

## **Modyfikowane włókna celulozowe typu lyocell o właściwościach magnetycznych i luminescencyjnych**

Przedmiotem wynalazku są włókna celulozowe typu lyocell o właściwościach magnetycznych i luminescencyjnych.

5 Modyfikowane włókna celulozowe wykazujące właściwości luminescencyjne są stosowane do zabezpieczania tekstyliów lub materiałów papierowych. Znane i stosowane są również włókna, modyfikowane związkami chemicznymi, o właściwościach magnetycznych, są one stosowane do wytwarzania magnetycznego papieru do przechowywania informacji, filtrów magnetycznych, sensorów, w biotechnologii do magnetycznego oddzielania przeciwciał w oparciu o selektywną  
10 adsorpcję.

Obecnie powszechnie wytwarzanych jest kilka rodzajów włókien celulozowych, tj.: wiskoza, kord-super, modal oraz lyocell. Głównie są one stosowane w przemyśle włókienniczym do produkcji odzieży, papierniczym, obuwniczym, technicznym do produkcji opłotów do kabli, opon samochodowych, kordów, do wzmacniania węży, jak i do celów  
15 medycznych.

W patencie US5770110 ujawniono włókna celulozowe typu lyocell, wiskoza, cupro, modal, modyfikowane nieorganicznymi luminoforami wybranymi z grupy obejmującej fosforany, wolframiany, tlenki, krzemiany i gliniany metali ziem alkalicznych, pierwiastków podgrupy lub

metali ziem rzadkich oraz halogenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych domieszkowane  
20 jednym lub większą liczbą wybranych aktywatorów z grupy obejmującej  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  
 $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{+}$ ,  $Ag^{+}$  i ziem rzadkich, charakteryzujące się właściwościami luminescencyjnymi, które  
emitują światło widzialne, pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym UV,  
zatem w celu wzbudzenia luminescencji konieczne jest naświetlenie włókna.

Patent CN104357934A ujawnia metodę otrzymywania włókien typu lyocell  
25 o właściwościach luminescencyjnych, przy użyciu siarczków, halogenków i tlenków metali ziem  
rzadkich, aktywowanych sensybilizatorami (tzw. centrami emisji) o rozmiarze cząstek 1-100 nm.  
Aby uzyskać homogeniczną dyspersję modyfikatora w roztworze przędzalniczym konieczne jest  
mieszanie roztworu nawet do 24 h przy użyciu ultradźwięków, co zdecydowanie wydłuża czas  
produkcji włókien.

30 W patencie US4451521 ujawniono papier modyfikowany fosforanami, siarczanami lub  
krzemianami metali alkalicznych z domieszką siarki, a także jonami metali ziem rzadkich  
w odpowiedniej matrycy, które wzbudzone promieniowaniem z zakresu UV lub IR mogą emitować  
promieniowanie w zakresie UV lub IR. Jednakże w celu identyfikacji konieczne jest stosowanie  
specjalnych urządzeń, co znacznie komplikuje identyfikację oryginalności np. dokumentów.

35 Znane są także różne rodzaje włókien celulozowych (w tym także lyocell)  
o właściwościach magnetycznych, czyli dające odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne. Small  
[Small A C, & Johaston J H. (2009). J. Colloid. Interface. Sci, Vol. 331, No. 1, PP. 122–126] opisał  
sposób modyfikacji włókien celulozowych poprzez zastosowanie wodnej zawiesiny cząstek  
magnetytu mających nadać włóknom charakter magnetyczny. Jednak sfunkcjonalizowane włókna  
40 zostały jedynie pokryte magnetycznymi cząstkami  $Fe_3O_4$  na powierzchni. Włókna powierzchniowo  
pokryte cząstkami magnetytu narażone są działanie czynników wywołujących chemiczne  
przemiany magnetyku i jego wmywanie.

Rubacha (Rubacha M., Zieba J., *Magnetic Textile Elements, Fibres and Textiles in Eastern  
Europe*, vol. 15, 2007) opisał sposób wytwarzania włókien o właściwościach magnetycznych

45 metodą N-tlenku-N-metylomorfoliny, jako modyfikator używając żelazo karbonylkowe w postaci proszku, jednakże włókna te wykazywały bardzo słabe właściwości mechaniczne.

