

**EWA SKRZETUSKA**

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

**BADANIA NAD WYTWORZENIEM  
FUNKCJONALNYCH NANOMATERIAŁÓW  
W POSTACI DYSPERSJI WODNYCH I ICH  
DEPOZYCJĄ NA PODŁOŻA TEKSTYLNE**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński**  
**dr hab. inż. Stefan Boryniec**  
**dr hab. inż. Zbigniew Stempień**

*W pracy skoncentrowano się na opracowaniu materiałów drukarskich w postaci wodnych dyspersji nanocząstek, nadających tekstyliom właściwości wielofunkcyjne- bakteriostatyczne, antystatyczne i sensoryczne. Podjęto próbę opracowania procedur wytworzenia nanomateriałów o wymienionych właściwościach w postaci dyspersji wodnych, przydatnych do aplikacji w druku cyfrowym i filmowym. Analizując, na podstawie doniesień literaturowych, możliwości wielofunkcyjnej aktywności nanomateriałów, w pracy uwagę skoncentrowano na dyspersjach wodnych: polipirolu, kompleksu polipirolu i dibutyrylochityny oraz na dyspersji wodnej nanorurek węglowych. W celu weryfikacji przydatności, w zastosowanych technikach druku, otrzymane dyspersje wodne charakteryzowano pod kątem właściwości istotnych dla uzyskania dobrych efektów jakościowych wydruków, takich jak: wielkość zdyspergowanych cząstek, lepkość kompozycji aplikowanych na podłoże tekstylne, zwilżalność podłoża tekstylnego, zawartość substancji czynnej w nadruku oraz trwałość jej związania z podłożem. Przedstawione w pracy wyniki badań i wyprowadzone wnioski mogą stanowić podstawę do opracowania produktów tekstylnych o wielofunkcyjnej aktywności z wykorzystaniem technik drukarskich. Stanowiąc mogą również źródło informacji do kontynuacji badań nad funkcjonalizacją podłoży tekstylnych.*

## 1. WPROWADZENIE

Richard Feynman w 1959 r. na zjeździe American Physical Society w Kalifornii stwierdził, że „w skali atomowej mamy nowe rodzaje sił i nowe rodzaje możliwości, nowe rodzaje efektów”. Mówił o problemie manipulowania przedmiotami w małej skali. Udowodnił, że zmniejszenie przedmiotów jest możliwe. Dało to impuls do rozpoczęcia badań w zakresie nanotechnologii [1].

Kluczem do zrozumienia potęgi i potencjału nanotechnologii są diametralnie odmienne, ciekawe właściwości materii przejawiane w nanoskali. Opracowanie technologii nowych materiałów na poziomie molekularnym jest tematem niezwykle obiecującym. Przyczyniło się to do dynamicznego rozwoju nanotechnologii jako dziedziny nauki i wywiera aktualnie znaczący wpływ na innowacyjność różnego rodzaju produktów oraz tworzenie produktów nowych o zwielokrotnionych właściwościach i funkcjach specjalnych.

Zastosowanie nanododatków umożliwia zwiększenie funkcjonalności tekstyliów np.: bioaktywności, sensoryczności, antystatyczności bez jednoczesnego pogarszania funkcji już posiadanych. Wyroby włókiennicze, poprzez nadanie im odpowiedniej czynności bioaktywnej, mogą hamować rozwój elementów chorobotwórczych i przyczyniać się do ograniczania źródeł wielu chorób, m.in. grzybic oraz schorzeń atopowych [2].

Na przełomie ostatnich lat jest widoczny wzrost zainteresowania technologiami zmierzającymi do nadania tekstyliom zespołu specyficznych właściwości, tj. wytworzenia tzw. inteligentnych materiałów włókienniczych.

Popyt na nowe aplikacje w dziedzinie inteligentnych tekstyliów, służących do monitorowania zdrowia prowadzi do rozwoju nowych technik ich wytwarzania, miniaturyzacji oraz osadzania elektroniki, optyki i czujników w gotowych wyrobach [3-8].

Rozwój nowych czujników tekstylnych stwarza możliwości w zakresie wytwarzania różnych rodzajów sensorów. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się czujniki drukowane.

Technologia druku z powodzeniem została zaimplementowana do przemysłu tekstylnego, umożliwiając wytwarzanie wielofunkcyjnych wyrobów odzieżowych. Z użytkowania tekstyliów inteligentnych płynie wiele korzyści sprzecznych się do możliwości monitorowania reakcji organizmu człowieka na wiele bodźców i czynników. Proces ten można realizować na drodze nanoszenia na powierzchnię wyrobu tekstylnego substancji funkcjonalizującej w sposób fragmentaryczny na przykład w postaci dyspersji wodnych nanomateriałów przy użyciu druku cyfrowego, jak również technik druku tradycyjnego.

Druk cyfrowy na tekstyliach daje możliwość bardzo precyzyjnego nadruku wzoru w dowolnym układzie. Ze względu na brak dodatkowych kosztów związanych z przygotowaniem materiałów i urządzeń do drukowania, bezpośredni druk cyfrowy pozwala na nanoszenie na tekstylia złożonych wzorów

w krótkich seriach, w bardzo krótkim czasie, prosto z pliku komputerowego. Technologia jest ekologiczna ze względu na bardzo małe zużycie substancji drukarskich [9-11].

