

UNIwersYTET ŁÓDZKI
WYDZIAŁ CHEMII
KATEDRA TECHNOLOGII I CHEMII MATERIAŁÓW



**UNIwersYTET
ŁÓDZKI**



**WYDZIAŁ
CHEMII**
Uniwersytet Łódzki

SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – ŁÓDZKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY
CENTRUM WŁÓKIENICTWA



Łukasiewicz
Łódzki
Instytut
Technologiczny

ROZPRAWA DOKTORSKA

MGR ALICJA NEJMAN

FUNKCJONALIZACJA ARAMIDOWYCH MATERIAŁÓW WŁÓKIENNICZYCH NANOSTRUKTURAMI SREBRA

PROMOTORZY: dr hab. inż. Małgorzata Cieślak
dr hab. Grzegorz Celichowski, prof. UŁ

ŁÓDŹ, 2022

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania promotorom
dr hab. inż. Małgorzacie Cieślak,
dr hab. Grzegorzowi Celichowskiemu,
za wszechstronną pomoc udzieloną w trakcie przygotowania pracy doktorskiej,
merytoryczne ukierunkowanie niniejszej rozprawy,
za cenne uwagi, okazaną wyrozumiałość
oraz życzliwą i miłą atmosferę.

Prof. dr hab. Jarosławowi Grobelnemu,
dziękuję za pomoc i umożliwienie realizacji badań.

Dziękuję również wszystkim
pracownikom oraz doktorantom
Katedry Technologii i Chemii Materiałów na Wydziale Chemii UŁ
oraz Centrum Włókiennictwa
w Sieci Badawczej Łukasiewicz- Łódzkim Instytucie Technologicznym
za okazaną pomoc oraz życzliwość, która spotykała mnie na każdym kroku.

Dedykacja

Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję mojej Rodzinie,

Rodzicom Jadwidze i Stanisławowi,

bez których nie byłabym tym kim jestem dzisiaj.

Dziękuję za wsparcie na całej drodze mojej edukacji,

za trud i poświęcenie włożone w moje wychowanie,

za oparcie w ciężkich chwilach i niesłabnącą motywację,

za miłość i pokazywanie świata.

Mężowi Sebastianowi oraz Dzieciom Laurce i Bruniowi,

za miłość i radość,

za ogromną cierpliwość i wyrozumiałość,

słowa otuchy i wsparcie w codziennych obowiązkach,

w chwili zwątpienia, za słowa mojej córki: „ Mamo, Ty zawsze dasz radę... ”,

które na zawsze pozostaną w moim sercu i są motywacją do dalszej pracy,

pokonywania trudności i realizacji kolejnych wyzwań.

SPIS TREŚCI

	WSTĘP.....	11
	CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	13
1.	Aramidy.....	13
1.1.	Otrzymywanie aramidów.....	14
1.2.	Struktura i właściwości aramidów.....	15
2.	Wybrane metody przygotowania powierzchni aramidowych materiałów włókienniczych do funkcjonalizacji.....	17
2.1.	Obróbka w plazmie.....	18
2.1.1.	Czym jest plazma?	18
2.1.2.	Rodzaje plazmy.....	19
2.1.2.1.	Plazma pod ciśnieniem atmosferycznym.....	20
2.1.2.2.	Plazma niskociśnieniowa.....	21
2.1.3.	Obróbka w plazmie materiałów włókienniczych.....	22
2.1.4.	Wpływ plazmy na właściwości aramidowych materiałów włókienniczych.....	23
2.2.	Oksydacyjna polimeryzacja dopaminy.....	24
2.2.1.	Modyfikacja materiałów włókienniczych za pomocą polidopaminy.....	27
3.	Nanodruły srebra (AgNWs).....	33
3.1.	Metody syntezy AgNWs.....	33
3.2.	Właściwości i zastosowanie AgNWs.....	35
3.3.	AgNWs we włókiennictwie.....	37
4.	Silany.....	43
4.1.	3-aminopropylotrietoksylan (APTES) - budowa, właściwości i zastosowanie.....	44
4.2.	Dietoksydimetylosilan (DEDMS)- budowa, właściwości i zastosowanie.....	47
4.3.	Mechanizm interakcji alkoksylanów z powierzchnią materiałów włókienniczych.....	48
	CEL, TEZA I ZAKRES PRACY.....	53
	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	54
1.	Materiały i metody.....	54
1.1.	Materiały.....	54
1.2.	Aparatura wykorzystywana do przygotowania powierzchni aramidowych materiałów włókienniczych do ich modyfikacji.....	58
1.3.	Metody stosowane do charakterystyki i oceny efektów modyfikacji aramidowych materiałów włókienniczych.....	58
1.3.1.	Analiza mikroskopowa.....	58
1.3.2.	Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA).....	59
1.3.3.	Analiza spektroskopowa.....	59
1.3.4.	Analiza goniometryczna.....	60
1.3.5.	Analiza termiczna.....	60

1.4.	Metody stosowane do oceny właściwości aramidowych materiałów włókienniczych.....	61
1.4.1.	Metody badania właściwości antybakteryjnych.....	61
1.4.2.	Metody badania właściwości elektrycznych.....	62
1.4.3.	Metody badania właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	62
1.5.	Badanie wpływu prania na trwałość efektów modyfikacji aramidowych materiałów włókienniczych.....	63
1.6.	Naświetlanie promieniowaniem UV.....	64
2.	Przędze.....	65
2.1.	Przygotowanie przędz aramidowych do modyfikacji i ich charakterystyka.....	65
2.1.1.	Analiza SEM/EDS.....	65
2.1.2.	Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni.....	75
2.1.3.	Analiza FTIR.....	79
2.1.4.	Badania właściwości termicznych.....	83
2.1.4.1.	Analiza DSC.....	83
2.1.4.2.	Analiza TG/DTG.....	85
2.1.5.	Badanie właściwości mechanicznych.....	88
2.1.6.	Podsumowanie wyników badań przygotowania przędz aramidowych do modyfikacji.....	90
2.2.	Funkcjonalizacja przędz za pomocą AgNWs i ich charakterystyka.....	92
2.2.1.	Modyfikacja przędz za pomocą AgNWs.....	92
2.2.2.	Ocena efektów modyfikacji przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	92
2.2.2.1.	Analiza SEM/EDS.....	92
2.2.2.2.	Analiza FTIR.....	96
2.2.2.3.	Analiza spektroskopowa Ramana.....	97
2.2.2.4.	Badanie właściwości termicznych.....	100
2.2.2.4.1	Analiza DSC.....	100
2.2.2.4.2	Analiza TG/DTG.....	102
2.2.2.5.	Badanie właściwości elektrycznych.....	106
2.2.2.6.	Badanie właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	108
2.2.2.7.	Badanie właściwości antybakteryjnych.....	110
2.2.3.	Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji przędz za pomocą AgNWs.....	111
3.	Tkaniny.....	113
3.1.	Przygotowanie tkanin aramidowych do modyfikacji i ich charakterystyka	113
3.1.1.	Analiza SEM/EDS.....	113
3.1.2.	Analiza FTIR.....	114
3.1.3.	Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni.....	116
3.1.4.	Podsumowanie wyników badań przygotowania tkanin do modyfikacji.....	120

3.2.	Funkcjonalizacja tkanin za pomocą AgNWs i ich charakterystyka.....	121
3.2.1.	Modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs.....	121
3.2.2.	Ocena efektów modyfikacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs.....	122
3.2.2.1.	Analiza SEM/EDS.....	122
3.2.2.2.	Analiza ASA.....	124
3.2.2.3.	Analiza FTIR.....	125
3.2.2.4.	Analiza spektroskopowa Ramana.....	125
3.2.2.5.	Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni.....	127
3.2.2.6.	Badanie właściwości termicznych.....	129
3.2.2.6.1.	Analiza DSC.....	129
3.2.2.6.2.	Analiza TG/DTG.....	132
3.2.2.6.3.	Termografia w podczerwieni.....	135
3.2.2.7.	Badanie właściwości antybakteryjnych.....	136
3.2.2.8.	Badania SEM po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	137
3.2.3.	Ocena właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	138
3.2.3.1.	Badanie wytrzymałości właściwej.....	138
3.2.3.2.	Badanie odporności na ścieranie.....	139
3.2.4.	Ocena właściwości elektrycznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie....	142
3.2.5.	Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs.....	144
3.3.	Funkcjonalizacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs oraz polisiloksanu i ich charakterystyka.....	148
3.3.1.	Modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i polisiloksanu	148
3.3.2.	Ocena efektów modyfikacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i PAPDMS.....	150
3.3.2.1.	Analiza SEM/EDS.....	150
3.3.2.2.	Analiza ASA.....	152
3.3.2.3.	Analiza UV-Vis.....	153
3.3.2.4.	Analiza FTIR.....	154
3.3.2.5.	Analiza spektroskopowa Ramana.....	155
3.3.2.6.	Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni.....	156
3.3.2.7.	Badanie właściwości termicznych.....	160
3.3.2.7.1.	Analiza DSC.....	160
3.3.2.7.2.	Analiza TG/DTG.....	163
3.3.2.7.3.	Termografia w podczerwieni.....	166
3.3.2.8.	Badanie właściwości antybakteryjnych.....	168
3.3.2.9.	Badania SEM po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	169
3.3.3.	Ocena właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV.....	170
3.3.3.1.	Badanie wytrzymałości właściwej.....	170
3.3.3.2.	Badanie odporności na ścieranie.....	172