Celem wynalazku było wytworzenie modyfikowanych włókien celulozowych typu lyocell posiadających właściwości zarówno luminescencyjne jak i magnetyczne.

Przedmiotem wynalazku są włókna celulozowe typu lyocell modyfikowane  
50 nanomodyfikatorami typu rdzeń/powłoka,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}/\text{LnF}_3$ , gdzie CzKo oznacza czynnik kompleksujący.

Nanomodyfikatory są zbudowane z magnetycznego rdzenia – nanocząstek magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o rozmiarach od 1 do 50 nm (korzystnie 5-15 nm), pokrytego warstwą krzemionki  $\text{SiO}_2$  o grubości od 10 do 50 nm, korzystnie 10-30 nm. Krzemionka ta jest powierzchniowo  
55 modyfikowana grupami aminowymi  $\text{NH}_2$ , w ilości od 0,002897 do 0,2897 mmol/m<sup>2</sup>, korzystnie 0,014485 do 0,14485 mmol/m<sup>2</sup>, do których przyłączony jest dwu- lub wielokleszczowy czynnik kompleksujący CzKo w ilości 0.5-1 mol CzKo/ $\text{NH}_2$ . Czynnik kompleksujący CzKo z kolei kompleksuje jony lantanowców znajdujące się na powierzchni nanocząstek domieszkowanych fluorków lantanowców  $\text{LnF}_3$  (gdzie Ln= La, Ce, Gd, Yb i Lu). Domieszkowane fluorki  
60 lantanowców  $\text{LnF}_3$  dodajemy w ilości od 0,1 do 0,5 mmol na 1 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ . Korzystnie jako czynnik kompleksujący stosuje się kwasy karboksylowe, najkorzystniej kwas poliakrylowy (PAA). Fluorki lantanowców  $\text{LnF}_3$  domieszkowane są jonami  $\text{Tb}^{3+}$  lub mieszaniną  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ .

Jako domieszkowane fluorki lantanowców  $\text{LnF}_3$ , gdzie Ln oznacza La lub Ce, lub Gd, lub  
65 Yb, lub Lu stosuję się domieszkę x cz. mol.  $\text{Tb}^{3+}$ , gdzie x przyjmuje wartość od 0,0001 do 0,25 cz. mol., korzystnie x=0,04-0,05 cz. mol, względem Ln, gdzie Ln przyjmuje wartość 1-x.

Jako domieszkowane fluorki lantanowców  $\text{LnF}_3$ , gdzie Ln oznacza La lub Yb, lub Lu stosuję się mieszaninę  $y_1\text{Ce}^{3+}$ ,  $+ y_2\text{Gd}^{3+}$  i  $+ y_3\text{Eu}^{3+}$ , gdzie:

- $-y_1$  cz. mol.  $\text{Ce}^{3+}$ , gdzie  $0 < y_1 < 0,49$  cz. mol., korzystnie  $y_1 = 0,09-0,1$  cz. mol.,
- 70 —  $y_2$  cz. mol.  $\text{Gd}^{3+}$ , gdzie  $0 < y_2 < 0,49$  cz. mol., korzystnie  $y_2 = 0,29-0,31$  cz. mol.

—  $y_3$  cz. mol.  $\text{Eu}^{3+}$ , gdzie  $0,001 < y_3 < 0,49$  cz. mol., korzystnie  $y_3 = 0,0075 - 0,0015$  cz. mol.,

względem Ln, gdzie Ln przyjmuje wartość  $1 - (y_1 + y_2 + y_3)$ , przy czym całkowita ilość domieszek nie może przekraczać 0,5 cz. mol.).