Autorka w swojej pracy założyła, że zastosowanie nanomateriałów o właściwościach bakteriostatycznych i antystatycznych w postaci dyspersji wodnych, w odniesieniu do tekstyliów, może stanowić podstawę opracowania nowych materiałów drukarskich np. wielofunkcyjnych atramentów.

Jako czynnik funkcjonalny zastosowała wodną dyspersję nanorurek węglowych AquaCyl AQ0101, dyspersję polipirolową oraz dyspersję polipirolowodibutyrylochitynową, przystosowane w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej do formowania ścieżek elektroprzewodzących metodą druku filmowego oraz druku cyfrowego. Założyła, że uzyskane ścieżki elektroprzewodzące będą czułe na bodziec mechaniczny, chemiczny i termiczny. Modyfikacje wytworzonych dyspersji wodnych miały na celu uzyskanie kompozycji drukujących bi-funkcyjnych – elektroprzewodzących, sensorycznych i bakteriostatycznych, co jest niezwykle ważne w przypadku zastosowań sensorów w materiałach medycznych, stykających się z ludzkim ciałem.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Głównym celem pracy było uzyskanie nadruku, nadającego tekstyliom właściwości antystatyczne, antybakteryjne i sensoryczne, z wykorzystaniem wodnych dyspersji nanomateriałów o właściwościach przewodzących. Jako bazę do nadruków przewodzących, w pracy zastosowano wodną dyspersję nanorurek węglowych o nazwie handlowej AquaCyl (AQ0101) firmy Nanocyl, pirol zakupiony w firmie Sigma Aldrich oraz dibutyrylochitynę (DBC) syntetyzowaną w Politechnice Łódzkiej zgodnie z Patentem Polskim 169077 B1 1996 [12].

### 2.1. Materiały podstawowe

Głównym materiałem użytym w pracy był polipirol w postaci dyspersji wodnej nanocząstek wytworzony w procesie domieszkowanej reakcji polimerizacji pirolu. Pirol to heterocykliczny, aromatyczny związek chemiczny o wzorze sumarycznym  $C_4H_5N$ , charakteryzujący się 98% stopniem czystości. Jego gęstość wyznaczona w temp. 25°C, wynosiła 0.967 g/mL, a masa molowa 67.09 g/mol. Zastosowany pirol na wstępie był destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem [13].

Drugim użytym materiałem był polimer, będący estrową pochodną chitynydibutyrylochityna. Polimer ten został otrzymany w Politechnice Łódzkiej z chityny pochodzenia krylowego, wytworzonej przez Morski Instytutu Rybacki

w Gdyni. Zastosowana dibutyrylochityna charakteryzowała się masą molową 93000 g/mol i lepkością istotną 1.4 dl/g w roztworze dwumetyloacetamidu w temp. 25°C [13].

Ostatnim podstawowym materiałem była wodna dyspersja nanorurek węglowych o nazwie handlowej AquaCyl (AQ0101). Dyspersja ta zawierała od 0.5 do 1.5% MWCNT serii Nanocyl®7000, charakteryzujących się czystością ok. 90%, przeciętną średnicą nanorurek 9.5 nm oraz średnią długością około 1.5 µm.

## 2.2. Materiały pomocnicze

W procesie polimeryzacji pirolu i modyfikacji nanorurek węglowych użyto domieszki anionowe (70% roztwór kwasu dodecylobenzenosulfonowego w izopropanolu) oraz utleniacz (nadsiarczan amonu).

Dobór związków opierał się na założeniu niepowodowania zakłóceń w procesie polimeryzacji oraz uzyskaniu właściwości wielofunkcyjnych wytworzonych atramentów.

Kwas dodecylobenzenosulfonowy jest półproduktem stosowanym w chemii gospodarczej do otrzymywania alkilobenzenosulfonianu sodu, detergentu stosowanego w szamponach i innych środkach czystości. Otrzymuje się go w procesie sulfonowania aliklobenzenów. Jego masa molowa mierzona w temperaturze 25°C wynosi 326.49 g/mol, a gęstość 0.992 g/mL [13,14]. Ponadto hamuje rozwój bakterii gram dodatnich i jest powszechnie stosowany w dermatologii [13,15].

Nadsiarczan amonu to sól amonowa kwasu siarkowego, posiadająca silne właściwości utleniające. Jest inicjatorem wolnych rodników. Jego wodne roztwory mają odczyn kwaśny. Masa molowa nadsiarczanu amonu wynosi 228 g/mol. Jest używany w przemyśle kosmetycznym oraz jako odczynnik laboratoryjny [14].

Jako inne substancje pomocnicze użyte były środki tzw. wiążące. Zostały przeprowadzone prace badawcze związane z doбором tych środków w celu uzyskania odpowiednich właściwości drukarskich dyspersji zastosowanych nanomateriałów i odpowiedniej trwałości wydruków. Jako środek wiążący, wytypowano alifatyczny akrylan uretanu o nazwie handlowej Ebecryl 2002 firmy Cytec, ulegający procesowi sieciowania pod wpływem promieniowania UV w obecności fotoinicjatora – Esacure DP250 produkt firmy Lamberti. Wybór Ebecryl 2002 został podyktowany informacją, że jest on wykorzystywany jako spoiwo do farb przeznaczonych do drukarek atramentowych oraz w procesie barwienia pigmentowego na podłożach bawełnianych, wiskozowych, wełnianych i poliestrowych. Jego masa molowa wynosi 2500 g/mol, lepkość w roztworze wodnym 25000 mPa·s, mierzona w temperaturze 25°C, a gęstość 1.1 g/cm<sup>3</sup> [13,16].

