

Placi textile de impact pentru nanoparticole

Emilia Visileanu¹, Juliana Dumitrescu¹, Elena Varzaru¹, Cornelia Mitran¹, Laura Chiriac¹
The National Research and Development Institute for Textile and Leather, 16, Lucretiu Patrascanu street, IIIrd district, Bucharest, Romania, e-mail : certex@certex.ro

ABSTRACT

Lucrarea prezinta materiale textile, cu destinatie placi de impact, cu arhitecturi de suprafata diferite, tratate cu ingrediente active, in scopul functionalizarii, care pot avea influențe asupra procesului de îmbătrânire a nano-Ag și nano-CeO₂.

INTRODUCTION

Apariția MNM (Metalic Monodispers Nanoparticle) este din ce în ce mai frecventă, petrecându-se inclusiv la nivelul aplicațiilor care afectează viața zilnică a consumatorilor și a publicului în general. Cele două tipuri des întâlnite de MNM, adesea utilizate și relevante pentru absorbția prin inhalare sunt nano-Ag și nano-CeO₂. Sunt relativ ieftine și produse în cantități mult mai mari decât nanomaterialele exotice, cum sunt *fullerenes* și *quantum dots*. Există din ce în ce mai multe studii de specialitate privind aceste materiale (Demokritou et al. 2013, Molina et al. 2014). Inhalarea este cea mai relevantă cale pentru absorbția MNM. În cursul expunerii, MNM ajung pe medii chimice specifice. În general, în formă aerosolizată, MNM nu penetrează barierele organismului în formă pură. Cu toate acestea, efectele generale ale aerosolizării asupra evoluției MNM și absorbția potențială nu sunt cunoscute pentru moment.

Experimental work

Caracterizare materii prime

Pentru definirea placilor textile de impact au fost proiectate : variante de tesuturi si tricoturi din : 100% bumbac, bumbac/poliester si 100% poliester, cu legatura: pinza si diagonal (testuri), patent si pique (tricoturi). Proiectarea structurilor tesute s-a realizat prin calcularea : diametrului firelor de urzeala si batatura, cotelor de participare in amestec, desimii geometrica, desimii geometrice critice si desimii tehnologice critice, fazelor de structura, contractiei sistemelor de fire la tesere, latimii tesaturii finite, numarului de fire in urzeala (fond si margini), masei tesaturii. Pe baza acestor elemente s-au determinat : gradul de acoperire al : firelor de urzeala ($e_u = d_u P_u$), al firelor de batatura ($e_b = d_b P_b$) si al tesaturii : $e_t = e_u + e_b - e_u \cdot e_b$ Pentru testurile cu legatura pinza acest parametru se situeaza in limitele : 0,54-0,65 iar pentru legatura diagonal : 0, 54-0,79. Gradul de compactitate se situeaza in limitele : 54,73-70,05 pentru tesaturile pinza si 73,93-76,32 pentru legaturile diagonal.

Pentru proiectarea structurilor tricotate s-au luat in considerare legaturile patent si pique pentru care s-au calculat: *coeficientul superficial de acoperire*, δ_s care reprezintă raportul dintre suprafața ocupată de fir (S_f) și suprafața ocupată de ochiul de tricot, S_o . Pentru legatura patent acest parametru s-a situat in limitele 13,6-15,2 iar pentru legatura pique : 30-35. *Coeficientul liniar de acoperire*, δ_l care pentru legatura patent s-a situat in limitele 0,97-1,23 iar pentru legatura pique: 1,55-5,69.

In scopul definirii materialelor textile tesute destinate palacilor de impact s-au determinat caracteristicile fizico-mecanice, fizico-chimice, de structura si microbiologice ale variantelor de tesaturi si tricoturi, netratate .

Caracterizare dispersie de nano-Ag si nano-CeO₂

Analizele UV-VIS s-au realizat pe echipamentul de laborator : Spectrofotometru UV-VIS-NIR Lambda 950, Perkin Elmer . In figura 1 este prezentat diagrama UV-VIS a dispersiei de nano-Ag la citirea de 800-1400nm iar in figura 2 la citirea de 200-800 nm.

