetlonego lampą UV o odpowiedniej długości fali emisji. Zdjęcia pokazano na rysunku 10.

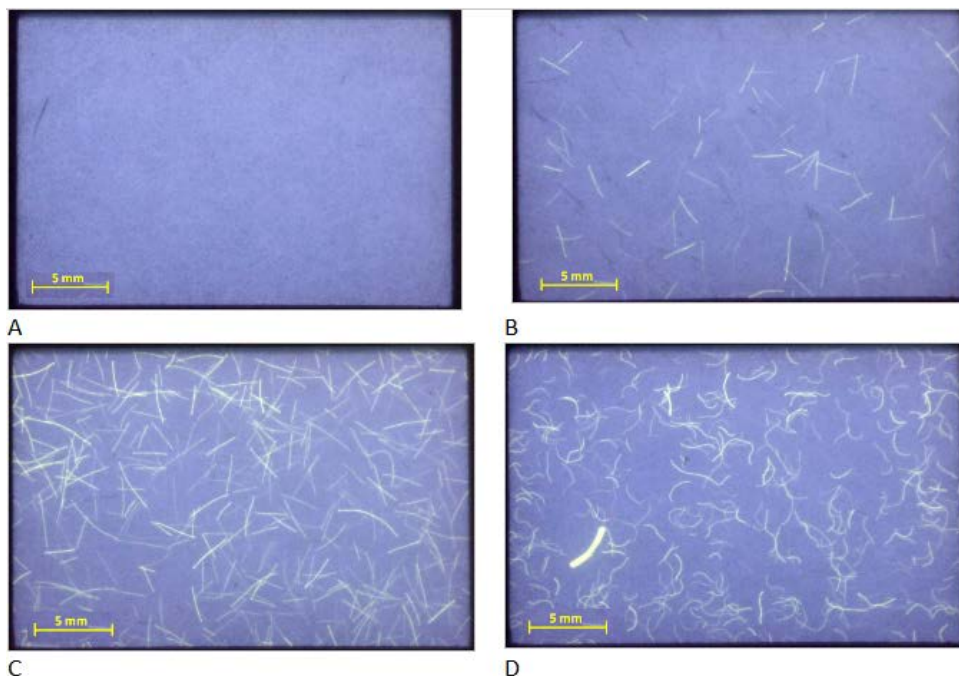


Rys.10. Zdjęcia brązowego papieru modyfikowanego włóknami luminescencyjnymi, emisja pod wpływem długości światła 254 nm. A – papier i włókna modyfikujące w świetle dziennym, B – oświetlenie długością fali 365 nm, C – włókna i papier wzбудzone światłem o długości 254 nm, D – papier oświetlony światłem o długości 254 nm

Na podstawie zamieszczonych na rysunku 10 zdjęć można stwierdzić, iż papier oraz włókna nie wykazują luminescencji pod wpływem oświetlania światłem o długości fali 365 nm. Dopiero oświetlenie odpowiednią dla danego związku

modyfikującego długością fali (w tym przypadku 254 nm) daje odpowiedź w postaci silnej emisji światła.

Na rysunku 11 przedstawiono przykładowe zdjęcia wytworzonych papierów.



Rys. 11. Zdjęcia papierów modyfikowanych włóknami luminescencyjnymi w świetle o długości 254 nm: A – papier bez włókien luminescencyjnych, B – papier zawierający 0,5% włókien luminescencyjnych (włókna celulozowe niemielone razem z masą papierniczą), C – papier zawierający 3% włókien luminescencyjnych (włókna celulozowe niemielone razem z masą papierniczą), D – papier zawierający 3% włókien luminescencyjnych (włókna celulozowe mielone razem z masą papierniczą w czasie 4 minut)

Na podstawie zamieszczonych zdjęć można stwierdzić, iż włókna wprowadzone do masy papierniczej są bardzo dobrze widoczne w świetle UV. Dość trudno jest podać optymalną ilość wprowadzonych do papieru włókien luminescencyjnych, gdyż ilość ta będzie zależała głównie od przeznaczenia danego papieru, preferencji klienta i ogólnych wymagań, jakie powinien spełnić w ten sposób zabezpieczony dokument. Wydaje się jednak, iż racjonalna ilość wprowadzonych do papieru włókien powinna znajdować się w zakresie od około 0,3 do około 0,7% masy papierniczej.