Esacure DP 250 jest stabilną wodną emulsją opartą na ok. 32% mieszaninie aktywnych fotoinicjatorów, takich jak: 2,4,6-trójmetylobenzoilodwufenylofosfino tlenek,  $\alpha$ -hydroksyketony, pochodne benzofenonu [13,16].

Opisane substancje służyły do wytworzenia oraz optymalizacji właściwości uzyskanych atramentów, jak również do modyfikacji podłoży tekstylnych, na które były наносzone atramenty w celu poprawy stopnia ich związania z podłożem.

### 2.3. Materiały tekstylne

W pracy doktorskiej stosowano podłoża tekstylne o różnym składzie surowcowym i różnych splotach. W artykule przedstawiono wyniki badań dla tkaniny bawełnianej oraz dzianiny z jedwabiu poliamidowego i lycry. Charakterystykę właściwości fizycznych wybranych podłoży tekstylnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka użytego w badaniach materiału tekstylnego

Skład surowcowy	Skład procentowy %	Splot	Masa powierzchniowa g/m <sup>2</sup>	Grubość mm	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>
Bawełna	100	Diagonalny	206.3	0.41	503.17
PA/PU*	64/36	Trzygielnicowy	245.0	0.41	597.56

\*ściskość rządkowa 658.8 (l.rz/dm), a ściskość kolumnenkowa 249.1 (l.k/dm).

### 2.4. Charakterystyka pasty i stosowanej techniki drukowania

Wytworzenie materiału kompozytowego o właściwościach antystatycznych z pirolu, polegało na sporządzeniu wodnego roztworu domieszki anionowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego (DBSA) (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H) w izopropanolu oraz roztworu wodnego utleniacza – nadsiarczanu amonu (APS).

Roztwór domieszki anionowej, umieszczono w reaktorze termostatowanym w temperaturze 0°C. Następnie w trakcie energicznego mieszania, przy użyciu mieszadła magnetycznego, powoli dodawano pirol oraz małymi porcjami roztwór wodny utleniacza. Proces polimeryzacji prowadzono w temperaturze 0°C w czasie 7 godzin. Otrzymano materiał kompozytowy w postaci funkcjonalnej dyspersji wodnej. Proces przerywano przez dodanie metanolu do środowiska reakcji.

Przygotowanie materiału o właściwościach bakteriostatycznych i antystatycznych, z pochodnej chityny i polipirolu, polegało na wieloetapowym działaniu. Najpierw sporządzono roztwór dibutyrylochityny w 70% roztworze kwasu dodecylobenzenosulfonowego w izopropanolu, a następnie wodny roztwór domieszki anionowej – kwasu dodecylobenzenosulfonowego oraz roztwór wodnego utleniacza – nadsiarczanu amonu. Roztwór domieszki anionowej umieszczono w reaktorze termostatowanym w temperaturze 0°C. Tak przygotowany roztwór umieszczono na mieszadle magnetycznym i w trakcie energiczne-

go mieszania dodawano pirol oraz bardzo małymi porcjami, sporządzony uprzednio, roztwór dibutyrylochityny schłodzony do temperatury 0°C. Dalej proces polimeryzacji prowadzono tak, jak w przypadku polipirolu. Tak sporządzoną kompozycję atramentową poddano filtracji w celu usunięcia powstałych ewentualnych aglomeratów.

Otrzymanie atramentu antybakteryjnego i antystatycznego z AquaCylu polegało na wprowadzeniu do AquaCylu 10% (objętościowo) dodatku kwasu dodecylobenzenosulfonowego (DBSA). Tak sporządzony atrament poddawany był filtracji w celu usunięcia powstałych aglomeratów. Filtracja przebiegała pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu filtra o wielkości porów 0,45 µm.

Kompozycje atramentowe uzyskane w powyższy sposób były наносzone na tkaniny w połączeniu z kompozycją sieciującą, zawierającą fotoinicjator (10% Esacure DP250 w objętości) oraz alifatyczny akrylan uretanu (0,7% Ebecryl 2002 w objętości). Zmodyfikowane kompozycje atramentowe po połączeniu z kompozycją sieciującą mieszano w czasie 30 minut mieszadłem magnetycznym, a następnie nadrukowywano na podłożach tekstylnych. Tak przygotowane wydruki poddano procesowi sieciowania przy użyciu promiennika (lampy UV firmy Philips o mocy 2100 W, o długości roboczej 195 mm). Stosowano promieniowanie UV-C 335 W. Dawka promieniowania wynosiła 3,5 J/cm<sup>2</sup> [13].

## 2.5. Metody badań

Przewodnictwo elektryczne zadrukowanych tkanin charakteryzowano przez pomiar rezystancji powierzchniowej zgodnie z normą EN 1149-1:2008 – Odzież ochronna. Właściwości elektrostatyczne, Metoda badania rezystywności powierzchniowej. Badania wykonano bezpośrednią metodą elektrometryczną. Układ elektrod z badaną próbką umieszczano na ekranie Faradaya. Utrzymywano stałe warunki kondycjonowania i badania próbek: temperaturę 23°C, RH = 25%.

Według normy EN 1149-1:2008 właściwości elektrostatyczne spełniają materiały jednorodne, wykazujące rezystywność powierzchniową poniżej  $2,5 \times 10^9 \Omega$ .