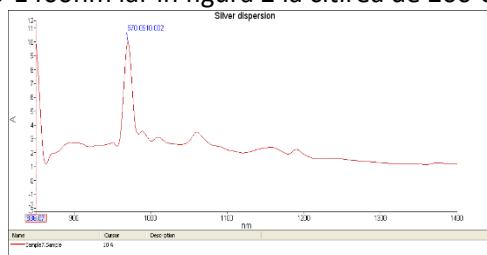


Fig. Spectru de absorbtie NIR -citire 800-1400 nm 800 nm

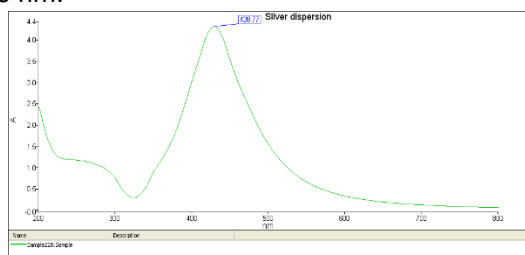


Fig.....Spectru de absorbtie UV-VIS nano-Ag- citire 200 - 800 nm

Spectrul de absorbtie NIR evidentiaza un maxim de absorbtie la lungimea de unda de 970 nm specific nano-Ag si de 450 nm specific nano-CeO₂.Spectrul de absorbtie UV-Vis evidentiaza un maxim de absorbtie la lungimea de unda 470 nm pentru nano-Ag si 2700 nm pentru nano-CeO₂ , cea ce confirma puritatea dispersiilor.

Spectrul IR pentru dispersia de nano-Ag evidentiaza prezenta grupelor functionale specifice : alchina, alcan, aldehida, cumulena, alchena etc. la numarul de unda specific. Analize FT-IR nano-CeO₂ evidentiaza grupele functionale specifice dispersiei de nano-CeO₂ : izotiocianati,alchina,amida,nitro etc.(figura 3 si tabel 1) .

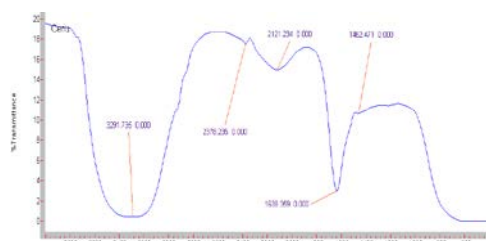


Fig.3 spectru FT-IR

Tabel 1

Numar de unda (cm ⁻¹) ¹⁾	Grupare functionala caracteristica
3291.7	-OH(alcool)
2378.2	O=C=O
2121.2	N=C=S(izotiocianati), C≡C(alchina)
1638.4	C=O(amida)
1462.5	N=O(nitro)

Analize SEM si TEM ala nano-Ag si nano CeO₂

Imaginile de microscopie electronica prin transmisie au fost obtinute folosind un microscop electronic Titan Themis 200 care realizeaza analize la temperaturi joase -crio- in modurile (HR)TEM, STEM, EFTEM, SAED, CBED si tomografie 3D in modurile TEM si STEM.

In figura 4 este prezentata imaginea SEM si in figura 5 imaginea TEM in camp luminos obtinuta pe proba de nano-Ag

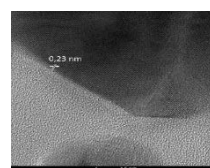
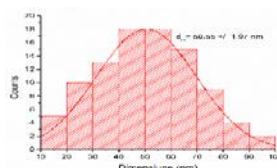
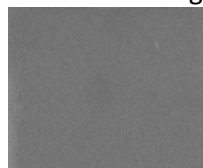


Fig.4 -Imagini SEM Fig.5- Imagine TEM-nano-Ag Fig.6-Diagrama de dispersie nano-Ag Fig.7.-Imagine HR-TEM-Nano-Ag

care releva faptul ca proba este compusa din particule de forma sferica si poliedrale, cu o dimensiune medie de particula de 50,55 nm ± 1,97 nm. In figura 6 este prezentata Diagrama de distributie a dimensiunii nanoparticulelor de Ag din care se observa ca acestea sunt foarte bine dispersate. In figura 7 se prezinta imaginea HR-TEM obtinuta pe proba de Ag.

Imaginea de microscopie electronica prin transmisie de inalta rezolutie obtinuta pe proba Ag evidentiaza planele cristaline cu distanta interplanara 2.3 Å corespunzatoare familiilor de plane cristaline (1 1 1) specifice nanoparticulelor de argint. Imaginile TEM in camp luminos obtinute pe proba CeO₂ releva faptul ca, proba este compusa din particule de forma poliedrala, cu o dimensiune

medie de particulă de 11,86 nm \pm 0,49 nm. Succesiunea regulată a planelor cristaline indică faptul că, nanocristalitele sunt uniforme din punct de vedere cristalin, fără a prezenta fază amorfă.

Funcționalizare materiale textile

Probele tesute și tricotate din bumbac 100%, amestec bumbac/poliester și 100% Pes au fost tratate prin impregnare pe fulardul de laborator, uscare și condensare pe aparatul de uscat-condensat-termofixat, cu rețetele de lucru : 50g/l RUCOSTAR EEE6+20 ml dispersie 5% nano-Ag sau 10% nano-CeO₂ în etilen glicol , respectiv apă și 0,5ml acid acetic 60% pentru produsele din 100% Bbc și pes/bbc și 50g/l NUVA N 2114 liq cu același procent de nanoparticole dar cu 1 ml/l acid acetic 60%, în cazul variantelor din 100% Pes.