3.3.4.	Ocena właściwości elektrycznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV oraz przed oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie.....	176
3.3.5.	Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i polisiloksanu.....	179
3.4.	Ocena wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs oraz AgNWs i PAPDMS.....	182
3.4.1.	Tkaniny modyfikowane AgNWs.....	182
3.4.2.	Podsumowanie wyników badań wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs.....	185
3.4.3.	Tkaniny modyfikowane AgNWs i PAPDMS.....	186
3.4.4.	Podsumowanie wyników badań wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs i PAPDMS.....	191
4.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ.....	192
5.	WNIOSKI KOŃCOWE.....	203
	STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	206
	INDEKS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ.....	209
	LITERATURA.....	212
	OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE.....	224

WSTĘP

Inżynieria materiałów włókienniczych obejmuje kilka obszarów, w tym: strukturę i właściwości polimerów włókienniczych, sposoby wytwarzania włókien, tworzenie struktur włóknistych, procesy wykańczalnicze, modyfikację powierzchni, funkcjonalizację, badanie właściwości podstawowych i specjalnych. Modyfikacja powierzchni materiałów włókienniczych ma ogromne znaczenie, szczególnie ze względu na opracowywanie zaawansowanych materiałów funkcjonalnych.

Właściwości powierzchni materiałów włókienniczych, takie jak morfologia, topografia, zwilżalność czy reaktywność, odgrywają kluczową rolę w ich modyfikacji i sposobie funkcjonalizacji. Wprowadzenie reaktywnych grup funkcyjnych na powierzchni materiałów włókienniczych umożliwia ich ukierunkowaną funkcjonalizację. Zmiana składu chemicznego i charakterystyki fizycznej zmienia energię powierzchniową materiału i jego interakcję międzyfazową z innymi mediami (Biro i wsp. 1993; Qiu i wsp. 2018, John i Anandjiwala 2009). Metody wstępnej obróbki powierzchni obejmują m. in. powlekanie, galwanizację, hydrolizę, napromieniowanie wiązką elektronów, polimeryzację czy obróbkę w plazmie. Ta ostatnia powoduje oczyszczenie powierzchni materiałów i modyfikację energii powierzchniowej. Aktywne formy plazmy reagują z monowarstwami na powierzchni materiałów i zmieniają jej właściwości czasowo lub na stałe. Zaletami obróbki plazmowej jest przyjazność dla środowiska i oszczędność energii. Ponieważ adhezja zależy od stanu fizyko-chemicznego powierzchni, procesy obróbki plazmą mogą skutecznie modyfikować warstwę wierzchnią materiału bez wpływu na jego właściwości objętościowe. Modyfikacja powierzchni materiałów włókienniczych plazmą wpływa m. in. na poprawę zwilżalności i adhezji (Biro i wsp. 1993; Jia i wsp. 2011a, John i Anandjiwala 2009). Plazmę można również stosować jako prekursor innych sposobów modyfikacji powierzchni. Jednym z przykładów jest obróbka plazmowa, po której następuje polimeryzacja, np. oksydacyjna polimeryzacja dopaminy. Na powierzchni obojętnych chemicznie włókien tworzą się grupy funkcyjne, np. aminowe, katecholowe, hydroksylowe, co również wpływa na poprawę adhezji. Tak przygotowana powierzchnia jest gotowa dalszej modyfikacji, która może chronić ją na przykład przed korozją chemiczną, zanieczyszczeniem biologicznym, uszkodzeniami mechanicznymi czy degradacją termiczną, przedłużając w ten sposób żywotność materiałów.

Zastosowanie nanotechnologii w modyfikacji powierzchni materiałów włókienniczych cieszy się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem. Nanotechnologia umożliwia nadanie nowych właściwości materiałom włókienniczym, bez pograszania ich podstawowych cech, poprzez aplikację nanostruktur na powierzchni materiału włókienniczego (Giesz i wsp. 2017) metodą napawania, drukowania, powlekania, natryskiwania czy napyłania. Innym sposobem otrzymywania nanomodyfikowanych materiałów włókienniczych jest formowanie nanostruktur bezpośrednio na ich powierzchni (Wang i wsp. 2012b). Nanostruktury, w zależności od ich właściwości, umożliwiają wytworzenie funkcjonalnych materiałów włókienniczych, takich jak: antybakteryjne, przewodzące, fotokatalityczne, samoczyszczące, odbijające promieniowanie podczerwone, trudnozapalne, hydrofobowe, odporne na promieniowanie UV, itp. (Shahid-ul-Islam i wsp. 2017).

W niniejszej pracy doktorskiej zajmowałam się modyfikacją meta- i para-aramidowych materiałów włókienniczych za pomocą nanostruktur srebra i polisiloksanu, w celu otrzymania wielofunkcyjnych wyrobów o właściwościach antybakteryjnych, przewodzących, hydrofobowych, odbijających promieniowanie podczerwone, odpornych termicznie i odpornych na promieniowaniem UV.

Badania wykonane w niniejszej pracy doktorskiej realizowane były w ramach projektu NCN „Struktury włókniste z hybrydową powłoką metaliczno-ceramiczną” 2018/29/B/ST8/02016, na aparaturze zakupionej w Projekcie Kluczowym - POIG.01.03.01-00-004/08 Funkcjonalne nano- i mikro materiały tekstylne - NANOMITEX i WND-RPLD. 03.01.00-001/09.

Badania są zgodne z kierunkami działalności Sieci Badawczej ŁUKASIEWICZ na rok 2022: lotnictwo, w tym: wielofunkcyjne warstwy oraz nanowarstwy ochronne, i przeciwwzrostowe, zaawansowane materiały i nanotechnologie dla celów lotnictwa i technologii kosmicznych, materiały, nanomateriały i kompozyty funkcjonalne o zaawansowanych właściwościach fizykochemicznych i użytkowych.

Wpisują się w Krajowe Inteligentne Specjalizacje, KIS 8. „Wielofunkcyjne materiały i kompozyty o zaawansowanych właściwościach, w tym nanoproceny i nanoproducty”, KIS 9. „Elektronika i fotonika”.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. ARAMIDY

Włókna aramidowe były pierwszymi włóknami organicznymi stosowanymi jako wzmocnienie w zaawansowanych kompozytach o wysokim module rozciągania i wytrzymałości. Mają znacznie lepsze właściwości mechaniczne niż włókna stalowe i szklane o takiej samej masie. Włókna aramidowe są z natury żaroodporne i ognioodporne. Zgodnie z definicją amerykańskiej Federalnej Komisji Handlu, termin „aramid” oznacza włókna typu aromatycznego poliamidu, w których co najmniej 85% wiązań amidowych (-CO-NH-) jest przyłączonych bezpośrednio do dwóch pierścieni aromatycznych. Konfiguracja tych wiązań jako para- lub meta- jest często stosowana do klasyfikacji polimeru (Ertekin 2017).

Po raz pierwszy włókna aramidowe zostały wprowadzone do zastosowań komercyjnych na początku lat 60-tych XX wieku. W 1967 roku amerykańska firma DuPont wprowadziła pierwsze komercyjne włókno meta-aramidowe (poli(fenyleno-1,3-diamid)) pod nazwą handlową Nomex®. Jest to włókno, które przerabia się podobnie jak tradycyjne włókna o przeznaczeniu odzieżowym, ale charakteryzuje się wybitną wytrzymałością i odpornością na wysokie temperatury, ponieważ nie topi się i nie zapala. Jest szeroko stosowane w produkcji odzieży ochronnej, filtracji powietrza, izolacji termicznej i elektrycznej oraz jako zamiennik azbestu. Obecnie meta-aramid jest produkowany w Holandii i Japonii przez firmę Teijin pod nazwą handlową Conex®, w Korei przez Toray pod nazwą handlową Arawin®, w Chinach przez Yantai Tayho pod nazwą handlową New Star®, przez SRO Group (Chiny) pod nazwą handlową X-Fiber® oraz we Francji przez firmę Kermel pod nazwą handlową Kermel® (Mather i Wardman 2011; Ertekin 2017).

