

## Sposób otrzymywania powłoki fotokatalitycznej na powierzchni wyrobów włókienniczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania powłoki fotokatalitycznej na powierzchni włókien, przędz czy wytworzonych z nich wyrobów włókienniczych i kompozytowych.

Wyroby włókiennicze z powłoką fotokatalityczną znajdują zastosowanie w wyposażeniu wnętrza, do oczyszczania powietrza przede wszystkim z lotnych związków organicznych, uwalnianych między innymi przez materiały budowlane, farby, lakiery, sprzęt biurowy itp.

Znane są sposoby modyfikacji powierzchni włókien modyfikatorami fotokatalitycznymi, głównie ditlenkiem tytanu (anatazem lub anatazem domieszkowanym rutylem). Proszki ditlenku tytanu nanosi się na powierzchnię włókien lub gotowych wyrobów włókienniczych przez powlekanie, napawanie, drukowanie, napyłanie, natryskiwanie.

Z opisu wynalazku nr P.394633 znany jest sposób nanoszenia fotokatalitycznego aktywatora na powierzchnię włókna, polegający na tym, że w procesie wytwarzania syntetycznego włókna przepuszcza się niezestalone włókno wypływające z filiiery przez strefę z aktywatorem zdyspergowanym w powietrzu lub włókno w trakcie rozciągania przepuszcza się przez ciecz ze zdyspergowanym aktywatorem. Sposób ten zapewnia osadzenie aktywatora na powierzchni włókna, czyli tam, gdzie najbardziej efektywnie wykorzystywane są jego właściwości. Do technik otrzymywania włókien modyfikowanych ditlenkiem tytanu wykorzystuje się także technikę zol-żel, w której modyfikator w formie zolu nanoszony jest na powierzchnię włókien, gdzie tworzy cienką, litą warstwę ditlenku tytanu o gładkiej powierzchni zewnętrznej. Nie zawsze wyrób włókienniczy z taką powłoką może okazać się wystarczający do skutecznego oczyszczenia powietrza.

Według wynalazku sposób otrzymywania powłoki fotokatalitycznej na powierzchni wyrobów włókienniczych polega na tym, że powierzchnię wyrobu włókienniczego modyfikuje się wyładowaniami koronowymi lub plazmą w powietrzu lub w atmosferze obojętnej, lub z zastosowaniem gazów reaktywnych, a następnie na taką powierzchnię natychmiast nanosi się przygotowany zol ditlenku tytanu. Do zolu, zawierającego prekursor tytanu w postaci związku, z którego w wyniku kontrolowanej hydrolizy otrzymuje się ditlenek tytanu, wprowadza się promotory porowatości. Promotory porowatości są w postaci związków organicznych małocząsteczkowych o charakterze środków powierzchniowo czynnych lub w postaci związków organicznych wielkocząsteczkowych w postaci polimerów lub kopolimerów rozpuszczalnych w zastosowanym w zolu rozpuszczalniku. Tak zmodyfikowany powierzchniowo wyrób włókienniczy suszy się w czasie od 72 do 0,5 godziny w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do

120°C, a potem poddaje się procesowi usuwania promotorów porowatości i końcowo wygrzewa się przez 300-100 minut w temperaturze od 400°C do 550°C.

Jako promotory porowatości do zolu ditlenku tytanu wprowadza małowcząsteczkowe środki powierzchniowo czynne anionowe, kationowe lub niejonowe, w stężeniu przekraczającym ich krytyczne stężenie micelarne.

Jako małowcząsteczkowe środki powierzchniowo czynne anionowe stosuje się dodecylobenzenosiarczan (IV) sodu (SDBS), jako małowcząsteczkowe środki powierzchniowo czynne kationowe stosuje się bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), z kolei jako małowcząsteczkowe środki powierzchniowo czynne niejonowe stosuje się etery dodecylopolioksyetylenowe (Brij 30) w ilości 3-7 % wagowo w stosunku do masy zolu.

Jako wielkocząsteczkowe promotory porowatości w postaci polimerów stosuje się poliglikol etylenowy, a jako wielkocząsteczkowe promotory porowatości w postaci kopolimerów stosuje się poliglikol etylenowo-propylenowy w ilości 2-10 % wagowo w stosunku do masy zolu.