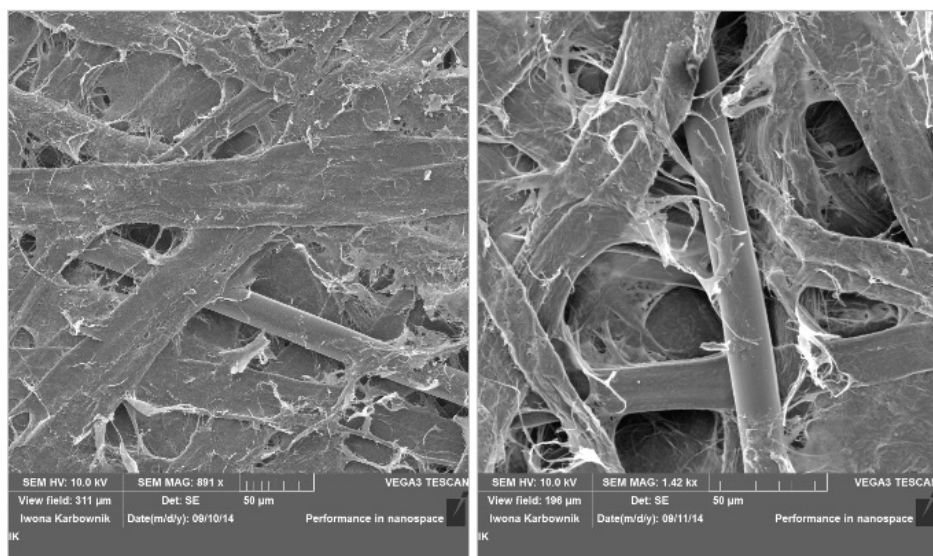
Na uwagę zasługuje również zdjęcie pokazane na rysunku 11 D, które przedstawia powierzchnię papieru zawierającego 3% włókien luminescencyjnych, przy czym włókna celulozowe były mielone razem z masą papierniczą w czasie

4 minut. Na zdjęciu tym można dostrzec, iż włókna zostały pogięte w wyniku procesu mielenia.

- **Ocena struktury papieru za pomocą techniki SEM**

W końcowej fazie badań papierów zawierających włókna celulozowe o właściwościach luminescencyjnych przeprowadzono analizę powierzchni papierów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Stosując technikę SEM, wykonano zarówno zdjęcia powierzchni, jak i zdjęcia przekrojów otrzymanych papierów. Poniżej przedstawiono przykłady wykonanej analizy wraz z omówieniem.

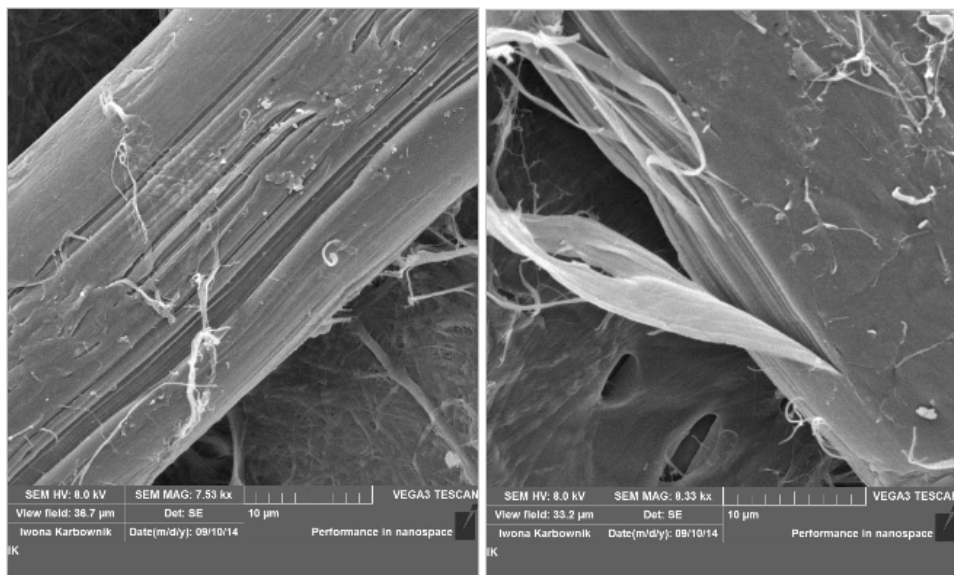
Pokazane na rysunku 12 przykładowe zdjęcia SEM papieru modyfikowanego włóknami typu Lyocell ujawniają zasadniczą różnicę pomiędzy włóknienkami stanowiącymi zasadniczy składnik masy celulozowej a włóknami wytworzonymi w laboratorium z wykorzystaniem technologii NMMO. Włókienka będące głównym składnikiem masy papierniczej są płaskie i przypominają raczej wstążki o dość nierównej i chropowatej powierzchni. Włókna celulozowe typu Lyocell charakteryzują się raczej okrągłym przekrojem, a ich powierzchnia jest zazwyczaj gładka, co zostało wielokrotnie potwierdzone przy okazji badań nad innymi rodzajami modyfikacji tych włókien [10]. Włókna typu Lyocell są bardzo dobrze wbudowane w strukturę papieru, przeplatając się z włóknienkami masy papierniczej. Są one również oplecione przez fibryle pochodzące od zniszczonych włókienek masy papierniczej.