Ocenę aktywności antybakteryjnej zadrukowanych tkanin badano na płytkach z hodowlą agarową. Oceniano zachowanie bakterii w strefie kontaktu między agarem a próbką roboczą i określono strefy hamowania dookoła próbki. Ocena aktywności antybakteryjnej polegała na obserwacji zjawiska wzrostu bakterii lub jego braku w strefie kontaktu między agarem a próbką roboczą i ewentualnym określeniu strefy hamowania wzrostu dookoła próbki roboczej.

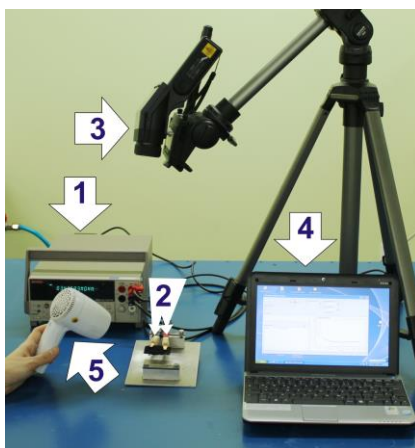
Ocena antybakteryjnego efektu badanej próbki była zgodna z danymi zawartymi w tabeli 2.

Tabela 2. Założenia oceny antybakteryjnego efektu badanej próbki [EN ISO 20645:2006]

Strefa hamowania mm Średnia wartość	Wzrost bakterii na pożywce pod próbką roboczą	Opis	Ocena
>1	Brak	Strefa hamowania wzrostu powyżej 1 mm, brak wzrostu	Dobry efekt
1-0	Brak	Strefa hamowania wzrostu do 1 mm, brak wzrostu	Dobry efekt
0	Brak	Brak strefy hamowania wzrostu, brak wzrostu	Dobry efekt
0	Słaby	Brak strefy hamowania wzrostu, tylko niektóre kolonie ograniczone, wzrost prawie całkowicie wstrzymany	Ograniczona efektywność
0	Średni	Brak strefy hamowania wzrostu, wzrost obniżony do połowy w porównaniu do kontrolnego	Niewystarczający efekt
0	Silny	Brak strefy hamowania wzrostu, brak obniżenia wzrostu w porównaniu do kontrolnego, lub tylko lekkie obniżenie wzrostu	Niewystarczający efekt

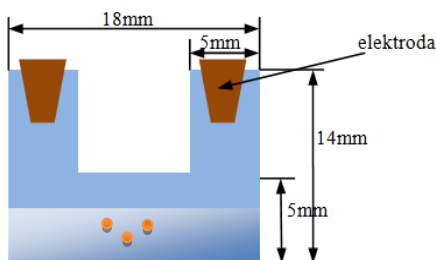
Pomiary własności sensorycznych na opary cieczy, zmiany temperatury oraz odkształcenia były prowadzone z wykorzystaniem stanowiska skonstruowanego w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej, wyposażonego dodatkowo w pirometr Optris Laser SIGHT – fot. 1.

Stanowisko składa się z multimetru Keithley (1), połączonego z elektrodami pomiarowymi (2). W odległości 50 cm od próbki na statywie był umieszczony pirometr firmy Opti (3). Dzięki połączeniu pirometru i multimetru z komputerem (4) była możliwa jednoczesna rejestracja wyników badań tzn. zmian temperatury i rezystancji. Podwyższanie temperatury było możliwe dzięki zastosowaniu źródła ciepła (5). Właściwości sensoryczne tkanin na bodziec termiczny były badane w zakresie zmian temperatury 20-70°C. Dla każdej próbki o wymiarach 1,5 cm x 4 cm, były przeprowadzone co najmniej cztery cykle chłodzenia i ogrzewania.



Fot. 1. Układ pomiarowy do badania czujników tekstylnych na bodziec termiczny: 1 – multimetr Keithley, 2 – elektrody pomiarowe, 3 – pirometr Opti, 4 – komputer, 5 – źródło ciepła [17]

Badania sensoryczności na obecność cieczy organicznych przeprowadzono w tym samym układzie pomiarowym co badania sensoryczności na bodziec termiczny. W przypadku badań czułości na oddziaływanie cieczy próbka została wycięta w kształcie litery U (rys. 1). Dolna część próbki była zanurzana w cieczy do 2/3 wysokości od podstawy, co miało zapobiegać dostawaniu się cieczy do elektrod.



Rys. 1. Schemat przygotowania próbki do badania czułości na oddziaływanie cieczy organicznych [13]

Badania sensoryczności na obecność par rozpuszczalników przeprowadzono w laboratoryjnym układzie pomiarowym – fot. 2. Stanowisko umożliwia pomiar wilgotności oraz temperatury atmosfery panującej w układzie oraz wytworzenie i wprowadzenie w układ pomiarowy par cieczy o określonym stężeniu. Układ pomiarowy składa się z akwarium służącego jako komora gazowa (1), pompy do mieszania oparów gazów (2), komory pomiarowej (3) zawierającej elektrody pomiarowe (4) podłączone do multimetru Keithley (5), sprzężonego z kom-