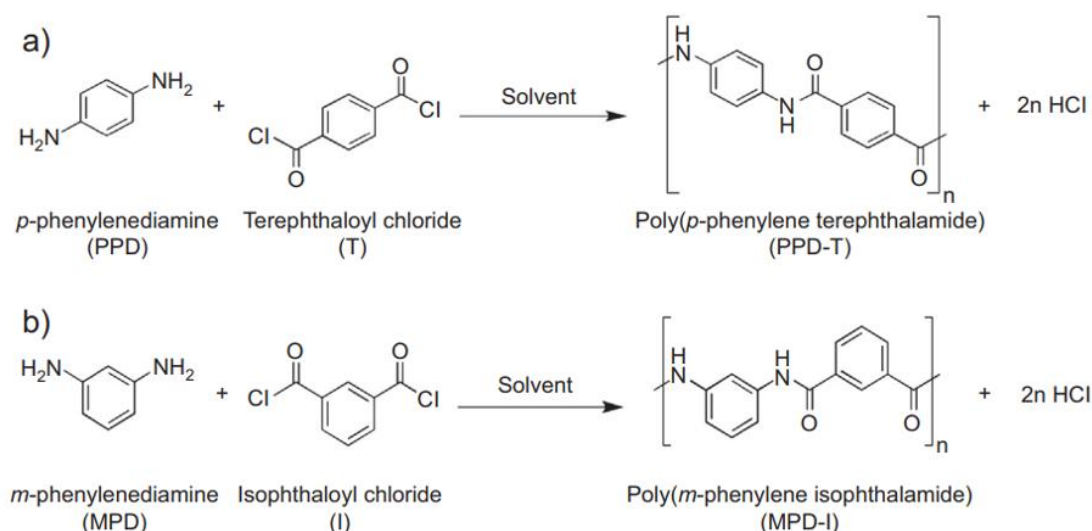
W 1965 roku Stephanie Kwolek, amerykańska chemiczka polskiego pochodzenia, wraz ze swoim zespołem opracowała włókno syntetyczne o wyjątkowej wytrzymałości i sztywności, które po długim procesie badawczym firma DuPont wprowadziła w 1973 roku jako pierwsze włókno para-aramidowe (poli(fenyleno-1,4-diamid)) o nazwie Kevlar®. Kevlar® jest stosowany w kamizelkach kuloodpornych, w łodziach, samolotach, do produkcji lin i kabli i wielu innych. Włókno o podobnej strukturze chemicznej zostało wprowadzone na rynek przez firmę Akzo w 1978 roku pod nazwą

Twaron®. Ze względu na wcześniejsze patenty, w latach 80-tych, Akzo i DuPont weszły w dotychczasowy patentów. Twaron® jest obecnie własnością firmy Teijin (Mather i Wardman 2011; Ertekin 2017; źródło internetowe 1).

1.1. Otrzymywanie aramidów

Meta-aramid wytwarzany jest w wyniku reakcji 1,3-diaminobenzenu (m-fenylenodiaminy) z chlorkiem izoftaloilu w niskiej temperaturze (Rys. 1a). Dwa komonomery reagują ze sobą w tetrahydrofuranie i powstaje zawiesina oligomeru. Zawiesina w obecności węgla sodu tworzy polimer, który następnie rozpuszcza się w gorącym N-metylopirolidynie. Włókna przędzone są z roztworu na mokro lub sucho, a N-metylopirolidon ekstrahowany jest dichlorometanem. Po przemyciu, włókna są rozciągane we wrzącej wodzie do współczynnika rozciągania około 3 i suszone, a następnie dalej rozciągane do współczynnika rozciągania około 1,4 (Mather i Wardman 2011).

Para-aramid powstaje w wyniku kondensacji 1,4-diaminobenzenu i chlorku tereftaloilu (Rys. 1b). Rozpuszczalnikiem stosowanym w procesie jest mieszanina heksametylofosforamidu (HMPA) i N-metylopirolidonu. Utworzony para-aramid jest przemycany i suszony, a następnie dodawany do stężonego kwasu siarkowego w celu uzyskania 20% roztworu przed wytłaczaniem w temperaturze 80°C. Roztwór jest w stanie ciekłokrystalicznym, dzięki czemu wytłaczanie włókien jest znacznie ułatwione. Włókna para-aramidowe przędzone są z roztworu na sucho. Przędzenie prowadzone jest na mokro z suchym strumieniem. Roztwór po wyjściu z otworów dyszy przędzalniczej przechodzi przez szczelinę powietrzną 0,5–1,0 cm do kąpieli koagulacyjnej o temperaturze 0–5°C. Podczas przechodzenia przez szczelinę powietrzną wstępnie uformowane włókna znajdują się w stanie ciekłokrystalicznym. Wstępne rozciąganie, powoduje bardzo dużą orientację łańcuchów para-aramidu wzdłuż osi włókna. Zimna woda w kąpieli koagulacyjnej usuwa kwas siarkowy z włókien, które są następnie płukane w oddzielnej kąpieli z dodatkiem wodorotlenku sodu w celu zobojętnienia kwasu siarkowego. Produktem neutralizacji jest siarczan sodu. Obróbka cieplna naprężonych włókien w temperaturze ok. 550°C nadaje końcową orientację łańcuchów polimerowych (Mather i Wardman 2011).



Rys. 1. Reakcje otrzymywania a) meta- i b) para-aramidu (Jassal i Ghosh 2002)

1.2. Struktura i właściwości aramidów

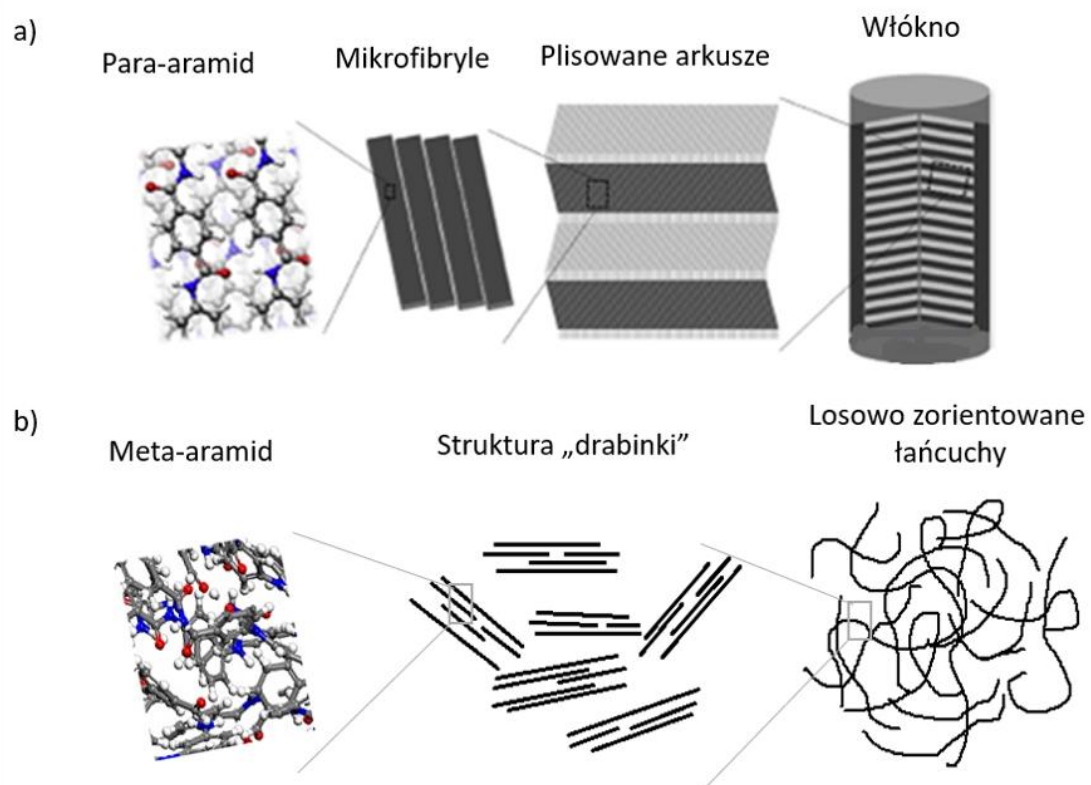
Oba izomery aramidów różnią się budową i właściwościami. Różnice pomiędzy para-aramidem (Rys. 1a) i meta-aramidem (Rys. 1b) wynikają z konfiguracji łańcucha molekularnego i miejsca podstawienia pierścienia aromatycznego.