Rys. 12. Przykładowe zdjęcia SEM włókien celulozowych typu Lyocell wbudowanych w strukturę papieru

Ponieważ oba rodzaje włókien, zarówno w przypadku włókien typu Lyocell, jak i włókienek pochodzących od masy papierniczej, wykonane są z tego samego rodzaju polimeru, należy oczekiwać, iż charakter celulozy i jej bardzo duża tendencja do tworzenia wiązań wodorowych spowoduje, iż połączenia powierzchni włókien typu Lyocell z fibrylami będą wystarczająco trwałe.

W przypadku analizy papierów otrzymanych z mas papierniczych, które były mielone razem z włóknami luminescencyjnymi zaobserwowano dość ciekawe zjawisko fibrylizacji włókien typu Lyocell. Z literatury naukowej znana jest tendencja włókien Lyocell do fibrylizacji [11]. W przypadku wyrobów odzieżowych cecha ta uważana jest za niepożądaną, gdyż powoduje mechacenie się wyrobów tekstylnych, co obniża walory zarówno estetyczne, jak i użytkowe, a także sprzyja szybszemu zużyciu się wyrobu. Jak pokazano na rysunku 13 mielenie włókien powoduje ich częściową fibrylizację, czyli odrywanie się wierzchnich warstw włókna i tworzenia „zadziorów”, które w konsekwencji wzmacniają strukturę utworzonego papieru, a jednocześnie zapobiegają tendencji do usuwania włókien, np. w trakcie drukowania gotowego papieru.



Rys. 13. Fibrylizacja włókien celulozowych typu Lyocell pod wpływem procesu mielenia

Dysponując informacjami bezpośrednio z przemysłu, włókna typowo syntetyczne, takie jak poliestrowe czy polipropylenowe, dodawane do masy papierniczej, mają tendencję do odrywania się z papieru w procesie np. drukowania. Ponieważ są to włókna typowo hydrofobowe, nie są one wiązane z materiałem papieru w takim stopniu jak włókna celulozowe, a także mogą one

nie mieć tendencji do fibrylizacji. Z tego względu celulozowe włókna sztuczne przewyższają pod względem użytkowym włókna syntetyczne i mogą być wykorzystane w znacznie szerszym stopniu do zabezpieczeń papierów niż włókna syntetyczne.

7. DYSKUSJA NAD WYBOREM NAJLEPSZEGO LUMINOFORU DO MODYFIKACJI WŁÓKIEN

Z uwagi na specyfikę procesu otrzymywania modyfikowanych luminescencyjnie włókien celulozowych, jak również na ich potencjalne zastosowanie, przy ich otrzymywaniu należy wziąć pod uwagę następujące kryteria wyboru rodzaju modyfikatora:

- czasochłonność syntezy,
- stopień trudności syntezy,
- ilość otrzymanego modyfikatora,
- sposób wprowadzenia modyfikatora do włókien,
- optymalne stężenie modyfikatora,
- koszty wytworzenia,
- trwałość,
- toksyczność oraz wpływ na środowisko naturalne.