75 W zależności od doboru jonów domieszkujących lantanowców można uzyskać barwę zieloną lub czerwoną. I tak układ  $\text{LnF}_3$ : x cz. mol.  $\text{Tb}^{3+}$  zapewnia zielony kolor, zaś  $\text{LnF}_3$ :  $y_1$  cz. mol.  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $y_2$  cz. mol.  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $y_3$  cz. mol.  $\text{Eu}^{3+}$  czerwony kolor luminescencji. Różnice ilościowe udziału poszczególnych lantanowców nie wpływają na barwę, a jedynie na jej intensywność. Zastosowanie różnych fluorków lantanowców  $\text{LnF}_3$  oraz odmiennych układów  
80 jonów domieszkujących umożliwia uzyskanie odpowiedniej barwy emisji światła widzialnego zaś zmieniając udział ilościowy poszczególnych domieszek można sterować intensywnością luminescencji.

Do rozdrobnionej masy celulozowej z wodnym roztworem NMMO i przeciwutleniaczem, korzystnie estrem propylowym kwasu gallusowego (TENOX PG) w ilości 0,1-20 % wag. w  
85 stosunku do celulozy, korzystnie 0,1-1 % wag dodaje się wodny koloid zawierający nanomodyfikator o stężeniu koloidu nieprzekraczającym 70 mg/ml, korzystnie nieprzekraczającym 40 mg/ml. Koloid dodaje się w takiej ilości, aby sucha masa nanomodyfikatora stanowiła od 0,001 % do 25 % wag., korzystnie 1-5 % wag. w stosunku do celulozy. Następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem, korzystnie 20 hPa, w temperaturze nieprzekraczającej 150 °C,  
90 korzystnie w 115 °C. W trakcie procesu odbiera się wodę, aż jej zawartość w masie celulozowej nie spadnie poniżej 20 % wag, korzystnie poniżej 14 % wag. Otrzymujemy stopiony roztwór przedzalniczy. Następnie stopiony roztwór przedzalniczy jest przepuszczany przez filierę, skąd poprzez luki powietrzne trafia do wodnych, nie zawierających substancji agresywnych mogących wpływać na strukturę włókna, kąpieli zestalających, korzystnie o temperaturze ok. 20 °C.  
95 Następnie włókna poprzez galety trafiają do wodnej, nie zawierającej substancji agresywnych mogących wpływać na strukturę włókna, kąpieli płuczającej skąd po przejściu przez kolejne galety są odbierane na szpuli.

Modyfikowane włókna celulozowe typu lyocell będące przedmiotem niniejszego patentu wykazują właściwości zarówno magnetyczne jak i luminescencyjne. Dwufunkcyjność włókna te  
100 zawdzięczają zastosowaniu modyfikatorów typu rdzeń@powłoka  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}/\text{LnF}_3$ .

Otrzymane według przykładu I włókna zawdzięczają swą dwufunkcyjność zastosowaniu nanomodyfikatora typu rdzeń@powłoka, czyli  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$  Na figurze 1 zaprezentowano serie dyfraktogramów proszkowych (XRD) wykonanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego BRUKER D8 Advance, dla magnetytu oraz nanomodyfikatora  
105  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$ , niemodyfikowanego włókna oraz włókna zmodyfikowanego otrzymanego wg przykładu I. Na otrzymanych dyfraktogramach widoczne są pasma pokrywające się z wzorcami, pochodzącymi z bazy Inorganic Crystal Structure Database, magnetytu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wzorzec nr 96-900-2321 i fluorku ceru  $\text{CeF}_3$  wzorzec nr 96-101-0977. Przedstawione dyfraktogramy dowodzą, iż wprowadzenie nanomodyfikatora do włókna nie  
110 wpływa na strukturę nanomodyfikatora. Niezwykle istotną cechą otrzymanych włókien jest homogeniczne rozłożenie cząstek w objętości włókna, czego dowodzą dobre właściwości mechaniczne włókien, tzn. niska gęstość liniową i wysoka wytrzymałość na rozciąganie. Obecność wewnętrznej powłoki krzemionkowej w strukturze modyfikatora zapewnia jednocześnie doskonale właściwości magnetyczne jak i intensywną luminescencję, niezaburzoną oddziaływaniem  
115 magnetycznego rdzenia. Dodatkowo warstwa krzemionki chroni magnetyczny rdzeń od szkodliwego wpływu środowiska zewnętrznego, tj. temperatury i agresywnych czynników, np. kwasów. Ponadto, krzemionka, posiadająca w swej strukturze grupy OH, podobnie jak celuloza, wpływa na idealne dopasowanie i wysoką kompatybilność nanomodyfikatora z włóknem. Taka zgodność jest niezwykle korzystna, ponieważ wysokie powinowactwo modyfikatora do włókna  
120 czyni je połączeniem bardzo trwałym, niewpływającym jednocześnie na wytrzymałość włókna. Na figurze 2 przedstawione są widma emisji nanomodyfikatora  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$  oraz włókna modyfikowanego  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$  otrzymanego wg przykładu I, wykonane przy użyciu spektrofotometru fluorescencyjnego Hitachi F-700. Na widmach emisji pojawiają się charakterystyczne wąskie pasma odpowiadające  
125 przejściom z najniższego wzbudzonego poziomu  $\text{Tb}^{3+}$ , odpowiedzialnego za zieloną barwę emisji.