Para-aramid składa się z długich sztywnych łańcuchów molekularnych. Wynika to z silnych wiązań międzycząsteczkowych pomiędzy pierścieniami grup fenyłowych w pozycji para. Obecność grup amidowych, w regularnych odstępach, wzdłuż liniowego szkieletu makrocząsteczkowego, zapewnia wiązania wodorowe w kierunku bocznym pomiędzy sąsiednimi łańcuchami (Afshari i wsp. 2008). Łańcuchy przybierają kształt „mikrofibrili”, które nakładają się na siebie tworząc „plisowane arkusze”, a następnie zwijają się, tworząc włókno (Rys. 2a) (Mather i Wardman 2011; Roenbeck i wsp. 2017). Ta hierarchiczna struktura powoduje, że para-aramid charakteryzuje się większym stopniem krystaliczności niż większość polimerów. Uporządkowanie łańcuchów polimerowych we włóknach para-aramidowych zapewnia większą sztywność strukturalną oraz wyższą temperaturę degradacji termicznej niż dla innych polimerów. Proces degradacji termicznej para-aramidu rozpoczyna się w 550°C (Bourbigot 2001; Mather i Wardman 2011). Struktura jest anizotropowa i daje większą wytrzymałość oraz moduł sprężystości w kierunku wzdłużnym włókien niż w kierunku poprzecznym (Jassal i Ghosh 2002). Słabe wiązania wodorowe w kierunku poprzecznym skutkują niską wytrzymałością na ściskanie i ścieranie.

W meta-aramidzie grupa aminowa znajduje się w pierścieniu fenyłowym w orientacji meta. Ta różnica w strukturze molekularnej zmienia kąty wiązań fenył-azot oraz fenył-węgiel i skutkuje odmienną strukturą łańcuchów. Nie tworzą one arkuszy, a strukturę „drabinki” losowo zorientowanych łańcuchów polimerowych (Rys. 2b), co skutkuje niższą krystalicznością meta-aramidu (Raja i wsp. 2015). Konfiguracja łańcuchowa meta-aramidu zapewnia mniejszą sztywność strukturalną włókien oraz doskonałą stabilność termiczną. Meta-aramidy mają właściwości samogasnące po usunięciu z płomienia. Pod wpływem płomienia tkanina meta-aramidowa twardnieje, zaczyna się topić i zwęlać, tworząc w ten sposób powłokę ochronną. Istotną cechą jest również niska emisja dymu podczas spalania. Włókna meta-aramidowe mają umiarkowaną wytrzymałość na rozciąganie i niski moduł sprężystości, ale doskonałą odporność na wysokie temperatury; degradacja termiczna rozpoczyna się w 375°C (Włodarski 1977; Mather i Wardman 2011; Ertekin 2017).

Włókna aramidowe charakteryzują się niską przewodnością cieplną, co skutkuje wysoką izolacyjnością cieplną i ujemnym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Pozwala to na konstruowanie hybrydowych elementów kompozytowych, które nie zmieniają swoich wymiarów pod wpływem nagrzewania. Są odporne chemicznie dla większości cieczy organicznych. Jednak mocne kwasy, zasady i podchloryn mogą powodować degradację w podwyższonych temperaturach (Mather i Wardman 2011).

Włókna meta- i para-aramidowe ulegają degradacji w wyniku długotrwałej ekspozycji na promieniowanie UV, co może stanowić poważny problem aplikacyjny. Pochłaniają one światło UV w zakresie od 300 do 400 nm. Niska odporność na promieniowanie prowadzi do zerwania wiązań między włóknami, a tym samym do pogorszenia właściwości mechanicznych (Chen i wsp. 2011, Wang i wsp. 2016, Wang i wsp. 2012a, Xi i wsp. 2008, Zhang i wsp. 2014).



Rys. 2. Struktura a) para- (Roenbeck i wsp. 2017) i b) meta-aramidu (grafika własna w oparciu o Mather i Wardman 2011; Tang i wsp. 2018)

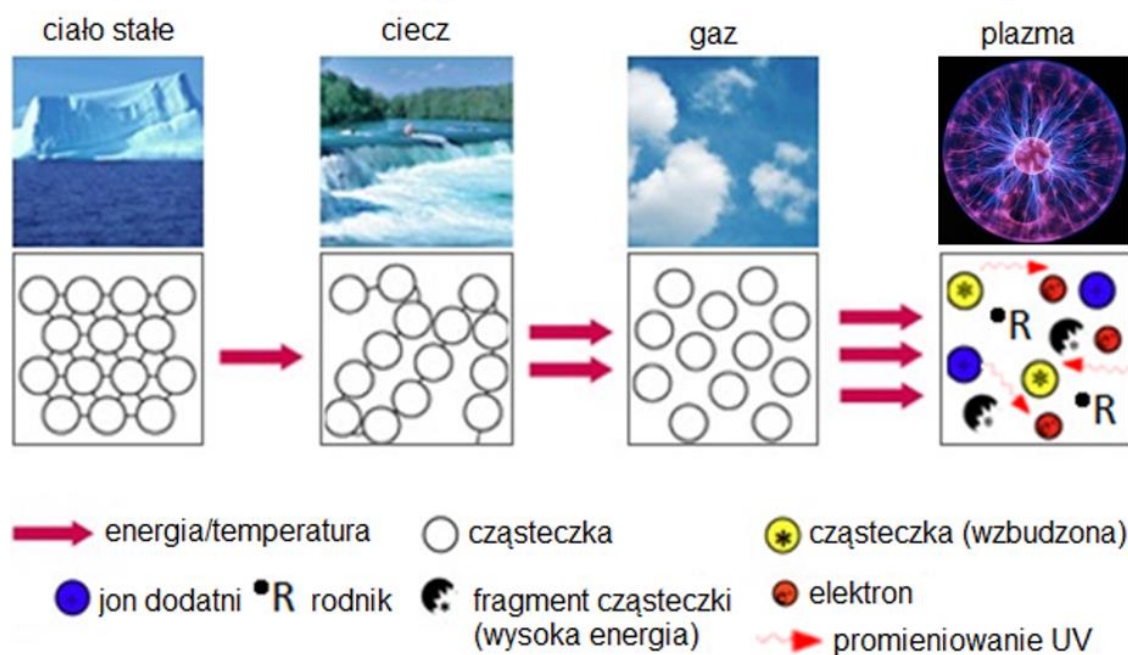
2. WYBRANE METODY PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI ARAMIDOWYCH MATERIAŁÓW WŁÓKIENNICZYCH DO FUNKCJONALIZACJI

Możliwość modyfikowania powierzchni włókien aramidowych w sposób kontrolowany, bez pogarszania ich podstawowych właściwości od dawna interesuje badaczy. Problemem badawczym jest jednak niska adhezja między włóknami aramidowymi a modyfikatorem, wynikająca z ich stosunkowo gładkiej i chemicznie obojętnej powierzchni. W ostatnich latach pojawiło się jednak wiele doniesień dotyczących metod poprawy adhezji w celu dalszej modyfikacji.

2.1. Obróbka w plazmie

2.1.1. Czym jest plazma?

Plazma nazywana jest czwartym stanem skupienia materii (Jelil 2015). Jest to związane z jej odmiennymi właściwościami w porównaniu z fazą gazową, ciekłą i stałą. Zmiana właściwości fizycznych gazu, m. in. pojawienie się przewodnictwa elektrycznego i utrata właściwości izolacyjnych, stanowi granicę, która oddziela fazę gazową od plazmy. Plazma wytwarzana jest w temperaturze, w której średnia energia kinetyczna cząstek przekracza wartość potencjału jonizacyjnego. Elektrony częściowo lub całkowicie odrywają się od atomów i poruszają się niezależnie od powstałych jonów dodatnich, a wypadkowy ładunek jonów dodatnich i elektronów jest równy zero. Dlatego też plazmą można nazwać zjonizowany gaz, stanowiący kwasi-neutralną mieszaninę swobodnych i losowo poruszających się jonów dodatnich i elektronów (Stryczewska 2009; Chabert 2011) (Rys. 3). Plazma występuje w bardzo szerokim zakresie energii cząstek od 0,2 eV do 2 MeV.