Wymienione wyżej czynniki w głównej mierze zależą od konkretnego związku i metody jego otrzymywania. Duże znaczenie odgrywa tutaj fakt, czy mamy do czynienia ze związkiem organicznym czy nieorganicznym. Jeśli chodzi o czasochłonność i stopień trudności syntezy, to korzystniej wypadają związki nieorganiczne, gdyż ich synteza wydaje się być mniej czasochłonna i prostsza. Na podstawie doświadczenia uzyskanego podczas współpracy z zespołami zajmującymi się badaniami oraz syntezą zarówno nieorganicznych, jak i organicznych luminoforów można stwierdzić, iż w przypadku ilości otrzymanego modyfikatora z pojedynczej syntezy prym wiodą związki organiczne. Dużą zaletą luminoforów organicznych jest możliwość wprowadzania ich do roztworu przędzalniczego w formie rozpuszczonej w odpowiednim rozpuszczalniku. W ten sposób można w zasadzie wprowadzić w prosty sposób do matrycy włókna niemal każdy polimerowy związek luminescencyjny, o ile znajdziemy odpowiedni dla niego rozpuszczalnik. Powyższy sposób znacznie upraszcza wytworzenie samego roztworu przędzalniczego, jak i powinien zapewnić bardzo dobre rozproszenie polimeru we włóknie. W przypadku modyfikacji włókien celulozowych związkami nieorganicznymi najlepsze efekty uzyskuje się stosując te modyfikatory, których cząstki charakteryzują się możliwie małymi rozmiarami, a najlepiej gdy cząstki te mają rozdrobnienie nanometryczne. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń można również stwierdzić, że bardzo

dobrze efekty uzyskuje się gdy nieorganiczny modyfikator wprowadzany jest do roztworu przewodniczącego w postaci pasty lub zawiesiny, np. w glicerynie, co zapewnia równomierne rozproszczenie luminoforu w tworzywie włóknotwórczym. Na podstawie uzyskanych w niniejszej pracy wyników można stwierdzić, że aby uzyskać włókna charakteryzujące się dobrym efektem luminescencyjnym, modyfikator nieorganiczny powinien być wprowadzony do włókna w ilościach od 0,5 do nawet kilku %. W przypadku związków polimerowych efekt taki uzyskuje się dla stężenia modyfikatora na poziomie nawet 0,01%, co wydaje się zdecydowanie przemawiać na korzyść organicznych związków o właściwościach luminescencyjnych. Chociaż do syntezy luminoforów organicznych wykorzystuje się większą liczbę związków wyjściowych, a sama synteza jest najczęściej procesem wieloetapowym, to jednak należy pamiętać, iż do otrzymania luminescencyjnych związków nieorganicznych wykorzystywane są drogie metale ziem rzadkich, co znacznie podnosi cenę gotowego luminoforu. Zarówno modyfikatory nieorganiczne, jak i polimerowe są odporne na działanie różnych czynników chemicznych i fizycznych. Wydaje się, iż ze względu na specyficzną budowę chemiczną, nieorganiczne związki luminescencyjne powinny charakteryzować się większą trwałością i odpornością chemiczną niż polimery. Jednoznaczne określenie toksyczności danego materiału jest sprawą bardzo trudną z uwagi na długotrwałe i kosztowne badania. W chwili obecnej odpowiedź na pytanie jak szkodliwe dla człowieka i środowiska są celulozowe włókna sztuczne o właściwościach luminescencyjnych nie jest oczywista. W przypadku organicznych związków luminescencyjnych ich szeroki wybór pozwala na zastosowanie nietoksycznych [12] i biodegradowalnych [13] polimerów luminescencyjnych. Wydaje się więc, że z punktu widzenia środowiska naturalnego oraz zdrowia użytkowników i osób stykających się z materiałami luminescencyjnymi (szczególnie przy ich otrzymywaniu), bezpieczniejsze są luminofory organiczne.

