

ANNA BACCIARELLI

**Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów
Politechnika Łódzka**

ZASTOSOWANIE NANOCZĄSTEK SREBRA W FUNKCJONALNYM WYKOŃCZENIU TEKSTYLIÓW

Promotor: **prof. dr hab. inż. Franciszek E. Rybicki**

Recenzenci: **prof. dr hab. Adam Jaworski**
prof. dr hab. inż. Tadeusz Paryjczak
prof. dr hab. inż. Roman Jantas

Celem podjętych w pracy badań było opracowanie nowej, oryginalnej metody otrzymywania wykończeń antymikrobowych poprzez tworzenie nanocząstek srebra „in-situ”, na i w tkaninach bawełnianych. Wybór tkanin bawełnianych był podyktowany ich dużą hydrofilowością oraz tym, iż zawierają w swojej strukturze tzw. puste przestrzenie (zarówno we włóknie, w przędzy jak i w płaskim wyrobie włókienniczym), umożliwiając w ten sposób wykończenie antybakteryjne tekstyliów z medium wodnego oraz wprowadzenie biocydu nie tylko na powierzchnię włókien, ale również do ich wnętrza. Unikalne właściwości, jakie wykazuje srebro w skali nano pozwoliły na uzyskanie wykończeń wykazujących właściwości biobójcze w stosunku do szczepów bakterii Escherichia Coli, Bacillus Subtilis i Staphylococcus aureus. Opracowanie sposobu nanoszenia biocydu za pomocą technik drukarskich umożliwiło miejscową aplikację nanocząstek srebra oraz produkcję różnych partii materiału w zależności od potrzeb.

W pracy zastosowano szeroki wachlarz najnowocześniejszych technik badawczych, które potwierdziły, iż wykończenia te charakteryzują się nieznaczną migracją biocydu z wykończonego wyrobu tekstylnego podczas procesu konserwacji oraz długotrwałą odpornością na procesy prania, nieopisaną do tej pory w literaturze.

1. WPROWADZENIE

W ostatnim dziesięcioleciu w przemyśle włókienniczym pojawiły się nowe technologie, określane jako technologie wartości dodanej (adding-value technologies), umożliwiające wytwarzanie tekstyliów o właściwościach funkcjonalnych. Funkcjonalizacja tekstyliów jest bardzo ważnym i koniecznym elementem w rozwoju europejskiego przemysłu tekstylnego. W wielu przypadkach powoduje ona, że produkt tekstylny jest gotowy i dostosowany do użycia w różnych obszarach, tj. tekstylia medyczne, sportowe, odzież ochronna, tekstylia motoryzacyjne, tekstylia stosowane w budownictwie, tekstylia przemysłowe, wyroby włókiennicze tapicerskie czy dywanowe.

Postęp technologiczny i coraz bardziej restrykcyjne wymagania ekologiczne zmuszają do ulepszania i doskonalenia procesów obróbki końcowej. Aktualnie jednym z bardziej popularnych wykończeń funkcyjnych jest wykończenie antymikrobowe. W tej dziedzinie wykończeń tekstyliów najbardziej istotnymi problemami są: zachowanie odporności tych wykończeń po procesach konserwacji (pranie, chemiczne czyszczenie), brak toksycznego działania na człowieka i środowisko naturalne, łatwa aplikacja bez pogorszenia właściwości użytkowych wyrobu tekstylnego oraz niskie koszty produkcji.

Dotychczas stosowane metody wykończeń tekstyliów, za pomocą różnych związków chemicznych, nie pozwalają na uzyskanie odpornych na wielokrotne procesy konserwacji antymikrobowych wykończeń wyrobów włókienniczych. Ponadto opisywane w literaturze metody nadawania tekstyliom właściwości antybakteryjnych w wielu przypadkach nie są charakteryzowane w tym aspekcie.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na opracowaniu nowej, oryginalnej metody otrzymywania wykończeń antymikrobowych *in-situ*, na tkaninach bawełnianych, które charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami antybakteryjnymi, nieznaczną migracją biocydu z wykończonego wyrobu tekstylnego, długotrwałą odpornością na procesy konserwacji, łatwością aplikacji oraz relatywnie niskimi kosztami produkcji. Wybór tkanin bawełnianych był podyktowany tym, że charakteryzują się one dużą hydrofilowością i zawierają w swojej strukturze tzw. puste przestrzenie, umożliwiając w ten sposób wykończenie antybakteryjne tekstyliów z medium wodnego oraz wprowadzenie biocydu nie tylko na powierzchnię włókien, ale również do ich wnętrza.

Jako środek funkcyjny wybrano związek srebra ze względu na jego szerokie spektrum działania antymikrobowego, udowodniony brak cytotoksyczności oraz nieznaczne działanie uboczne. Unikalne właściwości, jakie wykazuje srebro w skali nano skłoniły do poszukiwania oryginalnych metod otrzymywania nanocząstek srebra na włóknie, badania ich właściwości i opracowywania korzystnych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska aplikacji technologicznych. Dodatkowo, tworząc nanocząstki wykorzystano możliwość modyfikacji określonych procesów

inżynierskich ich wytwarzania poprzez dobór odpowiedniego stężenia komponentów, co pozwoliło na uzyskanie pożądaných przez mnie cech produktu końcowego.

2. CEL PRACY

Celem pracy było opracowanie technologii antybakteryjnego, odpornego na wielokrotne procesy konserwacji wykończenia tekstyliów z włókien celulozowych oraz jego ocena. Założono wytworzenie wykończeń przyjaznych dla środowiska charakteryzujących się niskim kosztem produkcji, dlatego też zaproponowano sposoby wykończenia antybakteryjnego za pomocą technik drukarskich, tj. druk filmowy płaski oraz druk cyfrowy, które umożliwiają miejscową aplikację biocydu na wyrób tekstylny, oraz produkcję różnych partii materiału w zależności od potrzeb.