Rys. 3. Schemat przejść w kolejne stany skupienia i powstawania plazmy (grafika własna na podstawie źródła internetowego 3, 4)

2.1.2. Rodzaje plazmy

Plazmę można podzielić na plazmę gorącą/termiczną i plazmę zimną/nietermiczną (Haertel i wsp. 2014; Jelil 2015). Do modyfikacji powierzchni materiałów polimerowych i włókienniczych stosuje się plazmę niskotemperaturową (Chan i wsp. 1996; Jelil 2015). Można ją wygenerować przez przyłożenie napięcia do dwóch elektrod, pomiędzy którymi przepływa gaz roboczy lub przez wzbudzenie prądu rezonansowego o częstotliwości radiowej (RF- Radio-Frequency) w cewce. Proces można przeprowadzić w zamkniętym naczyniu pod zmniejszonym ciśnieniem lub pod ciśnieniem atmosferycznym. Plazma niskotemperaturowa zawiera wiele reaktywnych form, takich jak elektrony, jony i wolne rodniki, które poruszają się szybko w zakresie krótkofalowego ultrafioletu. Mogą one inicjować reakcje fizyczne i chemiczne na powierzchni materiału (Chan i wsp. 1996). Powstałe zmiany zachodzą na głębokości do kilku nanometrów, tzn. że plazma wpływa tylko na najbardziej zewnętrzną cienką warstwę materiału. Obróbka plazmą niskotemperaturową może nadawać powierzchni włókien wiele pożądanych cech bez zmiany ich właściwości objętościowych (Herbert 2007). Wywołane zmiany zależą od kilku czynników, takich

jak: rodzaj użytego gazu, ciśnienie, częstotliwość, moc, czas obróbki, a także rodzaj materiału.

Potencjał plazmy niskotemperaturowej w procesach obróbki wstępnej i uszlachetnianiu materiałów włókienniczych doprowadził do powstania urządzeń umożliwiających obróbkę w warunkach atmosferycznych i pod niskim ciśnieniem (Herbert 2007).

2.1.2.1. Plazma pod ciśnieniem atmosferycznym

Systemy plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, wymagają wysokiego natężenia przepływu gazu wypełniającego w celu zapewnienia określonej atmosfery plazmy i przepływu reagentów do powierzchni. Istnieją cztery główne typy plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym, które mogą być stosowane do obróbki powierzchni materiałów włókienniczych: wyładowania koronowe, wyładowania barierowe dielektryczne (DBD), wyładowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD) i strumień plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym (APPJ) (Herbert 2007).

Obróbka za pomocą wyładowań koronowych jest najstarszym i najczęściej stosowanym procesem plazmowym. Zasada ich działania polega na wytworzeniu plazmy pomiędzy dwiema elektrodami aktywatora. Odległość elektrody od powierzchni włókien wynosi 1-2 mm, a prędkość przesuwania materiału 2-4 m/s. Plazma jest generowana przez szybkie pole elektromagnetyczne o częstotliwości zwykle 10-40 kHz. Pole to powoduje drgania i rozpad cząstek i atomów gazów zawartych w przestrzeni międzyelektrodowej, w wyniku czego powstają atomy, jony, elektrony. Prowadzi to m.in. do powstawania ozonu (Brewis 2005; Żenkiewicz 2008). Włókniasty charakter strumienia plazmy skutkuje niejednorodną obróbką powierzchni i wiąże się z możliwością uszkodzenia materiału (Herbert 2007).

Wyładowania barierowe dielektryczne (DBD- Dielectric Barieer Discharge) występują między dwiema elektrodami, z których przynajmniej jedna jest pokryta dielektrykiem (Schütze i wsp. 1998; Xu 2001). Dielektryk ogranicza przepływ prądu do układu i rozprządza ładunek transportowany w wyładowaniu niemal równomiernie na całej powierzchni elektrody (Xu 2001). Wyładowania mają postać wielu małych włókien prądowych (mikrowyładowań). Główną zaletą DBD w porównaniu do wyładowań koronowych jest wyższa gęstość elektronów, prowadząca do lepszej jednorodności obróbki materiałów włókienniczych. Jednak mikrowyładowania nie są całkowicie

jednorodne i mają krótki czas trwania, przez co efekty obróbki mogą być nierównomierne (Herbert 2007).

Wyładowania jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD- Atmospheric Pressure Glow Discharge) są jednorodne, stosunkowo stabilne i najczęściej są generowane w atmosferze helu lub argonu, czasem azotu. APGD są generowane przez przyłożenie stosunkowo niskich (~ 200 V) napięć na przeciwległych symetrycznych elektrodach płaskich lub zakrzywionych, przy wysokich częstotliwościach radiowych 2–60 MHz. Elektrody nie są pokryte dielektrykiem, są nieosłonięte, co pozwala na sprzężenie z wyładowaniem znacznie wyższych gęstości mocy (do 500 W/cm^3) niż w przypadku wyładowań koronowych lub DBD. Główną zaletą wyładowań APGD w porównaniu do DBD jest to, że zapewniają one jednorodną plazmę, która jest niezbędna jednolitej obróbki powierzchni (Herbert 2007).

Strumień plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym (APPJ- Atmospheric-Pressure Plasma Jet) to najnowsze osiągnięcie w dziedzinie wyładowań jarzeniowych pod ciśnieniem atmosferycznym. Wyładowania APPJ generowane są pomiędzy dwoma koncentrycznymi elektrodami, przez które przepływa mieszanina helu, tlenu i innych gazów. Po przyłożeniu mocy o częstotliwości radiowej 13,56 MHz do elektrody wewnętrznej przy napięciu 100–250 V następuje zapłon wyładowania gazowego (Schütze i wsp. 1998). APPJ umożliwiają obróbkę plazmą tkaniny w trybie *in situ* (Herbert 2007). W przeciwieństwie do plazmy DBD, APPJ może generować jednorodne reaktywne gazy i może być stosowana do obróbki powierzchni dowolnie ukształtowanego przedmiotu. Plazma APPJ może być stosowana tylko po jednej stronie obrabianego materiału, skierowanej bezpośrednio do strumienia plazmy (Herbert 2007).

2.1.2.2. Plazma niskociśnieniowa

Źródła plazmy niskociśnieniowej pracują w próżni, zwykle między 0,01 a 10 mbar i charakteryzują się wysokim stężeniem reaktywnych form, doskonałą selektywnością chemiczną i dobrą jednorodnością na dużej powierzchni. Zaletą tych źródeł jest to, że można je w wysokim stopniu kontrolować i zapewniają powtarzalne wyniki (Jelil 2015). Dlatego też ten rodzaj plazmy został wykorzystany do obróbki aramidowych materiałów włókienniczych podczas realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

W niskociśnieniowych systemach plazmowych plazma jest generowana w komorze próżniowej, zawierającej odmierzoną lub dozowaną ilość gazu lub gazów prekursorowych. Gaz jest następnie pobudzany do zmiany stanu w plazmę. Jedną z metod pobudzenia jest przepuszczanie przez gaz prądu o częstotliwości radiowej RF. Ta energia RF tworzy odpowiednią plazmę gazową, która wchodzi w kontakt z powierzchniami materiału wewnątrz komory próżniowej. Można przeprowadzić kolejno dwa lub więcej etapów, takich jak czyszczenie powierzchni i powlekanie powierzchni lub czyszczenie, wytrawianie i aktywację, dzięki oprogramowaniu sterującemu systemem plazmowym (źródło internetowe 5).

Systemy plazmowe niskociśnieniowe są często obsługiwane w trybie wsadowym, który jest idealny do przetwarzania produkcyjnego, testowania produktów i badań (źródło internetowe 5).

2.1.3. Obróbka w plazmie materiałów włókienniczych

Materiały włókiennicze poddane obróbce plazmą podlegają dużym przemianom chemicznym i fizycznym, takim jak: zmiany chemiczne w warstwach powierzchniowych, zmiany struktury oraz zmiany właściwości fizycznych warstw powierzchniowych. Duża gęstość wolnych rodników, spowodowana dysocjacją cząsteczek w wyniku zderzeń elektronów i procesów fotochemicznych, powoduje rozerwanie wiązań chemicznych na powierzchni włókien i powstanie nowych grup chemicznych. Wpływa to na budowę chemiczną powierzchni i jej topografię. Powierzchnia właściwa włókien jest znacznie zwiększona. Obróbka plazmą na powierzchni włókien i polimerów powoduje tworzenie nowych grup funkcyjnych, takich jak -OH, -C=O, -COOH, które wpływają na zwilżalność tkanin i adhezję aplikowanych modyfikatorów.

Adhezja jest właściwością powierzchni. Wiele rodzajów mokrej, chemicznej obróbki powierzchni w przemyśle włókienniczym prowadzonej w celu zwiększenia adhezji, pochłaniaj znaczne ilości wody i chemikaliów, które często są toksyczne, i wytwarzają ogromne ilości ścieków, które wymagają kosztownych zabiegów oczyszczania (Jelil 2015). Ze względów środowiskowych i bezpieczeństwa są one niekorzystne. Obróbka w plazmie ma bardzo duży potencjał w przypadku materiałów włókienniczych. Generowane w plazmie cząstki energetyczne i fotony silnie oddziałują z powierzchnią włókien i polimerów. Zwykle obserwuje się cztery główne efekty,

z których każdy jest obecny różnym stopniu, co zależy od rodzaju materiału, zastosowanego gazu, konstrukcji reaktora i parametrów obróbki:

- czyszczenie powierzchni,
- ablacja lub wytrawianie,
- sieciowanie cząsteczek przypowierzchniowych,
- modyfikacja struktury chemicznej powierzchni.