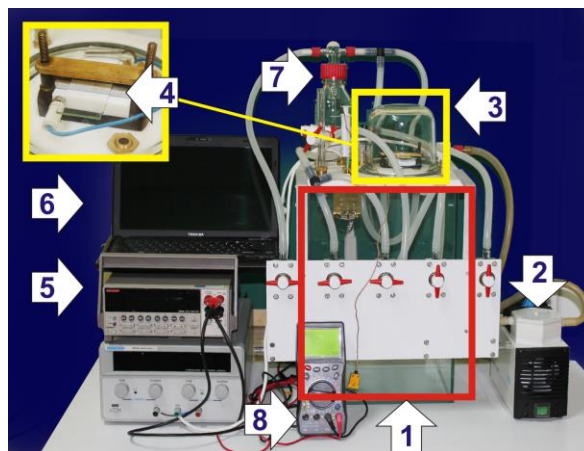


puterem. Komora gazowa jest używana do odparowania odpowiedniej ilości rozpuszczalnika. Ilość rozpuszczalnika, którą należy odparować w komorze gazowej, aby uzyskać założone stężenie równe np. 100 ppm, jest obliczana zgodnie ze wzorem (1)

$$Y = \frac{X \times M}{24.45}; \quad M = Y \times V \quad (1)$$

gdzie: Y – gęstość  $\text{mg/m}^3$ ,  
 X – parts per million,  
 M – masa cząsteczkowa,  
 V – objętość  $\text{m}^3$ .

Wewnątrz komory gazowej znajduje się termometr i czujnik wilgoci, dzięki czemu jest możliwe uzyskanie jednakowych warunków pomiarowych na poziomie  $23^\circ\text{C}$  i 25% Rh. Po odparowaniu rozpuszczalnika w komorze gazowej, opary przy użyciu pompy są przekazywane do komory pomiarowej, w której jest umieszczona badana próbka o wymiarach 2 cm x 4 cm, umieszczona na elektrodach pomiarowych. Właściwości sensoryczne podłoży tekstylnych były badane na opary różnych rozpuszczalników na podstawie rejestracji zmian rezystancji.



Fot. 2. Układ pomiarowy do badania czujników tekstylnych na opary cieczy:  
 1 – komora gazowa o objętości  $0,024 \text{ m}^3$ , 2 – pompa, 3 – komora pomiarowa,  
 4 – elektrody pomiarowe, 5 – multimetr Keithley, 6 – komputer, 7 – układ  
 zapewniający określoną wilgotność środowiska, 8 – termometr [17]

Czułość zadrukowanych dzianin funkcjonalizowanych na bodziec mechaniczny (odkształcenia sprężyste) oceniano na podstawie zmian rezystancji, jakie wywoływał zastosowany bodziec. Kinetyka zmian rezystancji pod wpływem zastosowanego bodźca była rejestrowana przy użyciu multimetru cyfrowego

firmy Keithley (fot. 3). Badania przeprowadzono przy sprzężeniu multimetru z maszyną wytrzymałościową Instron, stosując odległość między zaciskami  $l = 20$  mm, szerokość próbki 10 mm, stałą prędkość rozciągu, wynoszącą 2 mm/min.



Fot. 3. Stanowisko do badania czułości na odkształcenia mechaniczne [6]

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań oceny właściwości funkcjonalnych zadrukowanych podłoży tekstylnych oraz oceny ich trwałości po procesie wielokrotnego prania przedstawiono w poniższych tabelach.

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań przewodnictwa elektrycznego zadrukowanych podłoży tekstylnych.

Tabela 3. Wyniki badań rezystywności powierzchniowej i skłonności do elektryzacji podłoży tekstylnych metodą indukcyjną

Wariant	Rodzaj podłoża	Rezystywność powierzchniowa, $\Omega$		Czas półzaniku ładunku $t_{50\%}$ , s	Współczynnik ekranowania S
		Przed praniem	Po praniu 25x		
Bez nadruku	Bawełna	$8.7 \cdot 10^{11}$	$8.6 \cdot 10^{11}$	10.85	0.02
	PA/PU	$4.7 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{12}$	31.17	0.01
Polipirol+kompozycja sieciująca	Bawełna	$6.6 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^6$	<0.01	0.78
Polipirol+dibutyrylochityna+kompozycja sieciująca	Bawełna	$5.6 \cdot 10^6$	$4.6 \cdot 10^7$	<0.01	0.95
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Bawełna	1666	1689	<0.01	0.81
	PA/PU	168	384	<0.01	0.82

Analiza wyników badań wskazuje, że na właściwości przewodzące zadrukowanych podłoży ma wpływ rodzaj surowca podłoża tekstylnego, jego ścisłość i chropowatość. Dżianina poliamidowo-poliuretanowa jest bardziej gładka i mniej włoskowata niż tkanina bawełniana. Wydruki uzyskane na dzianinie charakteryzują się lepszymi właściwościami przewodzącymi niż wydruki na tkaninie bawełnianej, co może wiązać się ze zwiększoną adhezyjnością pasty drukarskiej z włóknem bawełny.

Dobór warunków napromieniowania oraz składu ilościowego mieszaniny sieciującej UV opierał się na założeniu niewystępowania pod ich wpływem destrukcji tworzywa włókiennego, składających się na wyrób tekstylny i nie pogorszenia właściwości przewodzących.

W tabeli 4 i 5 zestawiono wyniki badań oceny aktywności antybakteryjnej otrzymanych wydruków na podłożach tekstylnych przed i po procesie prania.