8. WNIOSKI

- 1) Wykazano, iż istnieje możliwość otrzymania celulozowych włókien sztucznych o właściwościach luminescencyjnych charakteryzujących się różnymi kolorami emisji w zakresie światła widzialnego. Stwierdzono również, że skuteczną modyfikację można uzyskać wprowadzając do włókien zarówno nieorganiczne, jak i organiczne luminofory, co zapewnia unikalny i trudny do falsyfikacji efekt świetlny.
- 2) Dzięki zastosowanej metodzie otrzymywania włókien, modyfikator zostaje zamknięty w matrycy polimerowej włókien, co zapewnia trwałość modyfikacji i zwiększa zakres użytkowania otrzymanych włókien. Analiza TEM wykazała, iż modyfikatory nieorganiczne są dobrze rozproszone w matrycy polimerowej włókien oraz charakteryzują się nanometrycznymi rozmiarami cząstek.

- 3) W przypadku włókien modyfikowanych luminoforami nieorganicznymi efekt luminescencyjny uzyskuje się wprowadzając 0,5% modyfikatora, przy czym optymalnym stężeniem zapewniającym efektywną intensywność emisji stanowi stężenie 3% wagowych modyfikatora. W przypadku zastosowania polimerów o właściwościach luminescencyjnych wartości te są dużo mniejsze, gdyż w przypadku większości zastosowanych związków wprowadzenie jedynie 0,001% wagowego modyfikatora daje efekt luminescencji włókien, przy czym optymalnym jego stężeniem we włóknach jest 0,01%.
- 4) Pomiar parametry mechaniczne otrzymanych włókien wykazały, iż wprowadzenie niewielkich ilości modyfikatorów (dla modyfikatorów nieorganicznych kilka %, dla organicznych 0,001 – 1%) nie wpływa negatywnie na właściwości mechaniczne włókien.
- 5) Przeprowadzone testy starzeniowe wykazały, iż szacunkowa trwałość włókien wynosi nie mniej jak 10 lat użytkowania. W trakcie użytkowania włókien można spodziewać się spadku parametrów właściwości wytrzymałościowych o ok. 40%, natomiast najistotniejsze w tym przypadku właściwości luminescencyjne zostaną zachowane.
- 6) Analiza SEM struktury zmodyfikowanego luminescencyjnymi włóknami papieru pokazała, iż celulozowe włókna sztuczne o właściwościach luminescencyjnych zostają trwale wbudowane w strukturę papieru. Są one zdolne do tworzenia wiązań z innymi włóknami celulozowymi oraz posiadają zdolność do fibrylizacji.
- 7) Dodatek włókien luminescencyjnych do masy papierniczej (w ilościach od 0,5 do 3%) nie ma negatywnego wpływu na właściwości papieru, a proces mielenia nie wpływa negatywnie na właściwości luminescencyjne i strukturę celulozowych włókien sztucznych.
- 8) Otrzymane włókna luminescencyjne mogą znaleźć zastosowanie jako:
 - czynnik zabezpieczający dokumenty – wprowadzenie luminescencyjnych włókien do papieru może zapewnić, iż papiery wartościowe będą trudne do sfalszowania,
 - zabezpieczenie tekstyliów – włókna luminescencyjne mogą zostać umieszczone w metkach czy innych elementach tekstylnych i spełniać dzięki temu rolę certyfikatu autentyczności markowej odzieży,
 - znacznik kontroli anizotropii papieru w maszynie papierniczej.

Literatura

- [1] **Erdman A., Kulpiński P., Grzyb T., Lis S.:** *Preparation of multicolor luminescent cellulose fibers containing lanthanide doped inorganic nanomaterials*, Journal of Luminescence 169 (Part B), 520-527, 2015.
- [2] **Kulpiński P., Erdman A., Grzyb T., Lis S.:** *Luminescent cellulose fibers modified with cerium fluoride doped terbium particles*, Polymer Composites, Vol. 37, Issue 1, 153-160, 2016.