Obróbka plazmą może być stosowana w celu poprawy siły wiązania modyfikatora z włóknem lub polimerem. Zmodyfikowana zwilżalność jest jednym z najbardziej widocznych wyników obróbki plazmą. W sposób ilościowy charakteryzuje się ją poprzez pomiar kątów zwilżania określonymi cieczami. Wytworzone na powierzchni materiału grupy polarne oraz wzrost chropowatości i nierównomierności powierzchni zwiększają swobodną energię powierzchniową (γ_s) włókien i zmniejszają kąt zwilżania (θ) (Shishoo 2007; Nejman i wsp. 2019, 2020).

2.1.4. Wpływ plazmy na właściwości aramidowych materiałów włókienniczych

Aramidy są jednym z przykładów materiałów włókienniczych, które ze względu na gładką powierzchnię oraz brak reaktywnych grup funkcyjnych, mogących utworzyć kowalencyjne lub niekowalencyjne wiązanie z modyfikatorem, stanowią bardzo trudny do modyfikacji materiał włókienniczy. Obróbka w plazmie aramidowych materiałów włókienniczych wpływa na właściwości chemiczne i fizyczne powierzchni włókien (Nejman i wsp. 2019, 2020)(Liu i wsp. 2006; Morent i wsp. 2008; Jia i wsp. 2011; Gu i wsp. 2012).

Badania nad wpływem obróbki plazmą pod ciśnieniem atmosferycznym na właściwości mechaniczne tkaniny para-aramidowej badali m. in. Chen i wsp. (Chen i wsp. 2008). Autorzy zaobserwowali, że obróbka plazmą 5-warstwowej tkaniny para-aramidowej 3D o grubości 6 mm, spowodowała wytrawienie powierzchni włókien. Włókna ze wszystkich warstw tkaniny poddanej obróbce wykazywały pewien stopień zwiększonej chropowatości powierzchni, w porównaniu do tkaniny referencyjnej. Chropowatość była najbardziej widoczna dla pierwszej warstwy. Wzrosła zwilżalność powierzchni. Kąt postępujący i cofający dla tkaniny referencyjnej wynosił odpowiednio 72,5 deg i 69,7 deg. Po obróbce w plazmie kąty zmniejszyły się dla pierwszej warstwy o 6 deg i 5,4 deg, a dla drugiej o 3,2 deg i 2,6 deg. Analiza XPS wykazała obniżenie

zawartość tlenu w pierwszej warstwie o 14,3%, podczas gdy zawartość azotu wzrosła o 220%. W przypadku włókien z pierwszej warstwy liczba grup funkcyjnych, takich jak -C-O, -C-N, -CO i -COOH wzrosła z 28% dla włókien referencyjnych do 50% po obróbce w plazmie. Włókna od drugiej do piątej warstwy wykazywały tendencję spadkową w zmianach chemicznych powierzchni, co wskazuje, że efekt obróbki plazmowej był słabszy dla włókien znajdujących się w warstwach wewnętrznych. Dla trzeciej warstwy właściwości włókien pozostały w zbliżone do próby referencyjnej. Ponadto testy trójpunktowego zginania wykazały, że wytrzymałość na zginanie tkaniny 3D po obróbce plazmowej wzrosła o 11%, a modułu sprężystości przy zginaniu o 12%.

Z kolei Jia i wsp. (Jia i wsp. 2011) badali wpływ plazmy na właściwości adhezyjne włókien para-aramidowych po 12 s obróbki, wyznaczone poprzez międzywarstwową wytrzymałość na ścinanie (ang. Interlaminar Shear Strength- ILSS). Do modyfikacji zastosowali barierowe wyładowania dielektryczne (DBD) w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym. Zaobserwowali, że zastosowanie plazmy DBD zwiększyło chropowatość powierzchni. Analiza XPS wykazała spadek zawartości węgla z 78,9% do 75,5% i wzrost zawartości tlenu z 14,0% do 17,6%, co związane było ze wzrostem zawartości grup funkcyjnych C-O, O=C oraz O=C-O. Wzrosła zwilżalność włókien. Postępujący kąt zwilżania wodą, swobodna energia powierzchniowa oraz składowa polarna niemodyfikowanych włókien wynosiły odpowiednio 64,3 deg, 50,6 mJ/m² oraz 11,5 mJ/m². Po obróbce w plazmie DBD, kąta zwilżania wodą zmniejszył się do 42,3 deg, swobodna energia powierzchniowa wzrosła do 62,6 mJ/m², a składowa polarna wzrosła do 24,4 mJ/m². Wartość ILSS dla niemodyfikowanego włókna aramidowego wzmocnionego tworzywem termoplastycznym wynosiła 46 MPa, a dla włókna po obróbce w plazmie wzmocnionego tworzywem termoplastycznym wzrosła do 58 MPa.

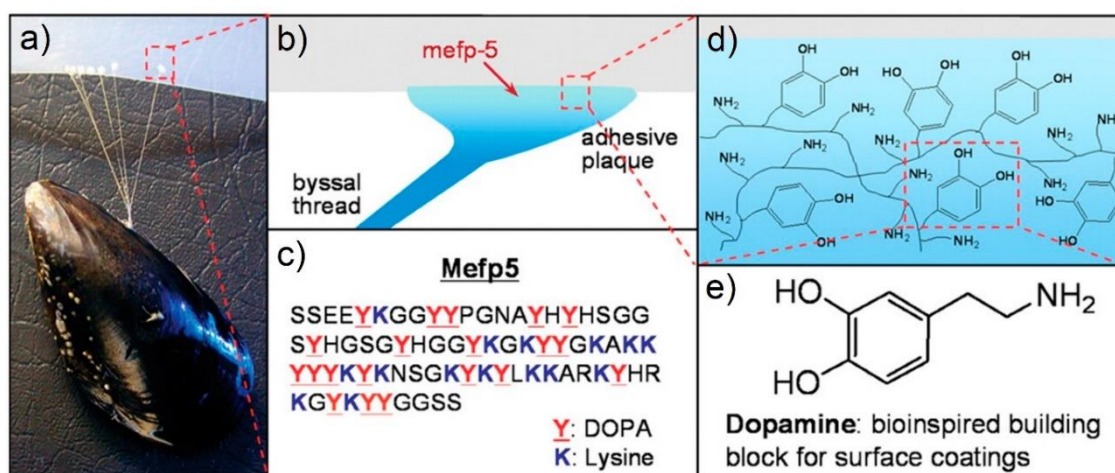
Gu i wsp. (Gu i wsp. 2012) badali wpływ czasu obróbki, mocy plazmy oraz przepływu gazu roboczego (argonu) na właściwości adhezyjne, określone poprzez międzyfazowej wytrzymałości na ścinanie (ang. Interfacial shear strength- IFSS), oraz zwilżalność włókien para-aramidowych. Po obróbce plazmą argonową DBD wzrosła chropowatość powierzchni i poprawiła się zwilżalność wodą. Kąt zwilżania referencyjnego włókna aramidowego wynosił 64,8 deg, a po obróbce plazmą argonową w dowolnych warunkach, kąt zwilżania zmniejszał się do najniższej wartości 48,5 deg dla warunków obróbki: 300 W, 60 s, 2 L/min. Największy wzrost IFSS o 28% autorzy zaobserwowali dla w/w warunków obróbki.

Xi i wsp. (Xi i wsp. 2008) badali wpływ plazmy powietrznej DBD pod ciśnieniem atmosferycznym na właściwości

powierzchniowe włókien meta-aramidowych. Po obróbce w plazmie wzrosła chropowatość powierzchni. Zwiększył się stosunek atomowy O/C z 15,99% do 27,15% poprzez trawienie i implantację grup zawierających tlen, takich jak C–O, C=O, -O–C=O, co spowodowało wzrost zwilżalności, której analiza opierała się na efekcie kapilarnym (Xue i wsp. 2006). W porównaniu z 10 cm nieplazmowanej powierzchni, długość zwilżania wzrosła co najmniej 4 cm po obróbce w plazmie DBD.