Tabela 4. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych wydruków uzyskanych dla różnych kompozycji atramentowych modyfikowanych mieszaniną sieciującą UV (Ebecryl 2002+Esacure DP250) dla bakterii *E. coli* (gram-), na tekstyliach o różnym składzie surowcowym











Wariant	Rodzaj podłoża	Strefa hamowania bakterii mm		
		Przed praniem	Po 25 cyklach prania	Obraz próby przed praniem
Bez nadruku	Bawełna	0.0	0.0	
Polipirol+ kompozycja sieciująca	Bawełna	0.5	0.0	
Polipirol+ dibutyrylochityna+ kompozycja sieciująca	Bawełna	2.0	1.0	
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Tkanina BAWEŁNA	0.5	0.5	
	Dżianina „Wefloc”	0.5	0.5	

Tabela 5. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych wydruków uzyskanych dla różnych kompozycji atramentowych modyfikowanych mieszaniną sieciującą UV (Ebecryl 2002+Esacure DP250) dla bakterii *B. subtilis* (gram+), na tekstyliach o różnym składzie surowcowym

Wariant	Rodzaj podłoża	Strefa hamowania bakterii mm		
		Przed praniem	Po 25 cyklach prania	Obraz próby przed praniem
Bez nadruku	Bawełna	0.0	0.0	
Polipirol+ kompozycja sieciująca	Bawełna	1.5	0.5	
Polipirol+ dibutyrylochityna+ kompozycja sieciująca	Bawełna	7.0	5.0	
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Tkanina BAWELNA	7.0	4.5	
	Dzianina „Wefloc”	6.0	5.0	

Wyniki badań mikrobiologicznych dla kompozycji atramentowych na bazie polipirolu wskazują, że uzyskane atramenty wykazują strefy zahamowań dla bakterii gram dodatnich oraz dla gram ujemnych. Strefy zahamowań dla bakterii gram dodatnich są wyraźnie większe. Można również zauważyć, że uzyskany efekt antybakteryjny jest trwały.

W trakcie badań zaobserwowano, że wraz z dodatkiem dibutyrylochityny (DBC) w procesie polimeryzacji pirolu rosła strefa zahamowań wzrostu bakterii.

Komercyjne atramenty zawierające nanorurki węglowe, nie spełniają założonych w pracy funkcji antystatyczności i bakteriostatyczności. Bi-funkcyjność atramentów uzyskano poprzez dodatek do dyspersji nanorurek kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Wyniki badań sensoryczności na obecność cieczy organicznych przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, opisano na rysunku 1 i zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wyniki badań współczynnika sensoryczności różnych cieczy, dla wydruków uzyskanych z wybranych kompozycji atramentowych na tkaninie bawełnianej

Ciecze		Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$		
		%		
		Polipirol+ kompozycja sieciująca	Polipirol+ dibutyrylochityna + kompozycja sieciująca	Aquacyl+ kompozycja sieciująca+ DBSA
Polarne protonowe	Metanol	100	38	68
	Etanol	99	42	77
Polarne aprotone	Aceton	59	20	83
	Acetonitryl	97	21	42
Apolarne	Toluen	47	11	63
	Benzen	16	3,5	86

Zebrane w tabeli 6 wartości współczynników sensoryczności są średnią z 25 pomiarów. Jak wynika z wartości współczynnika sensoryczności, zawartych w tabeli 6, szczególną wrażliwością sensoryczną na działanie wytypowanych w badaniach cieczy charakteryzują się wydruki kompozycjami na bazie nanorurek węglowych oraz polipirolu. Dodatek dibutyrylochityny do polipirolu powoduje osłabienie działania sensorycznego badanych wydruków. Analizując wyniki badań czułości sensorycznej zadrukowanych tekstyliów kompozycjami polipirolowymi na bodźce chemiczne w postaci cieczy, można zauważyć, że inaczej reagują one na ciecze polarne i niepolarne. Wynika to prawdopodobnie z faktu występowania wiązań sprzężonych w strukturze polipirolu oraz jego polarności.

Wyniki badań sensoryczności nadruków na wybranym podłożu tekstylnym na obecność par cieczy organicznych, przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na opary cieczy wydruków uzyskanych dla wybranych kompozycji atramentowych, na tkaninie bawełnianej

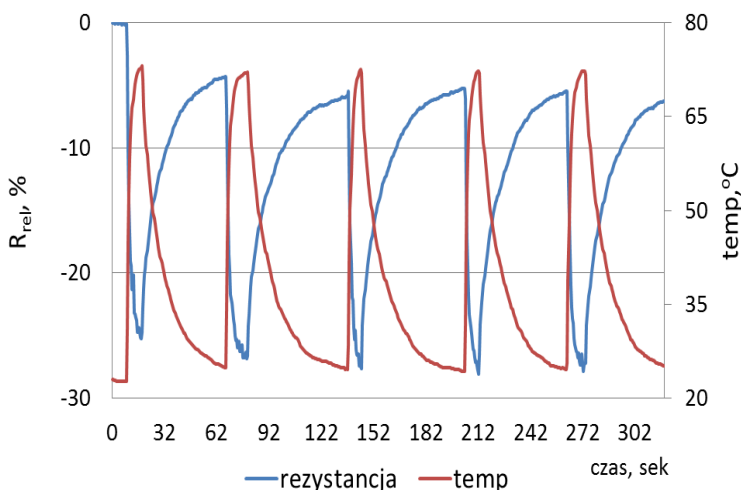
Opary cieczy		Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$		
		%		
		Polipirol+ kompozycja sieciująca	Polipirol+ dibutyrylochityna + kompozycja sieciująca	Aquacyl+ kompozycja sieciująca+ DBSA
Polarne protonowe	Metanol	41	9	37
	Etanol	71	18	11
Polarne aprotone	Aceton	21	9	38
	Acetonitryl	35	14	14
Apolarne	Toluen	35	4	10
	Benzen	15	3.5	32

Z wartości zestawionych w tabeli 7 wynika, że szczególną wrażliwością sensoryczną na działanie oparów cieczy organicznych wykazywały się wydruki wykonane kompozycjami na bazie nanorurek węglowych i polipirolową.

