

SAMOCZYSZCZĄCE WYKOŃCZENIE TKANIN BAWELNIANYCH

Edyta Matyjas-Zgondek¹, Eugeniusz Rutkowski²

¹ *Katedra Inżynierii Mechanicznej, Informatyki Technicznej
i Chemii Materiałów Polimerowych,
Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

² *ZWOLTEX Sp. z o.o. ul. Spacerowa 13, 98-220 Zduńska Wola*

DOI 10.34658/9788366741805.8

1. Wstęp

Bawełna z uwagi na swoje dobre właściwości użytkowe oraz niską cenę znajduje szerokie zastosowanie do produkcji wyrobów włókienniczych z przeznaczeniem odzieżowym oraz na tekstylia użytku domowego: tkaniny pościelowe, obrusowe czy ściereczkowe. Ściereczki i ręczniki kuchenne użytkowane w warunkach domowych bardzo często podlegają zaplamieniu płynnymi produktami spożywczymi: napary z kawy i herbaty, soki owocowe. Usunięcie takich zabrudzeń przysparza wiele trudności i często wymaga drastycznych sposobów konserwacji, takich jak pranie w wysokich temperaturach przy zastosowaniu środków odplamiających na bazie aktywnego tlenu. Część zabrudzeń barwnych, szczególnie na wyrobach barwionych, może być niemożliwa do usunięcia [1]. Problemy związane z powstawaniem i usuwaniem zabrudzeń barwnych podczas użytkowania tekstyliów domowych można rozwiązać poprzez modyfikowanie ich powierzchni substancjami nadającymi jej właściwości samoczyszczące.

W literaturze najczęściej opisywane są fotokatalityczne wykończenia wyrobów włókienniczych przy zastosowaniu nanocząstek dwutlenku tytanu (nano TiO₂) [2-5].

Dwutlenek tytanu występuje w naturze w trzech odmianach krystalicznych: anataz, rutil i brukit [6]. Odmiana krystaliczna anataz charakteryzuje się największą aktywnością fotokatalityczną [7]. Nano TiO₂ charakteryzuje się wysoką aktywnością fotokatalityczną, wysoką absorpcją promieniowania UV oraz hydrofilowością [6]. Fotokatalizator podczas naświetlania promieniowaniem o energii większej lub równej energii przejścia półprzewodnika absorbuje foton [8, 6]. Powoduje to przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa z wytworzeniem dziury elektronowej [8, 6]. Wybity elektron w kontakcie z cząsteczkami tlenu tworzy anionorodnik nadtlenkowy (O₂⁻) [8, 6].

Dodatnio naładowana powierzchnia nano TiO₂ pozyskuje elektrony z wody zawartej w powietrzu, co przyczynia się do tworzenia rodników hydroksylowych (OH[•]) [8, 6]. Wytworzone reaktywne formy tlenu (RFT) rozkładają w procesie utleniania zanieczyszczenia organiczne, w tym zanieczyszczenia barwne. Literatura

przedmiotowa szeroko opisuje właściwości samoczyszczące fotokatalitycznych wykończeń tekstyliów w odniesieniu do zaplamień kawą [9], czerwonym winem [9], zabrudzeń sokami owocowymi [10] oraz barwnikami takimi jak Błękit Remazol B [11], Rodamina B [2].

Prezentowana praca przedstawia wyniki badań nad opracowaniem technologii produkcji tkanin bawełnianych o właściwościach samoczyszczących oraz przeciwdrobnoustrojowych, prowadzonych przez Katedrę Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej wspólnie ze Zwoltex Sp. z o.o. [12-13]. Właściwości samoczyszczące wyrobów uzyskano w wyniku naniesienia na powierzchnię tkanin bawełnianych nanocząstek dwutlenku tytanu o strukturze krystalicznej anataz. Działanie przeciwdrobnoustrojowe (antybakteryjne i przeciwgrzybiczne) wykończenia uzyskano w wyniku naniesienia na powierzchnię wyrobów pirytronianu cynku.