3. ZAKRES BADAŃ

Realizację przedstawionego w rozprawie doktorskiej celu naukowego zaplanowano w następujących etapach:

- Opracowanie metody uszlachetniania powierzchni tekstyliów za pomocą nanocząstek srebra, tworzonych w procesie sitodruku, bezpośrednio na wyrobie włókienniczym w celu nadania mu właściwości antybakteryjnych.
- Opracowanie metody uszlachetniania powierzchni tekstyliów za pomocą nanocząstek srebra, tworzonych w procesie druku cyfrowego bezpośrednio na wyrobie włókienniczym w celu nadania mu właściwości antybakteryjnych.
- Udowodnienie słuszności koncepcji zastosowania metody tworzenia nanocząstek srebra bezpośrednio na wyrobie włókienniczym, za pomocą obu różnych metod, poprzez określenie skuteczności i trwałości antybakteryjnego działania uzyskanego funkcyjnego wykończenia tkaniny bawełnianej, za pomocą różnych technik instrumentalnych, jak również jakościowych i ilościowych badań mikrobiologicznych, a także charakterystyki uzyskanego wykończenia pod kątem równomierności rozkładu i wielkości cząstek srebra tworzonych na włóknie oraz ustalenie jego stanu chemicznego,
- Potwierdzenie odporności na wielokrotne procesy konserwacji uzyskanego funkcyjnego wykończenia tkaniny bawełnianej oraz ustalenie najmniejszego stężenia nanocząstek srebra, wystarczającego do osiągnięcia zamierzonego efektu antybakteryjnego.

4. TECHNIKI WYKOŃCZEŃ ANTYBAKTERYJNYCH

W pracy zostały przedstawione metody wykończania wyrobów z włókien bawełnianych, które charakteryzują się długotrwałymi właściwościami antybakteryjnymi.

Metody te podzielono ze względu na rodzaj użytego reduktora w reakcji redukcji azotanu srebra:

- metoda I – z kwasem L-askorbinowym jako reduktorem,
- metoda II – z glukozą jako reduktorem,
- metoda III – z winianem sodowo-potasowym jako reduktorem.

Następnie dla każdej metody wydzielono dwie podmetody, które różnią się sposobem aplikacji na wyrób włókienniczy:

- z zastosowaniem druku filmowego płaskiego,
- z zastosowaniem druku druk cyfrowego.

5. METODYKA BADAŃ

W badaniach zastosowano szereg nowoczesnych metod badawczych: skaningową mikroskopię elektronową (SEM), w połączeniu z EDS (mikroanalizą promieniowania rentgenowskiego) umożliwiającą ocenę zmiany morfologii powierzchni włókna, detekcję oraz równomierność rozkładu tworzonych nanocząstek srebra na włóknie; spektroskopię fotoelektronów wzbudzonych za pomocą promieniowania rentgenowskiego (XPS), technikę instrumentalną umożliwiającą badania jakościowe i ilościowe składu chemicznego oraz stężenia pierwiastków na włóknie, dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) – do oceny wielkości i rozkładu wielkości nanocząstek srebra tworzonych na włóknie. Najnowocześniejsze techniki instrumentalne z zakresu analizy śladowej pierwiastków pozwoliły na ilościową (ICP-ToF-MS) i półilościową (LA-ICP-ToF-MS) ocenę zawartości srebra na włóknie, monitorowanie ubytku srebra po wielokrotnych praniach oraz wyznaczenie wskaźnika WFI (washing fastness indicator), informującego o procentowej zawartości srebra pozostającej na włóknie w miarę postępu procesu konserwacji. W celu korelacji ilościowych zmian zawartości srebra na włóknie ze zmianami barwy (różnica barwy – ΔE) zastosowano spektroskopię odbiciową, umożliwiającą ocenę barwometryczną wykończonych tkanin. Do monitorowania plazmonu, charakterystycznego dla tworzonych nanocząstek srebra zastosowano spektroskopię UV-Vis.

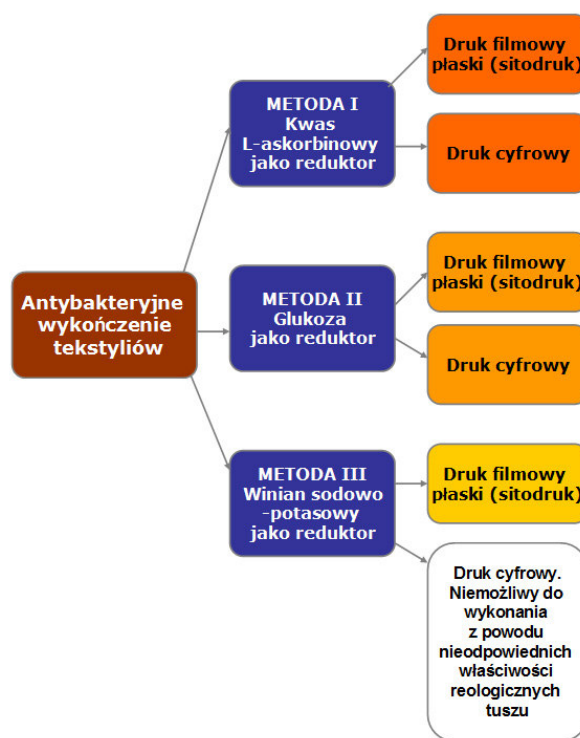
Do oceny właściwości antymikrobowych oraz korelacji między zmianami zawartości srebra na włóknie w funkcji wielokrotnych prai zastosowano jakościowe i ilościowe metody badania antybakteryjnych właściwości tekstyliów.

6. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku wykonanych prac badawczych uzyskano antybakteryjne wyroby z włókien bawełnianych, charakteryzujące się znakomitymi opornościami na procesy konserwacji. W pracy przedstawione zostały metody funkcjonalnego wykończenia tekstyliów. Metody te podzielono ze względu na rodzaj użytego reduktora w reakcji tworzenia nanocząstek srebra in-situ na włóknie:

- metoda I – z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego,
- metoda II – z zastosowaniem glukozy,
- metoda III – z zastosowaniem winianu sodowo-potasowego.

Zgodnie z rys. 1 tkaniny bawełniane wykończano za pomocą dwóch technik: druku filmowego płaskiego oraz druku cyfrowego. Z obu tych technik, najstarszą i najbardziej rozpowszechnioną metodą jest sitodruk (druk filmowy płaski). W ostatnich latach pojawiły się nowe techniki drukarskie na tkaninach, tj. druk cyfrowy, umożliwiające drukowanie wyrobów włókienniczych za pomocą rozтворów barwników.