3.5.2 Caracterizarea materialelor textile tratate/funcționalizate

S-au evidențiat următoarele aspecte comparativ cu probele nefuncționalizate (hidrofobizate/oleofobizate);

- gradul de oleofobizare atinge un nivel bun și foarte bun (note 6 și 6-7) atât pentru tratamentul cu nano -Ag cât și pentru cel cu nano- CeO₂ la toate variantele de tesături la același nivel cu variantele nefuncționalizate cu nanoparticole;

-gradul de hidrofobizare determinat prin mărimea unghiului de contact are valori foarte bune pentru toate variantele de testuri tratate cu nano-Ag și nano-CeO₂ și se situează la același nivel cu probele inițiale;

-gradul de alb pentru tesaturile tratate cu nano-Ag se constată o scădere accentuată a gradului de alb pentru care s-au obținut valori de -10,73 (martor 124,96) și -10,74 (martor 44,89) la variantele 100% Bbc și respectiv la Pes/Bbc și -25,41 la 100% Pes (73,39-martor) ;

Pentru tesaturile tratate cu nano-CeO₂ gradul de alb nu s-a modificat la varianta 100% bbc (124,96 – martor și 117,26 tratat) și 100% pes (973,39 –martor și 68,63 –tratată); la varianta pes/bbc se constată o îmbunătățire a gradului de alb de la martor (44,89) al varianta tratată (70,05);

Comparativ cu probele tratate pentru hidrofobizare /oleofobizare variantele de tricoturi tratate/funcționalizate cu nano-Ag și CeO₂ evidențiază următoarele aspecte :

-gradul de oleofobizare se menține la un nivel bun (nota 5-100% bbc) și foarte bun (nota 6) atât pentru

tratamentul cu nano -Ag cât și pentru cel cu nano- CeO₂ la variantele de tricoturi pes/bbc și 100%pes.

-gradul de hidrofobizare determinat prin mărimea unghiului de contact are valori foarte bune pentru toate variantele de tricoturi tratate cu nano-Ag și nano-CeO₂ ; pentru tricoturile tratate cu nano-Ag se constată o scădere accentuată a gradului de alb pentru care s-au obținut valori de -9,05 (martor-139,7) și -10,27 (martor- 138,02) la variantele din 100% bbc și -19,43 la 100% pes. (marto-123); pentru tricoturile tratate cu nano-CeO₂ gradul de alb a înregistrat o ușoară scădere la toate variantele de tricoturi după tratament : 100%pes(123,0 –martor și 112,03 tratat) și pes/bbc (138,02 – martor și 126,10 –tratată), 100% bbc (139,7 –martor și 123,67-tratată);modificarea culorii înregistrează o evoluție similară cu gradul de alb. Pentru tricoturile tratate cu nano-Ag valoarea obținută evidențiază o modificare substanțială a culorii (nota 1-la 100% bbc). Pentru tricoturile tratate cu nano-Ag cea mai bună valoare este înregistrată pentru 100% pes. (2-3) urmata de pes/bbc ; pentru tricoturile tratate cu nano-CeO₂ cea mai bună valoare este înregistrată pentru 100% pes și pes/bbc (4) urmata de 100% bbc (nota 3); rezistența culorii la lumina apreciata pe scara de gri înregistrează valori bune și foarte bune (4, 4-5) pentru toate variantele de tricoturi tratate cu nano-Ag și valori bune (4) pentru toate variantele tratate cu nano-CeO₂ .

Analize DSC-testuri și tricoturi tratate/funcționalizate cu nano –Ag și nano-CeO₂

S-au efectuat în condiții specifice (masă și regim de temperatură) pentru fiecare variantă de tesatură și tricot prin determinarea : termogramei DSC, termogramei DSC prelucrate și a termogramelor suprapuse proba netratată (N-verde), tratată(T-albastru) și tratată/funcționalizată (T/F-nano-Ag sau nano -CeO₂-rosu)-(exp. Figura 8)