- [3] **Borbely E.:** *Lyocell, the new generation of regenerated cellulose*, Acta Polytechnica Hungarica, Vol. 5, No. 3, 2008.
- [4] **Łaskiewicz B., Kulpiński P., Niekraszewicz B., Czarnecki P., Rubacha M. et al.:** *The method of making cellulose modified fibers*, EP 1 601 824 B1, 2005.
- [5] **Mangal R., Srivastava S., Archer L.A.:** *Phase stability and dynamics of entangled polymer – nanoparticle composites*, Nature Communications, DOI: 10.1038/ncomms8198, 2015.
- [6] **Klonkowski A.M., Lis S., Pietraszkiewicz M., Hnatejko Z., Czarnobaj K., Elbanowski M.:** *Luminescence properties of materials with Eu(III) complexes: Role of ligand, coligand, anion, and matrix*, Chem. Mater., 15, 656, 2003.
- [7] **Li L., Zhou S., Zhang S.:** *Investigation on charge transfer bands of Ce^{4+} in Sr_2CeO_4 blue phosphor*, Chem. Phys. Lett. 453, 283-289, 2008.
- [8] **Nag A., Narayanan Kutty T.R.:** *Photoluminescence of $Sr_2 - xLnxCeO_4 + x/2$ ($Ln = Eu, Sm$ or Yb) prepared by a wet chemical method* Electronic supplementary information (ESI) available: thermoanalytical, XRD and TEM studies; photoluminescence of undoped Sr_2CeO_4 . Mater. Chem. 13, 370-376, 2003.
- [9] Atlas Material Testing Solutions, *Weathering Testing Guidebook*, Atlas Electric Devices Company Pub. No. 2062/098/200/AA/03/01, 2001.
- [10] **Kulpiński P.:** *Cellulose Fibres Modified by Hydrophobic Type Polymer*, Journal of Applied Polymer Science 104, 398-409, 2007.
- [11] **Ortlepp G., Beckmann E., Mieck K.P.:** MelliandTextil Int. 2, 102-108, 1999.
- [12] **Dilag J., Kobus H., Yu Y., Gibson C.T., Ellis A.V.:** *Non – toxic luminescent carbon dot/poly(dimethylacrylamide) nanocomposite reagent for latent fingerprint detection synthesized via surface initiated reversible addition fragmentation chain transfer polymerization*, Polymer International 64, 884-891, 2015.
- [13] **Yang J., Zhang Y., Gautam S., Liu L., Dey J., Chen W., Mason R.P., Serrano C.A., Schug K.A., Tang L.:** *Development of aliphatic biodegradable photoluminescent polymers*, PNAS, Vol. 106, No. 25, 2009.

CELLULOSE FIBERS WITH LUMINESCENT PROPERTIES

Summary

The main aim of the dissertation was to obtain cellulose fibers modified with luminescent organic and inorganic compounds for documents and papers application. The basic purpose of the research was to examine the influence of modifiers type, concentration and distribution in the polymer matrix of the fibers on their mechanical and luminescent properties, as well on the emission colour of obtained fibers. The fibers were formed with the use of dry-wet spinning method from cellulose solutions, obtained by direct dissolution of cellulose in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO). Luminescent modifiers were added during spinning dope preparation process. The properties of obtained luminescent fibers were examined. The excitation and emission spectra were performed on fluorescence spectrophotometer. The characteristics of modifiers particles size

and distribution in fibers matrix were studied using transmission electron microscopy (TEM). The mechanical properties of modified fibers were also determined, as well as the influence of aging tests on mechanical and luminescent properties of the fibers. Taking into account the potential applications of obtained fibers, laboratory production paper samples were prepared containing luminescent fibers, in order to examine their behavior as an additive in papermaking process. The properties of modified paper were examined and pictures of microstructure of paper were carried out by scanning electron microscopy (SEM) analysis. As a result of my PhD thesis the fibers with special luminescent properties were prepared. Due to the method of modification the luminescent agent is closed in polymer matrix of the fibers. This provides modification's durability and increase the fibers usability. Obtained fibers are characterized by good mechanical and luminescent properties, with different colours of emission. Aging tests of the fibers showed that estimated durability of the fibers is no less than 10 years and the mechanical properties of fibers worsens of about 40% whereas the luminescent properties are preserved. SEM analysis of paper containing luminescent fibers showed that the fibers are permanently build into the paper's structure and have no negative influence on it's properties. Addition of the fibers to the paper provides application possibilities like documents and textile protection, as well as marker for anisotropy control in papermaking process.