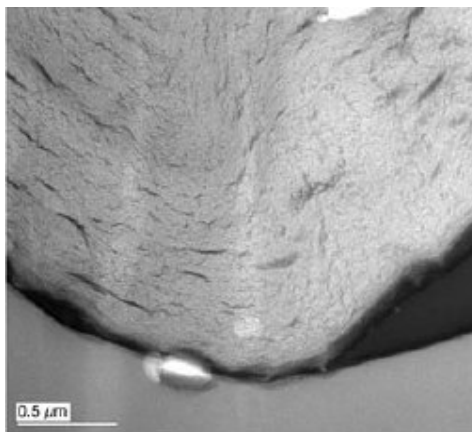
Rys. 1. Podział metod wykończeń tkanin bawełnianych, użyty w pracy

Porównawcza analiza ekonomiczna i technologiczna pozwala na stwierdzenie, że sitodruk przy drukach wysokonakładowych jest zdecydowanie bardziej ekonomiczny. Ponadto jest on bezkonkurencyjny w tworzeniu specjalnych efektów na wyrobach włókienniczych – kolorów metalicznych, srebra i złota, brokatu, starodruku, druku wywabowego czy odblaskowego itp.

Druk cyfrowy ma szereg zalet, dzięki którym jest bardziej konkurencyjny niż sitodruk. Jedną z nich są koszty. Druk cyfrowy na tkaninie pozwala znacznie obniżyć koszty przez zmniejszenie nakładu pracy oraz materiałów i środków pomocniczych. Pozwala on na znaczne obniżenie kosztów zużytej energii elektrycznej, wody oraz ilości odprowadzanych ścieków. Kolejną jego zaletą jest możliwość dopasowania wielkości drukowanego obrazu proporcjonalnie do rozmiaru odzieży.

Włókna bawełny w swojej budowie anatomicznej posiadają liczne mikropory, szczeliny mikrokapilarne oraz puste przestrzenie o bardzo zróżnicowanej wielkości i kształcie. Przestrzenie te dzielą się na przestrzenie intrafibrylarne (wewnątrzfibrylarne) ok. 1,0 nm oraz przestrzenie interfibrylarne (międzyfibrylarne) ok. 10 nm, tj. mikropory między mikrofibrylami w ramach makrofibryli oraz między makrofibrylami [1].

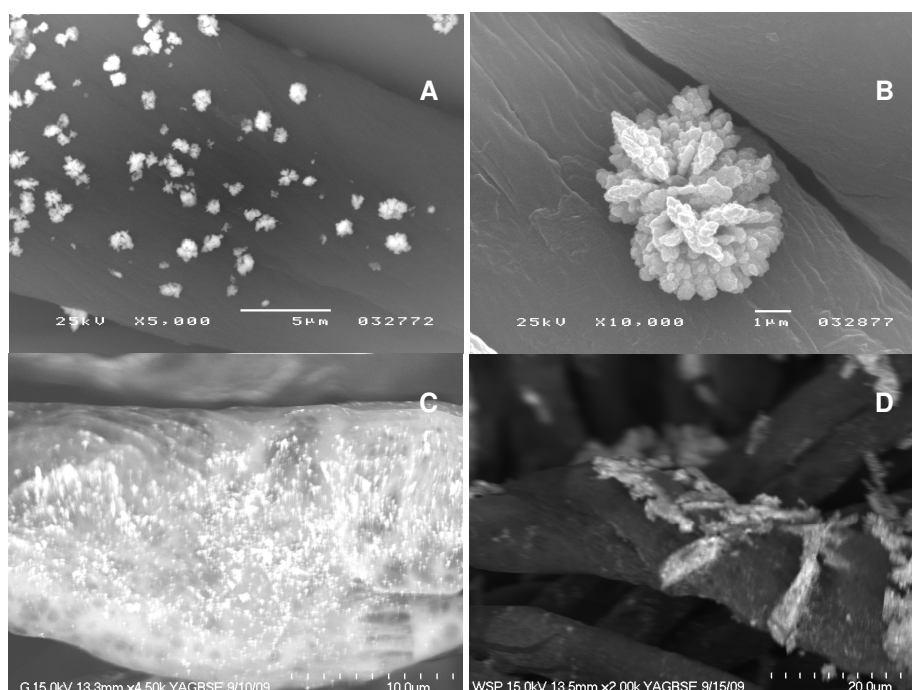
W ostatnich latach, techniką TEM, potwierdzono budowę anatomiczną bawełny i wykazano, iż włókna posiadają porowatą strukturę, o wielkości porów rzędu nanometrów [2]. Na rysunku 2 przedstawiono obraz o wysokiej rozdzielczości, przekroju włókna bawełnianego, uzyskany za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, ujawniający strukturę lamelarną i porowatą włókna bawełny.



Rys. 2. Obraz przekroju włókna bawełnianego, z widoczną strukturą porowatą, uzyskany za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM), [112]

Ta charakterystyczna cecha budowy włókna bawełny została wykorzystana w pracy do tworzenia nanocząstek srebra *in-situ* na i we włóknie. Tworzone bezpośrednio na włóknie nanocząstki mogą wypełniać szczelnie pory włókna oraz penetrować wolne przestrzenie w strukturze nadcząsteczkowej włókna.

Do charakterystyki wykończonych antybakteryjnie tkanin bawełnianych zastosowano szereg nowoczesnych metod badawczych jak: analiza SEM, w połączeniu z określeniem składu chemicznego powierzchni włókna techniką EDS, analiza wielkości i rozkładu wielkości cząstek za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), analiza spektralna UV-Vis oraz ustalenie stanu chemicznego tworzonych na włóknie nanocząstek srebra (XPS), a także na monitorowanie zmian zawartości srebra na włóknie (ICP-ToF-MS oraz LA-ICP-ToF-MS).