Ze względu na charakterystyczne wąskie pasma emisji, typowe dla  $Tb^{3+}$  włókna te są niemożliwe do podrobienia przy użyciu innych związków.

Modyfikowane włókna celulozowe uzyskane wg przykładu II wykazują właściwości zarówno magnetyczne jak i luminescencyjne. Dwufunkcyjność włókna te zawdzięczają zastosowaniu nanomodyfikatora typu rdzeń@powłoka, czyli  $Fe_3O_4@SiO_2/NH_2/PAA/(LnF_3)$ : 10 cz. mol.  $Ce^{3+}$ , 30 cz. mol.  $Gd^{3+}$ , 1 cz. mol.  $Eu^{3+}$ ). Na figurze 3 zaprezentowano serie dyfraktogramów proszkowych (XRD) wykonanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego BRUKER D8 Advance, dla magnetytu oraz modyfikatora  $Fe_3O_4@SiO_2/NH_2/PAA/(LnF_3)$ : 10 cz. mol.  $Ce^{3+}$ , 30 cz. mol.  $Gd^{3+}$ , 1 cz. mol.  $Eu^{3+}$ ), niemodyfikowanego włókna oraz włókna zmodyfikowanego otrzymanego wg przykładu II. Na otrzymanych dyfraktogramach widoczne są pasma pokrywające się z wzorcami, pochodzącymi z bazy Inorganic Crystal Structure Database, magnetytu  $Fe_3O_4$  wzorzec nr 96-900-2321 i fluorku lantanu  $LaF_3$  wzorzec nr 96-900-9995. Przedstawione dyfraktogramy dowodzą, iż wprowadzenie nanomodyfikatora do włókna nie wpływa na strukturę nanomodyfikatora. Niezwykle istotną cechą otrzymanych włókien jest homogeniczne rozłożenie cząstek w objętości włókna, czego dowodzą dobre właściwości mechaniczne włókien, tzn. niska gęstość liniową i wysoka wytrzymałość na rozciąganie. Obecność wewnętrznej powłoki krzemionkowej w strukturze modyfikatora zapewnia jednocześnie doskonale właściwości magnetyczne jak i intensywną luminescencję, niezaburzoną oddziaływaniem magnetycznego rdzenia. Dodatkowo warstwa krzemionki chroni magnetyczny rdzeń od szkodliwego wpływu środowiska zewnętrznego, tj. temperatury i agresywnych czynników, np. kwasów. Ponadto, krzemionka, posiadająca w swej strukturze grupy OH, podobnie jak celuloza, wpływa na idealne dopasowanie i wysoką kompatybilność nanomodyfikatora z włóknem. Taka zgodność jest niezwykle korzystna, ponieważ wysokie powinowactwo nanomodyfikatora do włókna czyni je połączeniem bardzo trwałym, niewpływającym jednocześnie na wytrzymałość włókna. Na figurze 4 przedstawione są widma emisji nanomodyfikatora  $Fe_3O_4@SiO_2/NH_2/PAA/(LnF_3)$ : 10 cz. mol.  $Ce^{3+}$ , 30 cz. mol.  $Gd^{3+}$ , 1 cz. mol.  $Eu^{3+}$ ) oraz włókna modyfikowanego  $Fe_3O_4@SiO_2/NH_2/PAA/(LnF_3)$ : 10 cz. mol.  $Ce^{3+}$ , 30 cz. mol.  $Gd^{3+}$ , 1 cz. mol.  $Eu^{3+}$ ) otrzymanego wg przykładu II, wykonane przy użyciu spektrofotometru