Do zolu, na etapie jego przygotowania, można wprowadzać się sole metali i/lub nanocząstki metali.

Promotory porowatości usuwa się przez ekstrakcję w rozpuszczalnikach lub przez termiczną obróbkę oksydacyjną, lub przez rozkład w plazmie, lub przez kombinację tych metod.

Ekstrakcję promotorów porowatości z zolu pokrywającego wyrób włókienniczy prowadzi się w rozpuszczalnikach dobranych stosownie do wprowadzonego do zolu promotora porowatości.

Możliwe jest też prowadzenie ekstrakcji promotorów porowatości z zolu pokrywającego wyrób włókienniczy z wykorzystaniem substancji w stanie nadkrytycznym.

Usuwanie promotorów porowatości przez termiczną obróbkę oksydacyjną prowadzi się łącznie z wygrzewaniem końcowym, przy czym obróbkę tę prowadzi się w powietrzu atmosferycznym lub w atmosferze wzbogaconej w tlen.

Rozkład promotorów porowatości, zawartych w zolu pokrywającym wyrób włókienniczy, prowadzi się też w plazmie niskociśnieniowej lub z ciśnieniem atmosferycznym, niskotemperaturowej o częstotliwościach wzbudzenia 40 kHz lub 13,56 MHz, lub 2,45 GHz, z gazami roboczymi w postaci powietrza lub w atmosferze wzbogaconej w tlen, lub w czystym tlenie, lub z innymi gazami reaktywnymi.

Zol ditlenku tytanu nanosi się na powierzchnię wyrobu włókienniczego metodą zanurzeniową przynajmniej jednokrotnie, a przy wielokrotnym nanoszeniu zolu na powierzchnię wyrobu włókienniczego po każdym zanurzeniu wyrobu włókienniczego w zolu wyrób włókienniczy z naniesioną warstwą zolu suszy się, a dopiero po naniesieniu ostatniej warstwy poddaje się procesowi usuwania promotorów porowatości i wygrzewaniu końcowemu.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie powtarzalnych, kontrolowanych i optymalnych, ze względu na odmianę polimorficzną ditlenku tytanu oraz rozwinięcie utworzonej z niego powłoki, właściwości fotokatalitycznych wytworzonego materiału, włókna, przędzy, wyrobu włókienniczego czy kompozytowego. Powierzchnia włókien jest równomiernie pokryta na całej powierzchni fotokatalizatorem, bez

występowania przerw oraz aglomeratów, tworząc porowatą nanopowłokę. Podstawowe właściwości fizykochemiczne i użytkowe włókien otrzymanych sposobem według wynalazku nie ulegają pogorszeniu na skutek przeprowadzonych modyfikacji. Posiadają natomiast szczególnie wysoką zdolność rozkładania zanieczyszczeń adsorbowanych na powierzchni fotokatalizatora. Dla rozszerzenia fotokatalitycznego działania powłoki na zakres promieniowania widzialnego, do zolu, na etapie jego przygotowania, wprowadza się sole metali i/lub nanocząstki metali. Przez obróbkę powierzchni wyrobu włókienniczego wyładowaniami koronowymi lub plazmą uzyskuje się oczyszczenie powierzchni włókien i/lub ich aktywację. Sposób ten powoduje też rozwinięcie powierzchni z możliwością formowania nowych grup funkcyjnych (np. hydroksylowych). Poprawia to zwilżalność powierzchni zolem oraz właściwości adhezyjne w stosunku do nakładanych powłok ditlenku tytanu, co skutkuje poprawieniem efektywności aplikacji. Zastosowanie promotorów porowatości umożliwia otrzymanie porowatych powłok o rozwiniętej powierzchni, pozwalających na zwiększenie adsorpcji zanieczyszczeń, a przez to zwiększenie efektywności fotokatalitycznej. Przez regulację stężenia wprowadzanych promotorów porowatości w postaci odpowiednio dobranych związków organicznych reguluje się stopień rozwinięcia powłoki i/lub jej porowatość. Podobnie reguluje się wielkość powierzchni właściwej, stopień rozwinięcia powłoki i charakter porowatości (kształt, wielkość i rozkład porów). Stopień rozwinięcia powłoki można również regulować przez wielokrotne nanoszenie zolu na powierzchnię wyrobu włókienniczego.