Wyniki badań sensoryczności na bodziec termiczny przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, zestawiono w tabeli 8 oraz na rys. 2. Próbkę były poddawane ciągłej ocenie zmian rezystancji i temperatury. Badania zostały przeprowadzone w sposób cykliczny.

Tabela 8. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na bodziec termiczny wydruków uzyskanych dla wybranych kompozycji atramentowych na tkaninie bawełnianej

Wariant	Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$ %
Polipirol+kompozycja sieciująca	41
Polipirol+dibutyrylochityna+kompozycja sieciująca	27
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	53



Rys. 2. Zależność współczynnika sensoryczności od temperatury dla kompozycji atramentowej polipirolowo-dibutyrylochitynowej na tkaninie bawełnianej

Na prezentowanym wykresie są pokazane cykliczne pomiary sensoryczności dla próbek ogrzewanych i chłodzonych.

Wyniki badań zawarte w tabeli 8 prezentują średnią wartość współczynnika sensoryczności obliczonego na podstawie danych zbiorczych pięciu powtórzeń, każdego cyklu ogrzewania i chłodzenia. Analizując wyniki badań na bodziec termiczny, można zauważyć, że dodatek dibutyrylochityny wpływa negatywnie na czułość sensoryczną wydruków.

Należy zauważyć, że wyniki badań reakcji sensorycznych zadrukowanych podłoży tekstylnych, w pomiarach cyklicznych zachowują wyjściową wartość wskaźnika sensoryczności w każdym cyklu pomiarowym.

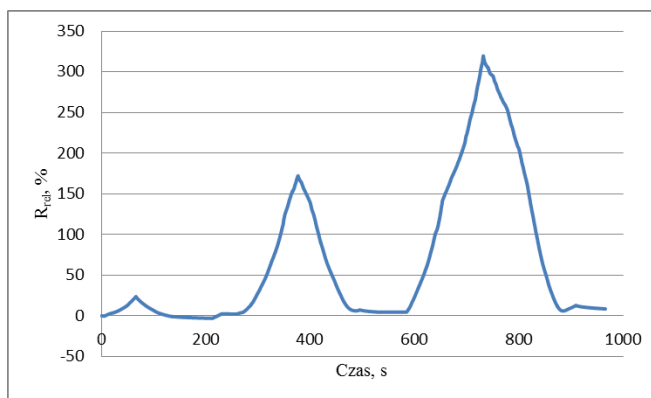
Kolejnym etapem badań właściwości sensorycznych było ocenienie sensoryczności wydruków na bodziec mechaniczny. Jako podłoże tekstylne przyjęto dzianinę. Czułość sensoryczną zadrukowanych dzianin na odkształcenia sprężyste oceniano na podstawie zmian rezystancji, jakie wywoływał czynnik mechaniczny (tabela 9).

Tabela 9. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na bodziec mechaniczny wydruków uzyskanych z kompozycji atramentowej AquaCyl na podłożu dzianym

	Dzianina zadrukowana w stanie swobodnym			Dzianina zadrukowana w stanie rozciągniętym		
	Siła N	0.40	1.07	2.66	0.46	0.99
Wydłużenie mm	2	4	6	2	4	6
Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$ %	28	176	324	5,7	51	162

W przypadku badania czułości sensorycznej na bodziec mechaniczny wybrano dzianiny rewersyjne, które nie ulegają stałym odkształceniom w szerokim zakresie deformacji. Wydruki zostały wykonane z wykorzystaniem kompozycji atramentowej nanorurek węglowych z dodatkiem alifatycznego akrylanu uretanu dzięki czemu nie ulegają one pękaniu. Pozwala to uzyskać wielokrotną powtarzalność przy cyklicznym oddziaływaniu odkształceń sprężystych.

Analizując wyniki zawarte w tabeli 9, zaobserwowano, że dzianiny zadrukowane w stanie swobodnym charakteryzują się dużo wyższym współczynnikiem sensoryczności niż dzianiny zadrukowane w stanie rozciągniętym.



Rys. 3. Reakcja sensoryczna na czynnik mechaniczny dzianiny zadrukowanej w stanie swobodnym kompozycją AquaCyl w procesach cyklicznego rozciągania-odprężania  $\Delta l_1 = 2$  mm,  $\Delta l_2 = 4$  mm,  $\Delta l_3 = 6$  mm

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki badań rezystancji oraz badań w zakresie odkształceń rewersyjnych są powtarzalne. Zadrukowane dzianiny obciążane siłą kierunkową ze stałą prędkością wykazują równocześnie wzrost odkształcenia i rezystancji elektrycznej. Charakter wzrostu rezystancji jest liniowy.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż wraz ze zmianą odkształceń materiału zmienia się proporcjonalnie rezystancja, co pozwala na wykorzystanie tak zadrukowanych dzianin jako sensorów rezystancyjnych.

#### 4. WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań dowodzą, iż uzyskano kompozycje atramentowe w postaci dyspersji wodnych z odpowiednich substancji funkcjonalnych takich, jak: polipirol, polipirol w kompozycji z dibutyrylochityną oraz nanorurki węglowe.