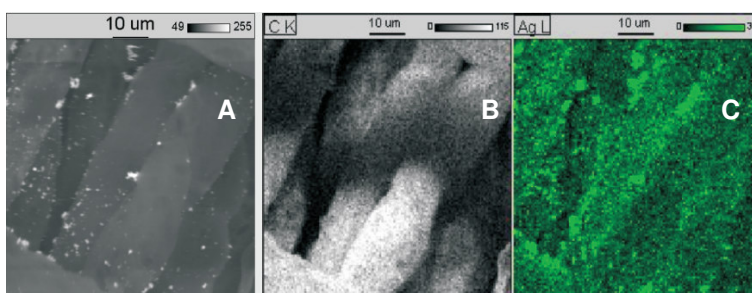
Rys. 3. Obraz SEM próbki wykończonej metodą druku filmowego z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora przy powiększeniu x 5000 (a), agregatu utworzonego z nanocząstek srebra na powierzchni tej samej próbki wykończonej przy powiększeniu x 10000 (b) oraz glukozy jako reduktora uzyskany przy powiększeniu x 4500 (c) i winianu sodowo-potasowego jako reduktora (d) przy powiększeniu x 2000

Z analizy mikrofotografii włókien za pomocą SEM wynika, że w technice sitodruku z użyciem kwasu L-askorbinowego i glukozy jako reduktorów, na powierzchni włókien tworzą się głównie cząstki srebra w skali nano z niewielkim

udziałem submikro. Są rozłożone równomiernie na powierzchni. Szereg mikrofotografii dowodzi, że można zaobserwować tendencję do tworzenia agregatów nanocząstek srebra. Podobne wnioski zostały sformułowane ostatnio w literaturze [3, 4, 5]. Możliwe, iż tworzenie się agregatów jest spowodowane wysoką wartością swobodnej energii powierzchniowej wytwarzanej podczas procesu wykończenia [6, 7]. Ponadto, prawdopodobnie jest to spowodowane również silnymi oddziaływaniami typu Van der Waalsa między nanocząstkami [8, 9]. Tworzone agregaty *in-situ* na włóknie tworzą złożone struktury, zróżnicowane dla różnych reduktorów. Morfologia klastrów jest związana prawdopodobnie z prędkością zachodzenia reakcji redukcji soli srebra na tkaninie bawełnianej. W przypadku zastosowania kwasu askorbinowego jako reduktora, zaobserwowano, że reakcja redukcji na włóknie zachodzi natychmiastowo, a tendencja do agregacji cząstek, widoczna na obrazach SEM, jest duża. W przypadku zastosowania glukozy jako reduktora, czas reakcji redukcji jest znacznie dłuższy, w podwyższonej temperaturze, czego dowodem jest również zmiana barwy po procesie dogrzewania wykończonych próbek (tworzenie nanocząstek). Mikrofotografie SEM tych próbek ujawniają, że występuje również tendencja do tworzenia agregatów na powierzchni włókien, lecz jest ona znacznie słabsza w porównaniu z agregacją występującą w obecności kwasu L-askorbinowego.

Z analizy SEM, morfologii włókien wykończonych techniką sitodruku z zastosowaniem winianu sodowo-potasowego jako reduktora, wynika, iż na powierzchni włókna tworzą się duże, podłużne formy klastrów nanocząstek srebra o wielkości w skali submikro, rzędu 5 μm , co wymaga dalszych badań.

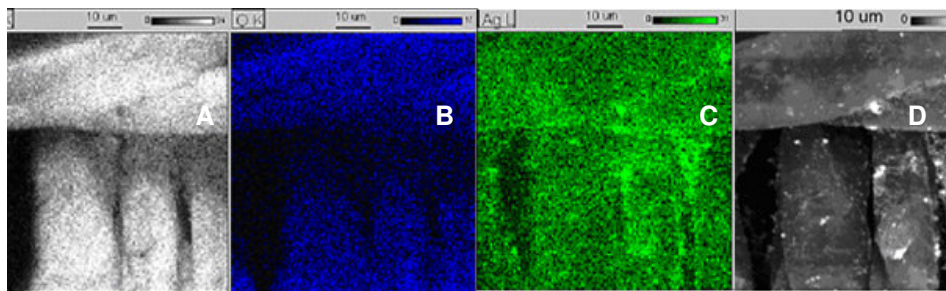
Mikroanaliza rentgenowska (EDS) w przypadku wszystkich reduktorów potwierdziła rezultaty uzyskane za pomocą mikroskopii skaningowej.



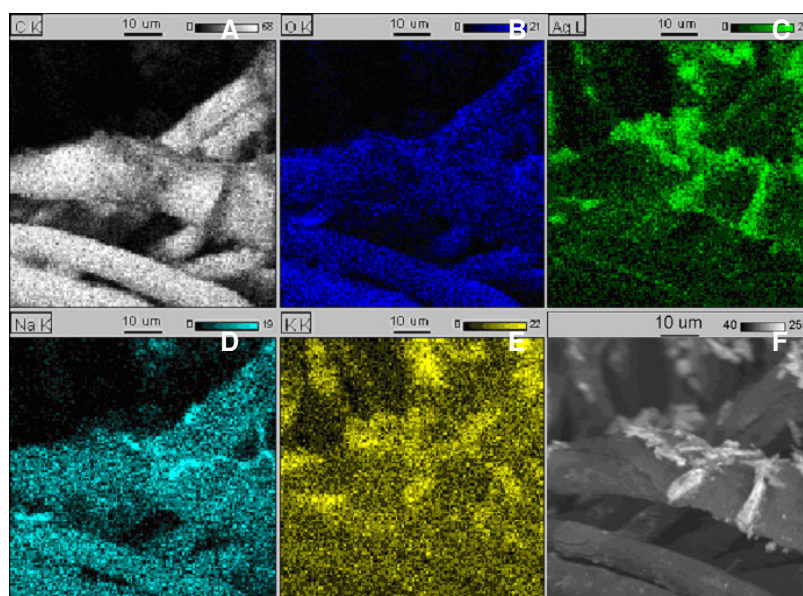
Rys. 4. Przykład obrazów rentgenowskich próbki wykończonej z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora, techniką sitodruku – mapy rozkładu B – węgla, C – srebra oraz A – widok SEM badanego obszaru włókna.

Podobnie jak poprzednio, w przypadku kwasu L-askorbinowego i glukozy, na uzyskanych mapach rentgenowskich powierzchni włókna zaobserwowano równomierny rozkład cząstek srebra z występującymi sporadycznie jego agregatami.

Wyniki analizy EDS potwierdzają również największą tendencję do tworzenia się klastrow srebra przy użyciu kwasu L-askorbinowego jako reduktora.



Rys. 5. Obrazy rentgenowskie próbki wykończonej metodą druku filmowego z zastosowaniem glukozy jako reduktora – mapy rozkładu A – węgla, B – tlenu, C – srebra oraz D – widok SEM badanego obszaru włókna



Rys. 6. Obrazy rentgenowskie próbki wykończonej metodą druku filmowego z zastosowaniem winianu sodowo-potasowego jako reduktora – mapy rozkładu A – węgla, B – tlenu, C – srebra, D – sodu, E – potasu oraz F – widok SEM badanego obszaru włókna

Obserwacje obrazów rentgenowskich próbek wykończonych nanocząstkami srebra z zastosowaniem roztworu glukozy jako reduktora (rys. 5 a-d) wykazały, iż na powierzchni wykończonej tkaniny znajduje się cienka warstwa

równomiernie rozłożonego srebra, wraz z niewielkimi obszarami agregatów, które na mapach rentgenowskich tworzą jasnozielone plamy.