2. Materiały i metody

Badania prowadzono na tkaninie bawełnianej wytworzonej z bielonej chemicznie i rozjaśnianej optycznie przędzy bawełnianej o splocie skośnym oraz masie powierzchniowej 200 g/m², produkcji Zwoltex Sp. z o.o. W procesie wykończenia zastosowano następujące środki pomocnicze: (1) dyspersja nanocząstek dwutlenku tytanu (nano TiO₂) produkcji Cinkarna Celje, d.d. (Słowenia) o następującej charakterystyce: struktura krystaliczna anataz, średnia wielkość krystalitów 10 nm, specyficzna powierzchnia właściwa >250 m²/g; zawartość nano TiO₂ w dyspersji 20-22% oraz (2) dyspersja wodna pirytronianu cynku (ZnP) o wysokim stopniu rozdrobnienia, zawartość ZnP w dyspersji 48%, produkcji The Thomson Research Associates Group (Kanada).

Proces wykończenia prowadzono w warunkach przemysłowych przy zastosowaniu klasycznego sposobu napawania-suszenia-dogrzewania [12-13]. Tkaninę bawełnianą napawano w szerokości w kąpeli apreterskiej zawierającej 10 g/dm³ nano TiO₂ oraz 2,9 g/dm³ ZnP. Po napawaniu tkaninę suszono w szerokości w suszarce ramowej w temperaturze 150 °C i w czasie 3 minut. Z wykończonej tkaniny bawełnianej konfekcjonowano ściereczki kuchenne. Przedstawiony sposób wykończenia został zgłoszony do Polskiego Urzędu Patentowego [13].

Ocenę właściwości samoczyszczących prowadzono w odniesieniu do zaplamień sokiem z czarnej porzeczki (nektar z czarnej porzeczki zawierający 25% soku z czarnych porzeczek, marki Hortex). Plamienie sokiem prowadzono metodą druku stemplowego, nadmiar soku po plamieniu odsączono na bibule filtracyjnej. Zaplamione ściereczki suszono w ciemności i w temperaturze otoczenia. Właściwości samoczyszczące oceniono po naświetlaniu 160W żarówką rtęciową SOLAR GLO PT2193, produkcji Exo Tera (Kanada) o emitowanym widmie światła zbliżonym do światła słonecznego. Próbkę naświetlano w czasie 2 godzin i 15 minut. Odległość źródła światła od naświetlanych próbek dobrano w taki sposób aby natężenie

promieniowania UVA/UVB wynosiło 1,4 mW/cm². Natężenie promieniowania UVA/UVB kontrolowano za pomocą miernika promieniowania UV-AB ST513 SENTRY. Przed procesem naświetlania oraz po 1 godzinie naświetlania zaplamione próbki zwilżano, przy pomocy spryskiwacza, wodą destylowaną. Zaplamione próbki przed oraz po naświetlaniu poddano instrumentalnej ocenie barwy przy zastosowaniu spektrofotometru odbiciowego Spectraflash SP 300 DataColor, Szwajcaria. Przed pomiarami spektrofotometr skalibrowano według instrukcji producenta przy wyłączonym oświetleniu próbki promieniowaniem UV w zakresie 190-400 nm.

Oceniono odporność właściwości samoczyszczących oraz aktywność przeciwdrobnoustrojową po wielokrotnych cyklach prania / suszenia. Proces prania prowadzono w temperaturze 60 °C i w czasie 30 minut przy zastosowaniu komercyjnego proszku do prania wyrobów białych (stężenie proszku do prania 5 g/dm³). Proces prania wykonano w domowej, automatycznej pralce do prania. Po każdym cyklu prania ściereczki kuchenne suszono w temperaturze otoczenia w warunkach swobodnego rozwieszenia.