2.2. Oksydacyjna polimeryzacja dopaminy

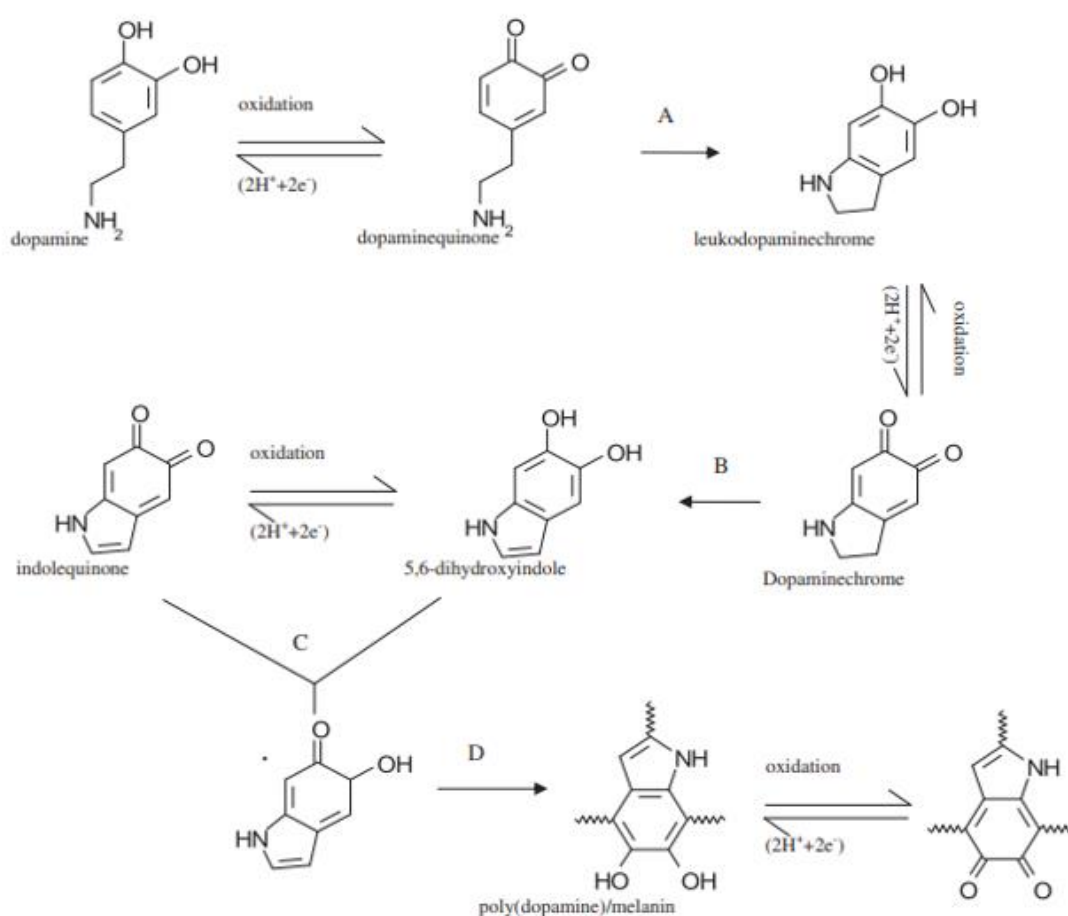
W celu zwiększenia efektywności aplikacji modyfikatora na powierzchni materiału włókienniczego stosuje się wstępną modyfikację za pomocą procesu oksydacyjnej polimeryzacji dopaminy.



Rys. 4. a) Zdjęcie małża przyczepionego do podłoża, b, c) schematyczne ilustracje lokalizacji międzyfazowej białka Mefp-5 i uproszczona reprezentacja molekularna charakterystycznych grup aminowych i katecholowych, d) Sekwencja aminokwasowa Mefp-5, e) Dopamina zawiera zarówno aminowe, jak i katecholowe grupy funkcyjne znajdujące się w Mefp-5 i została wykorzystana jako molekularny element budulcowy powłok polimerowych (Lee i wsp. 2007)

Unikalna właściwość dopaminy do tworzenia powłoki na różnych powierzchniach wzbudziła duże zainteresowanie badaczy (Lee i wsp. 2007; Dreyer i wsp. 2013). Od pierwszego doniesienia Lee i wsp. w 2007 roku (Lee i wsp. 2007) dotyczącego modyfikacji powierzchni powłoką przy użyciu dopaminy,

inspiracja małżami zapoczątkowała zaawansowany rozwój funkcjonalizacji powierzchni. Małże wydzielając białka adhezyjne, przyczepiają się do praktycznie wszystkich rodzajów powierzchni nieorganicznych i organicznych, w tym materiałów bardzo odpornych na adhezję, takich jak np. poli(tetrafluoroetylen) (PTFE) (Rys. 4a). Zdolność adhezyjna małży zależy od składu aminokwasów białek (Mefp-5), znajdujących się w pobliżu powierzchni styku powierzchni muszli z podłożem (Rys. 4b-e). Białka te bogate są w 3,4-dihydrokso-L-fenylalaninę (DOPA), bezpośredni prekursor w biosyntezie dopaminy (3,4-dihydroksofenetyloamina) oraz aminokwas lizynę. Dopamina tworzy silne oddziaływania kowalencyjne i niekowalencyjne z podłożem.



Rys. 5. Proces reakcji polimeryzacji dopaminy: (A) cyklizacja wewnątrzcząsteczkowa, (B) przegrupowanie, (C) reakcja odwrotnej dysmutacji, (D) polimeryzacja i tworzenie sieciowania (Yu i wsp. 2010a; Wang i wsp. 2013).

Dopamina, z funkcjonalnymi grupami katecholowymi i aminowymi, może spontanicznie polimeryzować do polidopaminy (PD) w warunkach tlenowych i słabo

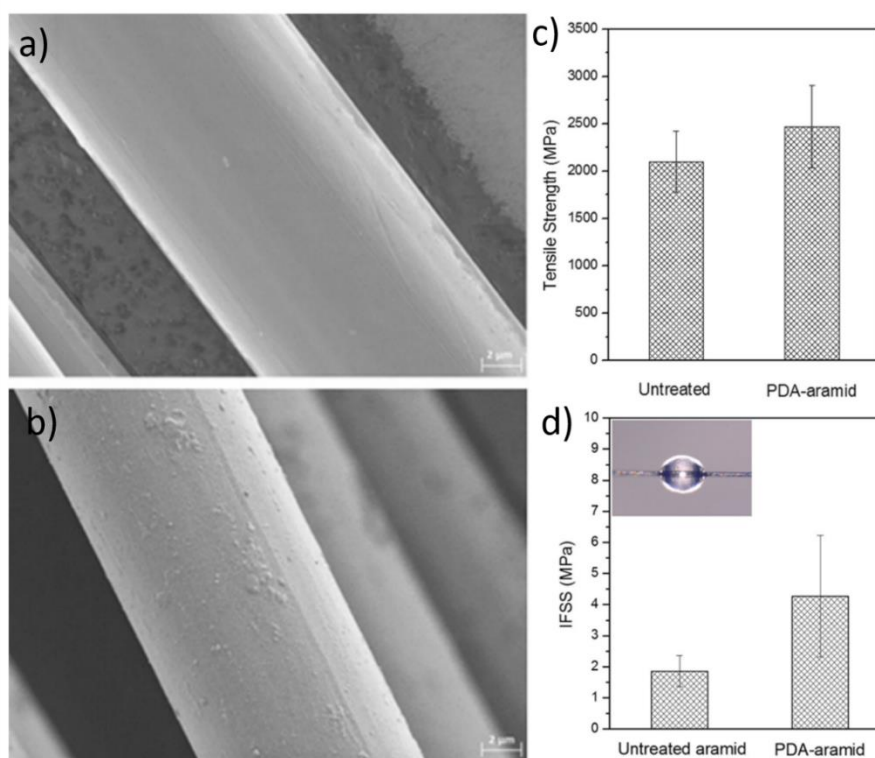
alkalicznych. Proces indukowanej samopolimeryzacji oksydacyjnej dopaminy umożliwia tworzenie grup funkcyjnych. Proces ten przebiega ze zmianą barwy roztworu dopaminy z bezbarwnej i przezroczystej, do różowej, gdy katechol zostaje utleniony do benzo chinonu, a następnie różowy roztwór zmienia się powoli w ciemnobrązowy, co wskazuje, że po polimeryzacji może nastąpić reakcja polegająca na tworzeniu melaniny. Obecny mechanizm samopolimeryzacji dopaminy nie jest wyjaśniony. Możliwy mechanizm samopolimeryzacji oksydacyjnej dopaminy przedstawiono na Rys. 5 (Yu i wsp. 2010a; Wang i wsp. 2013).