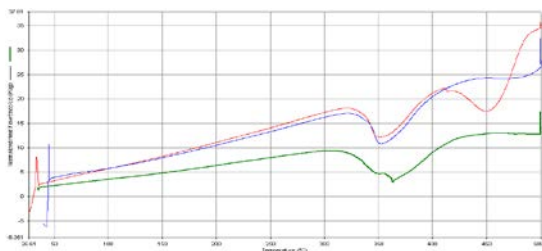


Fig.8-Termograma probe suprapuse

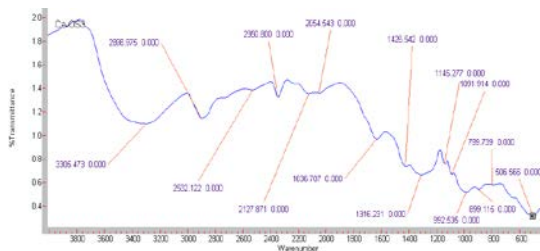
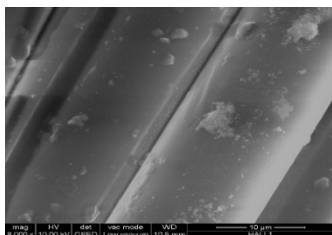


Fig.9 – Spectrul FT-IR

Analiza DSC a evidentiat modificarea comportamentului termic al probelor tratate cu nanoparticole.



Analize de spectrometrie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) prin detreminarea spectrelor – care au evidentiat grupele functionale specifice in corelare cu numarul de unda (cm^{-1}) (figura 9). **Analizele prin microscopie electronica de baleiaj SEM** (figura 10) evidentiaza ca tesaturie si tricoturile tratate cu nano-Ag si nano -CeO₂ prezenta nanoparticolelor pe suprafata in aglomerari cu diverse

Fig.10 -Imagini SEM

dimensiuni : 56-106nm ,60-177nm si 95-99,1nm .

Caracterizarea eficientei antifungice a materalelor textile tratate /functionalizate cu nano-Ag si nano-CeO₂ a evidentiat o slaba influenta asupra acestei caracteristici a tratamentului cu nano-Ag recunoscut prin actiunea antibacteriana , datorita influentei produsului de oleofobizare.

Concluzii

Caracterizarea prin analize complexe : grad de hidrofobizare si oleofobizare, modificarea culorii, grad de alb, DCS, FT-IR, SEM, microbiologice a materialele textile tratate/functionalizate cu nano-Ag si nano-CeO₂ a evidentiat prin rezultatele obtinute justetea alegerii : compozitiei (100% bumbac, polieste/bumbac,100% poliester), legaturilor (pinza, diagonal, patent, pique) a gradelor de compactitate si acoperire etc. care au permis elaborarea specificatiilor pentru materialele textile destinate placilor de impact.

Bibliografie

- 1.Yokel. R. A. et al., 2014,. Environ. Sci.: Nano, 1, 406.
- 2.De Jong WH et al. 2013. Biomaterials In press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.06.048>
- 3.Demokritou P, et al. 2013. Nanotoxicology vol 7, pp.1338-50.
- 4.Geraets, L. et al., 2012. Toxicological Sciences vol.127, pp.463–473.
- 5.Landsiedel R. et al., 2009. Biokinetics and effects of titania nano-material after inhalation and *i.v.*
- 6.Wylock, C. et al., 2012. Chem. Eng. J. 207-208, pp.851-864
- 7.Chen, B.T. et al., 2010. Inhal Toxicol 22, pp.1072-1082.
- 8.Wen-Ru, L. et al., 2010. Appl Microbiol Biotechnol 85,pp.1115–1122.
- 9.Chen, B.T. et al., 2010. Inhal Toxicol 22, pp.1072-108
10. Newbery, Dale.; et al. (1986). Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Plenum Press.ISBN0-306-42140-2
- 12.Rashidian Vaziri, M R; et al. "Monte Carlo simulation of the subsurface growth mode during pulsed laser deposition". Journal of Applied Physics. **110**: 043304. doi:10.1063/1.3624768.
- 13.Ohring, Milton. Materials Science of Thin Films (2nd ed.). Academic Press. p. 215.
- 14.Bernhard Wolf (1995). Handbook of ion sources. CRC Press. p. 222. ISBN 0-8493-2502-1.
- 15.K. Ishii (1989). "High-rate low kinetic energy gas-flow-sputtering system". Journal of Vacuum Science and Technology A. **7**: 256–258. doi:10.1116/1.576129.

- 16.T. Jung & A. Westphal (1991). "Zirconia thin film deposition on silicon by reactive gas flow sputtering: the influence of low energy particle bombardment". *Mat. Sc. Eng. A.* **140**: 528–533. doi:10.1016/0921-5093(91)90474-2.
- 17.K. Ortner; M. Birkholz & T. Jung (2003). "Neue Entwicklungen beim Hohlkatoden-Gasflusssputtern" (PDF). *Vac. Praxis* (in German). **15**: 236–239. doi:10.1002/vipr.200300196.
- 18,J.A. Thornton (1974). "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings". *Journal of Vacuum Science and Technology.* **11**: 666–670. Bibcode:1974JVST...11..666T. doi:10.1116/1.1312732.
- 19B. A. Movchan & A. V. Demchishin (1969). "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide". *Phys.*