fluorescencyjnego Hitachi F-700. Na widmach emisji pojawiają się charakterystyczne wąskie  
155 pasma odpowiadające przejściom z najniższego wzbudzonego poziomu  $\text{Eu}^{3+}$ , odpowiedzialnego za  
czerwoną barwę emisji. Ze względu na charakterystyczne wąskie pasma emisji, typowe dla  $\text{Eu}^{3+}$   
włókna te są niemożliwe do podrobienia przy użyciu innych związków.

#### Przykład I:

Przygotowano mieszaninę składającą się z 105 g celulozy o stopniu polimeryzacji 1250,  
160 zawierającej 8 % wag. wilgoci, 1875 g 50 % wodnego roztworu NMMO oraz 0,105 g  
przeciwutleniacza (estru propylowego kwasu gallusowego, nazwa handlowa TENOX PG) oraz  
262,5 ml wodnego roztworu nanomodyfikatora  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$  o  
stężeniu  $c=20 \text{ mg/ml}$ . Mieszaninę rozpuszczano pod obniżonym ciśnieniem (20 hPa) i w  
temperaturze  $115^\circ\text{C}$ , przy użyciu gniotownika wyposażonego w pompę próżniową i ogrzewanie  
165 przeponowe. Proces zakończono po ok. 2 h, gdy zawartość wody w roztworze spadła do ok. 14 %  
wag, a celuloza rozpuściła się i mieszanina przybrała bursztynowy kolor. Stopiony roztwór  
przędzalniczy przepuszczono przez filierę, skąd poprzez lukę powietrzną trafił do wodnej kąpieli  
zestalającej, o temperaturze ok.  $20^\circ\text{C}$ . Następnie włókna poprzez galety trafiły do wodnej kąpieli  
pluczącej, skąd po przejściu przez kolejne galety były odbierane na szpuli z prędkością 10 m/min.  
170 Następnie włókna zostały wypłukane w wodzie i wysuszone na powietrzu.

Otrzymane żółto-brązowe włókna o okrągłym przekroju charakteryzowały się gęstością  
liniową 1,107 tex, wytrzymałością na rozciąganie 21,8 cN/tex, wydłużeniem 7,9 %

#### Przykład II:

Roztwór przędzalniczy przygotowano jak w przykładzie I, przy czym jako  
175 nanomodyfikatora użyto 262,5 g wodnego roztworu  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol.}$   
 $\text{Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol.} +, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$  o stężeniu  $c=20 \text{ mg/ml}$ . Mieszaninę rozpuszczano pod  
obniżonym ciśnieniem (20 hPa) i w temperaturze  $115^\circ\text{C}$  przy użyciu gniotownika wyposażonego  
w pompę próżniową i ogrzewanie przeponowe. Proces zakończono po ok. 2 h, gdy zawartość wody  
w roztworze spadła do ok. 14 % wag, a celuloza rozpuściła się i mieszanina przybrała bursztynowy

180 kolor. Stopiony roztwór przędzalniczy przepuszczono przez filierę, skąd poprzez lukę powietrzną trafił do wodnej kąpieli zestalającej, o temperaturze ok. 20 °C. Następnie włókna poprzez galety trafiły do wodnej kąpieli płuczającej, skąd po przejściu przez kolejne galety były odbierane na szpuli z prędkością 10 m/min. Następnie włókna zostały wyplukane w wodzie i wysuszone na powietrzu.

Otrzymane żółto-brązowe włókna o okrągłym przekroju charakteryzowały się gęstością  
185 liniową 0,627 tex, wytrzymałością na rozciąganie 28 cN/tex, wydłużeniem 5,4 %.