Otrzymane kompozycje atramentowe naniesione na podłoża tekstylne technikami drukarskimi, nadają tekstyliom właściwości funkcjonalne, co umożliwia ich wykorzystanie do wytworzenia produktów o specyficznym zastosowaniu. Produktów o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym, produktów o właściwościach antybakteryjnych oraz reagujących na różne bodźce zewnętrzne. Produkty te mogą być wykorzystane zarówno w warunkach życia codziennego, jak również w określonych działach techniki oraz medycyny.

Możliwe to było dzięki kompleksowo przeprowadzonej analizie właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych kompozycji atramentowych, istotnych z punktu widzenia ich aplikacji technikami drukarskimi na podłoża tekstylne, jak również uwarunkowania efektów ich funkcjonalności i trwałości związania z podłożem.



## Literatura

- [1] **Hochella Jr.M.F.:** *There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry.* *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 66/5, 2002, 735-743.
- [2] **Ornat M., Malinowska G., Brzeziński S., Kowalski M.:** *Antialletgische Textilien Schutzund Gebrauchs-Eigenschaften.* *Textilvetedlung*, 16/5-6, 1998, 98-101.
- [3] **Tang S.L.P.:** *Recent developments in flexible wearable electronics for monitoring applications.* *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 29, 2007, 283-300.
- [4] **Marculescu D., Marculescu R., Zamora N.H., Stanley-Marbell P., Khosla P.K., Park S., Jayaraman S., Jung S., Lauterbach C., Weber W., Kirstein T., Cottet D., Grzyb J., Troster G., Jones M., Martin T., Nakad Z.:** *Electronic textiles: A platform for pervasive computing.* *Proceedings of the IEEE* 91, 2003, 1995-2018.
- [5] **Furtak N.T., Skrzetuska E., Krucińska I.:** *Development of Screen-Printed Breathing Rate Sensors.* *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 21, 6(102), 2013, 84-88.
- [6] **Krucińska I., Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W.:** *Prototypes of Carbon Nanotube-Based Textile Sensors Manufactured by the Screen Printing Method.* *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 20, 2(91), 2012, 79-83.
- [7] **Catrysse M., Puers R., Hertleer C., Van Langenhove L., van Egmond H., Matthys D.:** *Towards the integration of textile sensors in a wireless monitoring suit.* *Sensors and Actuators A-Physical* 114, 2004, 302-311.
- [8] **Clemens F., Wegmann M., Graule T., Mathewson A., Healy T., Donnelly J., Ullsperger A., Hartmann W., Papadas C.:** *Computing fibers: A novel fiber for intelligent fabrics?* *Advanced Engineering Materials* 5, 2003, 682-687.
- [9] **Freitas R.A. Jr.:** *Nanotechnology, Nanomedicine and Nanosurgery.* *International Journal of Surgery*, 3(4), 2005, 243-246.
- [10] **Teodorczyk J., Teodorczyk A., Michałowski W.:** *Druk cyfrowy na materiałach tekstylnych.* *Przegląd włókienniczy*, 2/2004, 13-15.
- [11] **Kamiński B.:** *Cyfrowy prepress, drukowanie i procesy wykończeniowe.* Wydanie II, Translator s.c., Warszawa 2001.
- [12] Opis patentowy **Szosland L., Janowska G.:** *Sposób wytwarzania dibutyrylochityny.* Patent PL 169077 B1 1996.
- [13] **Skrzetuska E.:** Rozprawa doktorska nt. *Badania nad wytworzeniem funkcjonalnych nanomateriałów w postaci dyspersji wodnych i ich depozycją na podłoża tekstylne.* Łódź 2013.
- [14] **Tong H., Bischoff M., Nies L., Applegate B., Turco R.F.:** *Impact of fullerene (C60) on a Soil Microbial Community.* *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007, 2985-2991.
- [15] **Gupta A.K., Nicol K.:** *The use of sulfur in dermatology,* *Journal of drugs in dermatology*, 8-9, 2004, 427-431.
- [16] **El-Molla M.M.:** *Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable.* *Dyes and Pigments (Elsevier)*, 74, 2007, 371-379.
- [17] **Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W., Lipp-Symonowicz B., Krucińska I.:** *Giving Functional Properties to Fabrics Containing Polyester Fibres from Poly (Ethylene Terephthalate) with the Printing Method.* *Polyester.* *InTech*, 2012, 339-356.

## **RESEARCH ON ELABORATION OF FUNCTIONAL NANOMATERIALS IN THE FORM OF AQUEOUS DISPERSIONS AND THEIR DEPOSITION ONTO TEXTILE SUBSTRATES**

### **Summary**

The aim of this study was to development of printing materials in the form of aqueous dispersions of nanoparticles, giving multifunctional properties to textiles: bacteriostatic, antistatic and sensory. It was attempted to develop procedures for production of nanomaterials' possessing with the aforementioned properties in the form of aqueous dispersions applicable in digital and screen printing. After analyzing the literature concerning the potential for multifunctional activity of nanomaterials, the attention was focused on the research of aqueous dispersions of: polypyrrole, polypyrrole and dibutylchitin complex, as well as on aqueous dispersion of carbon nanotubes. Analyzing the efficiency of the manufactured aqueous dispersions of nanomaterials in the range of giving the assumed multifunctional properties to textiles the quality, and durability of the obtained printouts, in the research of the modification process the aqueous dispersions of nanomaterials and the textile matrix was additionally taken into consideration, while using several properly selected auxiliary substances. The results of research and conclusions presented in this work can provide the basis for the development of multifunctional activity textile products with the use of printing techniques. They may also constitute a source of information for further research concerning functionalization of textile substrates.