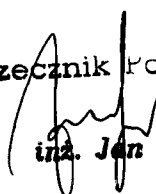
Sposobem według wynalazku powłokę fotokatalityczną z ditlenku tytanu w formie anatazu, wytwarza się bezpośrednio na powierzchni wyrobów włókienniczych oraz kompozytowych, wykonanych

z zastosowaniem włókien o wysokiej odporności termicznej. Ze względu na wysokie temperatury procesu wygrzewania (nazywanego też niekiedy procesem kalcynacji), niezbędne do uzyskania tworzonej na powierzchni materiału włókienniczego powłoki ditlenku tytanu w odmianie polimorficznej anatazu (o najwyższej skuteczności fotokatalitycznej), wykorzystuje się włókna o wysokiej odporności termicznej, takie jak włókna bazaltowe (odporne do 800°C), aramidowe (500°C), szklane (550°C), węglowe (powyżej 700°C), ceramiczne (1200°C) lub inne o podobnych właściwościach.

Przykładowo tkaninę wykonaną z włókien bazaltowych oczyszcza się i aktywuje plazmą powietrzną (jonizowanym gazem roboczym jest powietrze), niskotemperaturową RF o mocy 50W w czasie 20 minut. Ciśnienie powietrza w reaktorze plazmowym jest ustawiane tak, aby emisja światła z plazmy miała największą intensywność. Zol ditlenku tytanu przygotowuje się z wykorzystaniem prekursora tytanu w postaci tetraizopropoksytytanu, katalizatora w postaci kwasu solnego oraz rozpuszczalnika w postaci izopropanolu. Na 100 ml zolu stosuje się 92 ml izopropanolu o czystości 99,5% i 8 ml tetraizopropoksytytanu o czystości 97% po czym dodaje się 0,2 ml kwasu solnego o stężeniu 2 mol/l. Jako promotory porowatości do zolu ditlenku tytanu wprowadza się małocząsteczkowe środki powierzchniowo czynne kationowe w postaci bromku cetylotrimetyloamoniowego CTAB, w ilości 6 % wagowo w stosunku do masy zolu. Tak otrzymanym zolem pokrywa się wyrób włókienniczy metodą zanurzeniową, a następnie suszy się w temperaturze 100°C przez 120 minut po czym poddaje się procesowi usuwania promotorów porowatości. Rozkład promotorów porowatości ten następuje w plazmie powietrznej, niskociśnieniowej o częstotliwości 13,56 kHz, przy

czym ciśnienie powietrza w reaktorze plazmowym jest ustawiane tak, aby emisja światła z plazmy miała największą intensywność. W końcowym etapie wygrzewa się tak pokryty wyrób włókienniczy w temperaturze 500°C przez 120 minut. Pokrywanie metodą zanurzeniową prowadzi się przepuszczając wyrób włókienniczy przez zol z prędkością przesuwu 25mm/min, bezpośrednio po zanurzeniu wyjmując pokryty zolem wyrób. Grubość powłoki, a tym samym jej aktywność, można regulować poprzez wielokrotne pokrywanie wyrobu włókienniczego zolem. Po każdym zanurzeniu suszy się pokryty wyrób, a dopiero w końcowym etapie poddaje go najpierw procesowi usuwania promotorów porowatości i potem procesowi końcowego wygrzewania. Tak dobrane parametry procesu pozwalają na otrzymanie na powierzchni wyrobu włókienniczego porowatej, aktywnej fotokatalitycznie powłoki ditlenku tytanu w postaci anatazu.

**BIURO USŁUG PATENTOWYCH**  
inż. Jan Szufa Rzecznik Patentowy  
94-127 Łódź, ul. Pływacka 94  
tel./fax (42) 6404398, kom. (601)265614  
e-mail: szufa@box43.pl www.patentbiuro.pl

Rzecznik Patentowy  
  
inż. Jan Szufa