Mapy rentgenowskie rozkładu cząstek srebra na próbkach przygotowanych za pomocą winianu sodowo-potasowego (rys. 6 a-f) wykazały, iż na powierzchni wykończonej tkaniny znajduje się warstwa nierównomiernie rozłożonego srebra, wraz z dużymi obszarami agregatów, co potwierdza wcześniejszą analizę mikro-fotografii SEM. Widmo EDS wszystkich badanych próbek wykazało również obecność tlenu i węgla pochodzących od surowca włókienniczego.

Analiza spektralna UV-Vis pozwoliła na uzyskanie widm dla ekstraktów wodnych, pozyskanych z tkanin wykończonych nanocząstkami srebra (mechaniczne wypłukiwanie nanocząstek srebra z wykończonej tkaniny). Pomiar absorpcji wykonany został dla ekstraktów wodnych z próbek bawełnianych wykończonych nanocząstkami srebra za pomocą techniki sitodruku z zastosowaniem 3 różnych reduktorów dla różnych stężeń azotanu srebra w etapie redukcji. Dla wszystkich ekstraktów zaobserwowano charakterystyczne maksimum absorpcji:

- dla tkanin bawełnianych wykończonych metodą z zastosowaniem kwasu askorbinowego jako reduktora, maksimum występowało przy długości fali $\lambda_{\max} = 416 \text{ nm}$,
- dla tkanin bawełnianych wykończonych metodą z zastosowaniem glukozy jako reduktora, maksimum występowało przy długości fali $\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$,
- dla tkanin bawełnianych wykończonych metodą z zastosowaniem winianu sodowo-potasowego jako reduktora, maksimum występowało przy długości fali $\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$.

Maksyma te świadczą o obecności nanocząstek srebra w ekstrakcie wodnym, i dobrze korespondują z wartościami uzyskanymi w literaturze [10].

Analiza DLS wielkości i rozkładu wielkości nanocząstek srebra tworzonych na włóknie jednoznacznie wykazała, że w przypadku wszystkich metod na włóknie tworzą się cząstki srebra w skali nano oraz submikro w bardzo małej ilości.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie zmiany wielkości nanocząstek srebra, tworzonych na włóknie w obecności różnych reduktorów techniką sitodruku i druku cyfrowego, monitorowane za pomocą DLS, dla udziału liczbowego frakcji o najmniejszej średnicy hydrodynamicznej.

Jak wynika z tabeli 1, niezależnie od zastosowanej techniki drukarskiej, wielkość nanocząstek srebra w istotny sposób zależy od stężenia azotanu srebra oraz nadmiaru środka redukującego (kwas L-askorbinowy, glukoza, winian sodowo-potasowy). W miarę wzrostu stężenia AgNO_3 w paście drukarskiej bądź tuszu, można zaobserwować zwiększanie się wielkości tworzonych na włóknie nanocząstek srebra. Należy podkreślić, że najmniejszy udział procentowy frakcji drobnej nanocząstek srebra wynosi 95,9%; przeważający udział nanocząstek srebra osiąga wartość rzędu 99%. Jest rzeczą charakterystyczną, że niezależnie od zastosowanej techniki drukarskiej (druk filmowy płaski, druk cyfrowy), w przypadku tkanin wykończonych

antybakteryjnie, dla glukozy jako reduktora, obserwuje się porównywalne wartości wyznaczonej wielkości cząstek w miarę wzrostu stężenia azotanu srebra.

Tabela 1. Zmiany wielkości nanocząstek srebra, tworzonych na włóknie w obecności różnych reduktorów w funkcji stężenia azotanu srebra, techniką sitodruku i druku cyfrowego, monitorowane za pomocą DLS, dla udziału liczbowego frakcji o najmniejszej średnicy hydrodynamicznej

AgNO ₃ [mol/ dm ³]	Udział liczbowy									
	Metoda I -sitodruk		Metoda II -sitodruk		Metoda III -sitodruk		Metoda I -d. cyfrowy		Metoda II -d. cyfrowy	
	D [nm]	UP. [%]	D [nm]	UP. [%]	D [nm]	UP. [%]	D [nm]	UP. [%]	D [nm]	UP. [%]
0,006	7,1	99,8	2,8	99,1	2,4	97,8	-	-	-	-
0,012	9,8	100	3,3	99,2	3,9	99,9	13,1	99,0	5,6	99,8
0,029	11,9	98,5	4,1	99,8	5,1	99,2	15,4	98,8	8,6	98,6
0,059	14,2	98,6	8,6	98,7	8,7	95,9	24,3	98,9	8,4	98,8
0,117	17,9	99,2	9,8	98,3	17,8	98,9	-	-	-	-

Ilościowa (ICP-ToF-MS) i półilościowa (LA-ICP-ToF-MS) analiza zawartości nanocząstek srebra na włóknie pozwoliła na monitorowanie zmian zawartości srebra na wykończonym antybakteryjnie wyrobie tekstylnym podczas cyklu wielokrotnych prai. Ponadto umożliwiła zaproponowanie i obliczenie odpowiedniego wskaźnika (WFI), informującego o procentowej zawartości srebra, pozostającego na włóknie w miarę postępu procesu konserwacji.

W tabeli 2 przedstawiono zmiany wyjściowej zawartości srebra w wykończonych tkaninach antybakteryjnych, w zależności od stężenia azotanu srebra, ubytku srebra oraz wyliczonego wskaźnika WFI po 50 praniach, uzyskane metodą ICP-ToF-MS.

Analiza zmiany wyjściowej zawartości srebra dla techniki druku filmowego płaskiego, w wykończonych antybakteryjnie tkaninach, niezależnie od zastosowanego reduktora, w miarę zwiększającego się stężenia azotanu srebra w paście drukarskiej, dowodzi, że zawartość srebra jest porównywalna w przypadku metod z zastosowaniem różnych reduktorów.