Badania właściwości antybakteryjnych i przeciwwirusowych wykonano w Laboratorium Badań Włókienniczych Wyrobów Medycznych Instytutu Włókiennictwa. Aktywność antybakteryjną oceniono metodą absorpcyjną wg normy PN-EN ISO 20743:2013-10 „Wyznaczanie aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym. Metoda absorpcyjna” dla bakterii: *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) oraz *Escherichia coli* (ATCC 11229). Właściwości przeciwwirusowe oceniono wg metody AATCC Test Method 100-2004 w odniesieniu do *Candida albicans* (ATCC 10231).

3. Wyniki i dyskusja

W tabeli 1 zastawiono wyniki badań spektrofotometrycznych w świetle odbitym zaplamionych sokiem z czarnej porzeczki próbek przed oraz po naświetlaniu światłem UV/VIS. Zaplamione próbki naświetlano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 2. Dla każdej próbki oznaczono wartość emisji światła w zakresie 400-700 nm. Różnice barwy zaplamionych próbek przed oraz po procesie naświetlania określono na podstawie wskaźnika K/S oraz różnicy barwy ΔE^* . Procentową różnicę pomiędzy wskaźnikami K/S przed i po procesie naświetlania obliczono według wzoru:

$$\Delta K / S(\%) = \frac{K / S_0 - K / S_{2h}}{K / S_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

K / S_0 – wartość wskaźnika K/S przed procesem naświetlania,

K / S_{2h} – wartość wskaźnika K/S po 2 godzinach i 15 minutach naświetlania.

Tabela 1. Wyniki badań spektrofotometrycznych zaplamionych próbek przed oraz po naświetlaniu światłem UV/VIS

Oznaczenie próbek	K/S ($\lambda=540$ nm)		$\Delta K/S$ (%)	ΔE^*
	Przed naświetlaniem	Po naświetlaniu		
Bez wykończenia	0,40	0,38	5	1,8
Wykończona przed procesem prania	0,26	0,14	46,1	14,5
Wykończona po 5 praniach	0,36	0,11	69,4	14,8
Wykończona po 10 praniach	0,39	0,18	53,8	10,5
Wykończona po 20 praniach	0,42	0,15	64,3	13,6
Wykończona po 30 praniach	0,38	0,17	55,3	11,9

Źródło: opracowanie własne na podstawie wyników badań spektrofotometrycznych.

Wartość parametru Kubelka-Munka (K/S) jest wprost proporcjonalna do stężenia substancji barwnej we włóknie. Dla zaplamionych sokiem wykończonych tkanin bawełnianych po procesie naświetlania wartość wskaźnika K/S zmniejsza się, co świadczy o obniżeniu stężenia substancji barwnej we włóknie. Wysoka wartość parametru $\Delta K/S$ (od 46,1% wykończonej, niepranej ściereczki do 55,3% dla ściereczki po procesie prania) prania dla wykończonych próbek potwierdza fotodestrukcję substancji barwnej plam pod wpływem utleniającego działania RFT powstających w procesie fotokatalizy. Zestawione w Tabeli 1 różnice barwy (ΔE^*) wskazują na dużą zmianę barwy wykończonych i zaplamionych sokiem próbek po naświetlaniu promieniowaniem UV/VIS o widmie zbliżonym do światła słonecznego. Wartości ΔE^* wynoszą od 14,5 dla wykończonej, niepranej ściereczki do 11,9 dla ściereczki po 30 cyklach prania / suszenia. W przypadku ściereczki konfekcjonowanej z tkaniny bez wykończenia obserwuje się małą zmianę barwy miejsca zaplamionego wynoszącą 1,8 po naświetlaniu promieniowaniem UV/VIS. Świadczy to o znikomej destrukcji barwników pod wpływem działania promieniowania UV/VIS oraz braku właściwości fotokatalitycznych.