Wyniki zmiany zawartości srebra w funkcji stężenia azotanu srebra w tuszu, uzyskane techniką druku cyfrowego, niezależnie od zastosowanego reduktora (kwas L-askorbinowy, glukoza), również są porównywalne.

Tabela 2. Zmiany wyjściowej zawartości srebra w zależności od stężenia azotanu srebra w wykończonych tkaninach antybakteryjnych metodą sitodruku, ubytku srebra, wyliczonego wskaźnika WFI oraz zmiany barwy po 50 praniach, uzyskane metodą ICP-ToF-MS

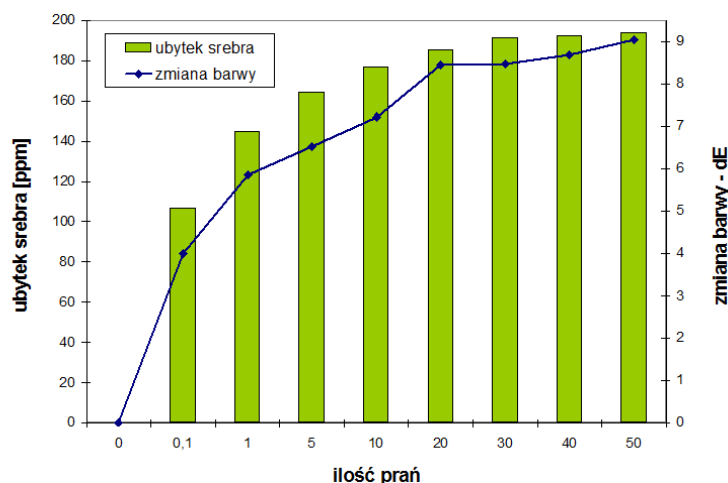
	Stężenie AgNO ₃ [mol/dm ³]	0,0059	0,0118	0,0294	0,0589	0,1177
Zawartość Ag [ppm]	Metoda I - sitodruk	214,19	459,94	1082,70	2269,62	3371,63
WFI [%]		19,58	29,31	50,80	39,23	46,58
ΔE		9,04	12,55	9,54	10,11	11,00
Zawartość Ag [ppm]	Metoda II - sitodruk	231,55	478,64	1126,01	2360,40	3506,49
WFI [%]		20,58	24,46	38,13	39,18	46,55
ΔE		14,61	19,27	19,96	19,33	19,81
Zawartość Ag [ppm]	Metoda III - sitodruk	224,60	463,99	1092,23	2289,59	3401,30
WFI [%]		15,50	17,51	36,19	37,59	45,32
ΔE		10,38	16,15	18,29	18,17	20,85
Zawartość Ag [ppm]	Metoda I - druk cyfrowy	-	159,92	288,25	524,92	-
WFI [%]		-	40,65	50,45	57,04	-
ΔE		-	6,00	7,11	6,84	-
Zawartość Ag [ppm]	Metoda II - druk cyfrowy	-	150,40	268,64	508,56	-
WFI [%]		-	40,00	41,85	47,89	-
ΔE		-	11,13	11,77	12,96	-

Porównując ze sobą wyniki uzyskane za pomocą różnych technik druku i różnych reduktorów, można zauważyć, że w przypadku druku cyfrowego na włóknie, dla tych samych stężeń azotanu srebra, tworzy się prawie 4-krotnie mniejsza zawartość srebra na włóknie, niż w przypadku druku filmowego. W druku cyfrowym warstwa srebra powstaje jedynie na powierzchni wykończanej tkaniny, a penetracja tuszu, w postaci kropeł rzędu 3 pikolitrow, w tkaninę jest zdecydowanie mniejsza, niż w przypadku techniki druku filmowego, podczas którego tkanina jest mocno dociskana przez wałek magnetyczny. Dowodzi to przewagi antybakteryjnego wykończenia tkanin za pomocą druku cyfrowego w porównaniu z techniką druku filmowego, zwłaszcza w aspekcie efektywności ekonomicznej wykończenia.

W celu oceny korelacji ilościowych zmian zawartości srebra na włóknie ze zmianami barwy (różnica barwy – ΔE) zastosowano spektroskopię odbiciową, umożliwiającą ocenę barwometryczną wykończonych tkanin.

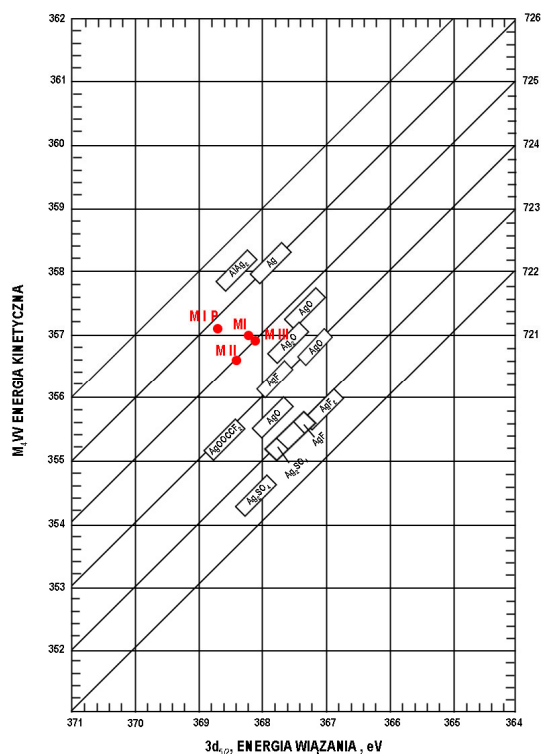
Największa różnica barwy dla wszystkich badanych próbek występuje po pierwszym płukaniu, co koresponduje również z ubytkiem srebra z wykończonej tkaniny oraz zmianą wskaźnika WFI. Jest to prawdopodobnie wynikiem usuwania nanocząstek srebra z powierzchni włókna. W miarę postępu wielokrotnego prania zmiana barwy, ubytku srebra oraz zmiana wskaźnika WFI ulega stopniowemu zmniejszeniu.

Na podstawie uzyskanych wykresów porównujących ubytek srebra ze zmianą barwy, można wywnioskować, iż zmiana różnicy barwy podczas cyklu 50 prań koresponduje ze zmianami ubytku srebra z tkaniny uzyskanymi z pomiarów zawartości srebra w tkaninie bawełnianej za pomocą metody ICP-ToF-MS.



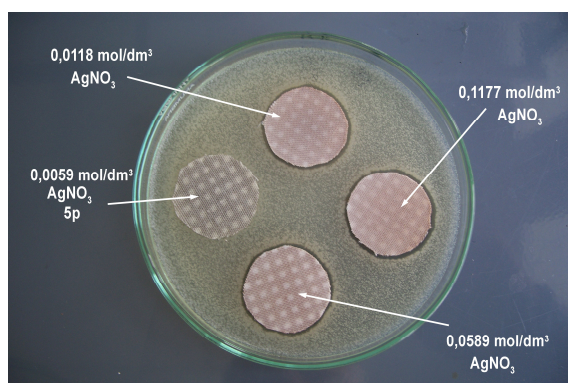
Rys. 7. Porównanie zmiany barwy podczas sukcesywnego prania z ubytkiem srebra w tym samym punkcie cyklu dla próbki o stężeniu azotanu srebra $0,0059 \text{ mol/dm}^3$

Badania rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej XPS potwierdziły obecność warstwy srebra powstałej w wyniku wykończenia tkaniny. Na podstawie uzyskanych wyników parametru Augera – AP, energii wiązań – $\text{Ag}(3d_{5/2})$, energii kinetycznej elektronów Augera – $\text{EK}(\text{AgM}_4\text{VV})$ oraz wykresu Wagnera – rys. 8, można stwierdzić, iż srebro znajdujące się na wykończonych antybakteryjnie tkaninach w postaci mieszanej to Ag_0 , AgO oraz Ag_2O [11, 12, 13]. Do oceny właściwości antybakteryjnych oraz korelacji między zmianami zawartości srebra na włóknie, w funkcji wielokrotnych prań zastosowano jakościowe metody badania antybakteryjnych właściwości tekstyliów.

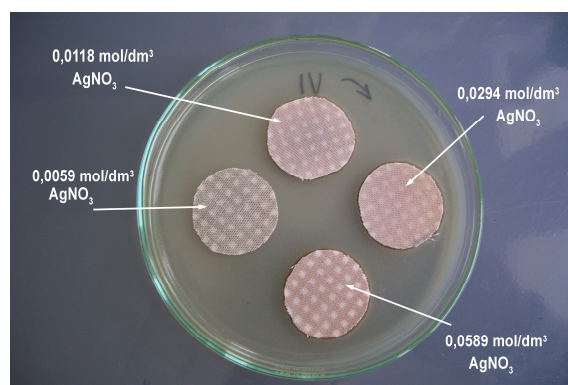


Rys. 8. Wykres Wagnera z zaznaczonymi punktami stanu chemicznego srebra tworzonych na włóknie za pomocą: M I – metody z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora, M II – metody z zastosowaniem glukozy jako reduktora, M III – metody z zastosowaniem winianu sodowo-potasowego jako reduktora, M I P– metody z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora, dla próbki po procesie pierwszego prania

Tkaniny wykończone za pomocą technik sitodruku i druku cyfrowego charakteryzowały się bardzo wysoką odpornością na procesy prania oraz niską migracją srebra do pożywki agarowej, na co wskazuje niska wartość stref zahamowania wzrostu bakterii zarówno w odniesieniu do bakterii Gram+ (*Bacillus subtilis*), jak i Gram– (*Escherichia coli*). Na podstawie przeprowadzonych badań mikrobiologicznych można stwierdzić, że tkaniny wykończone za pomocą nanocząstek srebra wykazują większą strefę zahamowania dla szczepów *Bacillus subtilis* niż w stosunku do *Escherichia coli*.



Rys. 9. Szalka Petriego z rozłożonymi próbkami wykończonymi antybakteryjnie za pomocą techniki sitodruku, z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora dla szczepu *Bacillus subtilis*



Rys. 10. Szalka Petriego z rozłożonymi próbkami wykończonymi antybakteryjnie za pomocą techniki sitodruku, z zastosowaniem kwasu L-askorbinowego jako reduktora, dla szczepu *Escherichia coli*

Zauważono również, iż antybakteryjne działanie wykończonych próbek bawełnianych uzyskuje się już przy najniższym stężeniu nanocząstek srebra, a wraz ze wzrostem zawartości srebra w próbce wzrastają strefy zahamowania wzrostu bakterii. Ilościowe metody badania antybakteryjnych właściwości tekstyliów zastosowano w celu wyznaczenia minimalnego stężenia, inhibitującego (MIC) rozwój bakterii na włóknie.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż najmniejsze stężenie srebra, hamujące rozwój mikroorganizmów na włóknie, odporne na proces 50 prań, wynosi około 100 ppm srebra, zarówno w stosunku do szczepów *Staphylococcus aureus* jak i do *Escherichia coli*.

W literaturze naukowo-technicznej pojawiają się ostatnio doniesienia na temat szkodliwości stosowanych w wielu gałęziach przemysłu nanocząstek srebra, w stosunku do ekosystemów wodnych.

Ze względu na występujący podczas antybakteryjnego wykończenia wyrobów tekstylnych nanocząstkami srebra proces płukania i prania istnieje potencjalna możliwość gromadzenia się ich w ściekach przemysłowych i komunalnych.

Zaproponowane metody antybakteryjnego wykończania wyrobów tekstylnych, jak wynika z wykonanych badań, wiążą się ze znacznym ubytkiem srebra, zachodzącym podczas płukania technologicznego wykończonej tkaniny. Stąd wydaje się możliwe i celowe, również ze względów ekonomicznych, gromadzenie i zatężanie ścieków, zawierających nanocząstki srebra, w celu ich odzysku. Do tego celu mogą być zastosowane metody nowoczesnej nanofiltracji przy użyciu specjalnych membran, jak również odpowiednich metod chemicznych.