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia wykończonych fotokatalitycznie ściereczek bawełnianych po wielokrotnych cyklach prania / suszenia (do 50 cykli prania). Do wizualnej oceny właściwości samoczyszczących zastosowano 5 stopniową szarą skalę do oceny zmiany barwy próbki barwnej. W celu wyeliminowania niedokładności oceny organoleptycznej, stopnie zmiany barwy obliczono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Do oceny właściwości samoczyszczących

zastosowano następujące kryteria oceny: ocena 5 brak właściwości samoczyszczących, ocena 1 – bardzo dobre właściwości samoczyszczące.



* Zmianę barwy próbki barwnej (wg szarej skali) oznaczono metodą spektrofotometryczną w skali od 1 do 5, gdzie 1- bardzo duża zmiana, 5 – brak zmiany barwy

Rys. 1. Zdjęcia zaplamionych próbek przed i po procesie naświetlania

Źródło: opracowanie własne na podstawie wykonanych badań.

Zaplamione, apretowane ściereczki bawełniane charakteryzują się po procesie naświetlania ocenioną organoleptycznie dużą zmianą barwy. Stopień zmiany barwy po procesie naświetlania oceniono według szarej skali na 1 przed procesem prania oraz na 1-2 po 50 cyklach prania / suszenia. Oznacza to bardzo dobre właściwości samoczyszczące. Stopień zmiany barwy po naświetlaniu dla ściereczki bez wykończenia wynosi 4 według szarej skali, co oznacza brak właściwości samoczyszczących. Ściereczki bawełniane, konfekcjonowane z tkaniny bawełnianej wykończonej według opisanej technologii charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami samoczyszczącymi, wynikającymi z dużej aktywności fotokatalitycznej powierzchni wyrobu. Właściwości samoczyszczące wykazują odporność na co najmniej 50 cykli prania / suszenia w warunkach domowych.

Ocenę działania przeciwdrobnoustrojowego prowadzono w odniesieniu do bakterii Gram+ (*Staphylococcus aureus*), Gram- (*Escherichia coli*) oraz drożdży *Candida albicans*. Według kryteriów oceny zgodnych z EN ISO 20743:2013 (Załącznik F) przyjmuje się, że wyroby włókiennicze wykazują następującą aktywność antybakteryjną:

- brak aktywności gdy wartość parametru A jest mniejsza od 0,5
- niewielką aktywność gdy A zawiera się w granicach $\leq 0,5; 2 >$
- znaczącą aktywność gdy A zawiera się w granicach $\leq 2, 3 >$,
- silną aktywność gdy wartość parametru A jest większa od 3.

Wyniki badań właściwości przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej przed i po procesie prania

Próba	Liczba prań	Wartość aktywności antybakteryjnej A		
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>
Wykończona	0	7,23	3,78	5,5
	30	2,76	0,69	3,9
	50	2,97	1,27	3,5

Źródło: opracowanie własne na podstawie raportów z badań¹⁸.

Ściereczka kuchenna konfekcjonowana z wykończonej tkaniny charakteryzuje się przed procesem prania silną aktywnością antydrobnoustrojową w odniesieniu do wszystkich testowanych mikroorganizmów. Wykończone ściereczki bawełniane wykazują po 50 cyklach prania / suszenia, silną aktywność antydrobnoustrojową w odniesieniu do drożdży *Candida albicans*, znaczącą aktywność antybakteryjną w odniesieniu do bakterii *Staphylococcus aureus* oraz niewielką aktywność w odniesieniu do bakterii *Escherichia coli*. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe wykazują odporność na 50 cykli prania / suszenia.

4. Podsumowanie

Wykończona według przedstawionej technologii tkanina bawełniana charakteryzuje się bardzo dobrymi, odpornymi na 50 cykli prania / suszenia, właściwościami samoczyszczącymi wynikającymi z fotokatalitycznych właściwości nanocząstek dwutlenku tytanu (nano TiO₂).