7. WNIOSKI

1. Opracowano metody wykończania antybakteryjnego tekstyliów za pomocą nanocząstek srebra, tworzonych bezpośrednio na wyrobie włókienniczym techniką sitodruku oraz druku cyfrowego, z zastosowaniem różnych środków redukujących aplikowanych wstępnie na tkaniny bawełniane.
2. Zastosowanie najnowocześniejszych metod instrumentalnych pozwoliło na potwierdzenie równomierności naniesienia nanocząstek srebra na włókno, częściowej ich agregacji na włóknie, oznaczenie wielkości i rozkładu wielkości nanocząstek, określenie składu chemicznego powierzchni włókna oraz stanu chemicznego tworzonych na włóknie nanocząstek srebra, a także na monitorowanie zmian zawartości srebra, ubytku srebra, wskaźnika WFI oraz zmiany barwy podczas wielokrotnego prania.
3. Analiza mikrofotografii SEM/EDS oraz oznaczenia stanu chemicznego nanocząstek srebra na włóknie, potwierdzają, że możliwe jest uzyskanie równomiernego wykończenia antybakteryjnego, za pomocą wytworzonych bezpośrednio na włóknie nanocząstek srebra w postaci mieszanej AgO, AgO oraz Ag₂O.
4. Analiza spektralna UV-Vis oraz analiz DLS pozwoliły na potwierdzenie faktu tworzenia się nanocząstek srebra na włóknie, określenie wielkości cząstek i ich rozkładu. Niezależnie od zastosowanej techniki drukarskiej, wielkość nanocząstek srebra w istotny sposób zależy od stężenia azotanu srebra oraz nadmiaru środka redukującego. W miarę wzrostu stężenia AgNO₃ w paście drukarskiej, bądź tuszu, można zaobserwować zwiększanie się wielkości tworzonych na włóknie nanocząstek srebra. W przypadku tkanin wykończonych antybakteryjnie, (dla obu technik drukarskich) dla glukozy jako reduk-

- tora, obserwuje się porównywalne wartości wyznaczonej wielkości cząstek w miarę wzrostu stężenia azotanu srebra.
5. Analiza zmiany wyjściowej zawartości srebra dla techniki druku filmowego płaskiego, w wykończonych antybakteryjnie tkaninach (techniką ICP-ToF-MS), niezależnie od zastosowanego reduktora, w miarę zwiększającego się stężenia azotanu srebra w paście drukarskiej, dowodzi, że zawartość srebra jest porównywalna w przypadku metod z zastosowaniem różnych reduktorów. Podobne rezultaty obserwowano w technice druku cyfrowego w zależności od stężenia azotanu srebra w tuszu, niezależnie od rodzaju zastosowanego reduktora.
 6. Rezultaty uzyskane z jakościowych testów antybakteryjnych, pozwoliły na monitorowanie zmian aktywności antybakteryjnej wykończonych tekstyliów podczas procesu wielokrotnego prania i potwierdzenie ich długotrwałej odporności na procesy konserwacji.
 7. Wyniki ilościowych badań mikrobiologicznych, pozwoliły na uzyskanie informacji odnośnie najmniejszego stężenia nanocząstek srebra, inhibitującego rozwój bakterii na wykończonych wyrobach włókienniczych, rzędu 100 ppm.
 8. Wykazano, że opracowane metody wykończenia antybakteryjnego tkanin bawełnianych charakteryzują się znakomitą odpornością na procesy konserwacji (50 prań i prawdopodobnie więcej), nieznaną i nieopisaną dotąd w literaturze.
 9. Z obu zastosowanych w pracy technik drukarskich wydaje się celowe zastosowanie techniki druku cyfrowego, nie tylko ze względu na 4-krotnie mniejsze naniesienie nanocząstek srebra na włókno, ale również ze względu na aspekt ekonomiczny i ekologiczny.

LITERATURA

- [1] **Urbańczyk G.**: Nauka o włóknie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [2] **Abu-Rous M., Ingolic E., Schuster K.Ch.**: Visualisation of the fibrillar and pore morphology of cellulosic fibres applying transmission electron microscopy, *Cellulose* (2006) 13:411-419.
- [3] **Wang D., An J., Luo Q., Li X., Li M.**: A Convenient Approach to Synthesize Stable Silver Nanoparticles and Silver/Polystyrene Nanocomposite Particles *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 3038-3046 (2008).
- [4] **Amendola V., Polizzi S.**: Free Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents and Their Easy Functionalization, *Langmuir* 2007, 23, 6766-6770.
- [5] **Li D., Kaner R.B.**: Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, *JACS Articles*, Published on Web 12/31/2005.

- [6] **Wang D., An J., Luo Q., Li X., Li M.:** A Convenient Approach to Synthesize Stable Silver Nanoparticles and Silver/Polystyrene Nanocomposite Particles *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, 3038-3046 (2008).
- [7] **Li D., Kaner R.B.:** Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred, *JACS Articles*, Published on Web 12/31/2005.
- [8] **Culha M., Kahraman M., Tokman N., Turkoglu G.:** Surface-Enhanced Raman Scattering on Aggregates of Silver Nanoparticles with Definite Size, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 10338-10343.
- [9] **Moskovits M.:** Adsorbate-Induced Silver Nanoparticle Aggregation Kinetics, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, No. 31, 2005.
- [10] **Egorova E.M., Revina A.A.:** Optical Properties and Sizes of Silver Nanoparticles in Micellar Solutions, *Colloid Journal*, Vol. 64, No. 3, 2002, pp. 301-311. Translated from *Kolloidnyi Zhurnal*, Vol. 64, No. 3, 2002, pp. 334-345.
- [11] **Briggs D., Seah M.P.:** Practical Surface analysis by Auger and X-ray Photo Electron Spectroscopy. John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore 1992.
- [12] <http://srdata.nist.gov/xps/WagnerPlot.aspx>
- [13] **Hesse R.:** Line Positions and Data Formats XPS – Version 2010, Unifit Scientific Software GmbH.

APPLICATION OF SILVER NANOPARTICLES IN FUNCTIONAL FINISHING OF TEXTILES

Summary

The aim of this study was to develop a new, original method for obtaining the anti-microbial finishes through the creation of silver nanoparticles “in-situ“, on and in cotton fabrics. The choice of cotton fabrics was dictated by the fact that fibers are hydrophilic and contain in their structure empty spaces (both in the fiber, in the yarn as well as in flat textile product), thus enabling the antibacterial finishing of textiles from the aqueous medium and the introduction of a biocide not only on the fiber surface but also inside them. The unique properties, which displays the nano silver particles allowed to obtain finishes exhibiting biocidal properties against strains of *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* and *Staphylococcus aureus*. Development of biocide application method using printing techniques enabled the local application of silver nanoparticles and the production of different batches of material, depending on customer needs.

In this study a wide range of modern research techniques, which confirmed that these finishes is characterized by the slight migration of the biocide from the finished fabric during the textile conservation, and long-lasting durability of the washing processes, indescribable until now in literature, were used.