Wykończona tkanina charakteryzuje się odpornymi na 50 cykli prania / suszenia aktywnością przeciwdrobnoustrojową w odniesieniu do szczepów bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* oraz drożdży *Candida albicans*.

Podziękowania

Wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy zostały sfinansowane przez Zwoltex Sp. z o.o. w ramach prac badawczych realizowanych przez Katedrę Włókien Sztucznych oraz Zwoltex Sp. z o.o. na podstawie Umowy Nr 1/01/2018.

¹⁸ Raporty z badań wyznaczania aktywności antydrobnoustrojowej: Nr 65/1-3/BME/2018; Nr 65a/1-3/BME/2018; Nr 87/1/BME/2018; Nr 87a/1/BME/2018; Nr 97/1/BME/2018; Nr 97a/1/BME/2018;

Literatura

- [1] **Rybicki E.**, Problemy konserwacji wyrobów włókienniczych, PWN, Łódź 2008.
- [2] **Landi Jr. S., Corneiro J., Ferdov S., Fronces A.M., Neves I.C., Ferreira M., Parpot P., Soares O.S.G.P., Pereira M.F.R.**, Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye by cotton coated with SiO₂-TiO₂ and SiO₂-TiO₂-XY composites, *Journal of Photochemistry and PhotobiologyA: Chemistry* 2017, Vol. 346, s. 60.
- [3] **Chaudhari S.B., Mandot A.A., Patel B.H.**, Effect of nano TiO₂ pretreatment on functional properties of cotton fabric, *International Journal of Engineering Research and Development* 2012, Vol. 1, No. 1, s. 24.
- [4] **Chaudhari S.B., Mandot A.A., Patel B.H.**, Effect of nano TiO₂ pretreatment on functional properties of cotton fabric, *International Journal of Engineering Research and Development* 2012, Vol. 1, No. 1, s. 24.
- [5] **Norouzi M., Malekina L.**, Photocatalytic Effects of nanoparticles of TiO₂ in Order to Design Self-Cleaning Textiles, *Asian Journal of Chemistry* 2010, Vol. 22, No. 8, s. 5930.
- [6] **Kosmala K., Szymańska R.**, Nanocząsteczki tlenku tytanu (IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie, *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych* 2016, Vol. 65, Nr 2, s. 235.
- [7] **Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M.**, Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific Reports* 2014, Vol. 4, s. 4043.
- [8] **Krishna M.G., Vinjanampati M., Purkayastha D.D.**, Metal Oxide Tin films and nanostructures for self-cleaning applications: current status and future prospects, *Eur. Phys. J. Appl. Phys* 2013, Vol. 62, s. 30001.
- [9] **Wang R., Wang X., Xin J.H.**, Advanced Visible-Light-Driven Self-Cleaning Cotton by Au/TiO₂/SiO₂ Photocatalysts, *Applied Materials & Interfaces* 2010, Vol. 2, No. 1, s. 82.
- [10] **Montazer M., Harifi T.**, Nanofinishing of Textile Materials. The Textile Institute Book Series, Woodhead Publishing, Cambridge 2018.
- [11] **Acayanka E., Tarkwa J-B., Nchimi K.N., Voufouo S.A.Y., Tiya-Djowe A., Kamgang G.Y., Laminsi S.**, Grafting of N-doped titania nanoparticles synthesized by the plasma-assisted method on textile surface for sunlight photocatalytic self-cleaning applications, *Surfaces and Interfaces* 2019, vol. 17, no 100361.

-
- [12] **Matyjas-Zgondek E.**, Opracowanie technologii wytwarzania wyrobów włókienniczych o właściwościach aktywności przeciwdrobnoustrojowej oraz samoczyszczących, praca nie publikowana, Katedra Włókien Sztucznych Politechniki Łódzkiej, Łódź 2018.
- [13] **PL.427632**. Sposób wytwarzania kolorowych wyrobów włókienniczych tkanych o właściwościach samoczyszczących oraz biobójczych. Opubl. 2.11.2018.