Polidopamina jest biopolimerem, który jako słynny „bio-klej” może praktycznie osadzać się na wszystkich rodzajach materiałów organicznych i nieorganicznych, w tym metali szlachetnych, tlenków, polimerów, półprzewodników oraz ceramiki (Lee i wsp. 2006, 2007) i tworzyć funkcjonalne powłoki na ich powierzchniach (Lee i wsp. 2007). Powłoki z PD są wszechstronne ze względu na ich liczne ugrupowania funkcjonalne, takie jak karboksylowe, aminowe i katecholowe oraz ich doskonałą biokompatybilność. Obecność grup funkcyjnych pozwala na dogodną funkcjonalizację poprzez wprowadzenie na powierzchnie materiału np. zsyntetyzowanych polimerów, nieorganicznych nanocząstek, białek, polisacharydów. Odbywa się to poprzez oddziaływania kowalencyjne, sprzęganie kowalencyjne i inicjowaną przez powierzchnię żywą polimeryzację rodnikową. Modyfikacja za pomocą polidopaminy ma na celu wzmocnienie wiązania między podłożem a modyfikatorem oraz poprawę właściwości fizycznych powstałych kompozytów (Lee i wsp. 2007; Yu i wsp. 2010a; Zeng i wsp. 2019). Aplikacja powłoki z polidopaminy zwiększa wydajność osadzania modyfikatorów, w tym np. nanocząstek srebra i poprawia trwałość powłoki (Wang i wsp. 2013; Liu i wsp. 2016; Gu i wsp. 2020). Zmodyfikowane powierzchniowo materiały wykazują ogromny potencjał w zastosowaniach biomedycznych, czujnikach, technologiach oczyszczania wody (Peng i wsp. 2012; Li i wsp. 2016; Cao i wsp. 2021).

2.2.1. Modyfikacja materiałów włókienniczych za pomocą polidopaminy

Polidopamina jest również wykorzystywana we włókiennictwie. Aplikacja powłoki z polidopaminy powoduje rozwinięcie powierzchni włókien oraz wprowadza polarne grupy funkcyjne, co wpływa na zwiększenie zwilżalności powierzchni, która w istotny sposób wpływa na efektywność modyfikacji. Czynniki te powodują wzrost adhezji pomiędzy powierzchnią materiału włókienniczego a modyfikatorem, co jest

bardzo istotne ze względu na duży potencjał aplikacyjny materiałów włókienniczych oraz potrzebę ich modyfikacji w celu nadania nowych właściwości bez pogarszania podstawowych cech.



Rys. 6. Obrazy SEM włókien aramidowych a) niemodyfikowanych, b) z polidopaminą; c) wytrzymałość na rozciąganie włókien niemodyfikowanych i z PD; d) wyniki międzyfazowej wytrzymałości na ścinanie pomiędzy włóknem aramidowym niemodyfikowanym i z PD a żywicą epoksydową (Zeng i wsp. 2019)

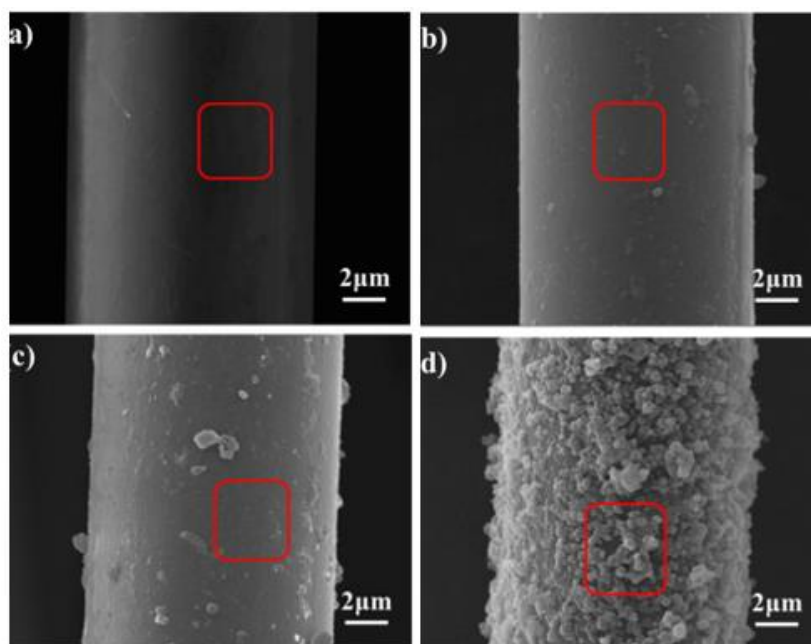
Wpływ modyfikacji materiałów włókienniczych za pomocą polidopaminy na poprawę adhezji pomiędzy powierzchnią włókien a modyfikatorem badali m.in. Zeng i wsp. (Zeng i wsp. 2019). Funkcjonalizowali oni włókna aramidowe za pomocą polidopaminy (PDA) (Rys. 6a, b) w celu poprawy adhezji między włóknem aramidowym a żywicą epoksydową. Wytrzymałość na rozciąganie pojedynczego niemodyfikowanego włókna aramidowego wynosiła 2099,2 MPa, a po aplikacji PD wzrosła do 2470,9 MPa (Rys. 10c). Przyczyną wzrostu mogło być wypełnienie skaz/wgłębień na powierzchni niemodyfikowanego włókna przez powłokę z polidopaminy (Rys. 6a, b). Autorzy badali również międzyfazową wytrzymałość na ścinanie (IFSS) pomiędzy włóknem aramidowym a żywicą epoksydową. Wartość IFSS dla kompozytu z włókien

aramidowych bez PD wynosiła 1,9 MPa, a z PDA wzrosła o 121% do 4,2 MPa (Rys. 6d). Wzrost można przypisać zwiększonej chropowatości powierzchni włókien spowodowanej aplikacją PD, która wprowadziła grupy chemiczne, mogące również zwiększyć reaktywność powierzchni i polarność, co skutecznie poprawia właściwości międzyfazowe kompozytów włókno aramidowe/żywica epoksydowa.

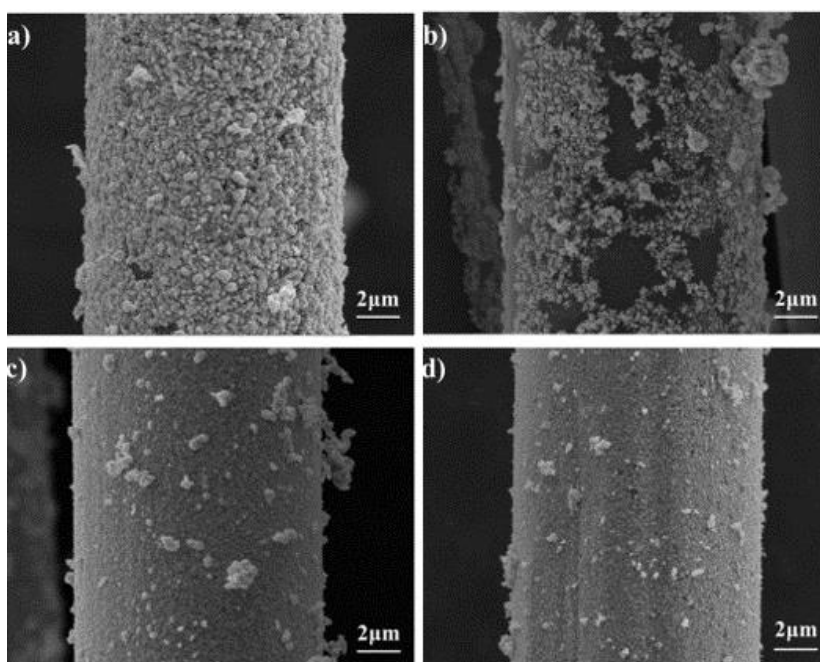
Istnieje wiele doniesień literaturowych potwierdzających, że modyfikacja za pomocą polidopaminy odgrywa ważną rolę w aplikacji nanocząstek srebra na włóknach. Fu i wsp. (Fu i wsp. 2014) badali wzrost efektywności aplikacji nanocząstek srebra metodą bezprądowego osadzania na powierzchni nanowłókien krzemionkowych po wstępnej modyfikacji polidopaminą. Wyniki pokazują, że modyfikowane włókna mają niską rezystywność elektryczną, która wynosi $0,58 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ przy stężeniu AgNO_3 3 g/L i maleje wraz ze wzrostem stężenia AgNO_3 5 g/L, do $0,05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ (wysoka przewodność). Na powierzchni modyfikowanych włókien zaobserwowano równomierną i ciągłą warstwę srebra. Wang i wsp. (Wang i wsp. 2012b) otrzymali wysoce przewodzące włókna z politereftalanu etylenowego (PET) modyfikowane za pomocą polidopaminy i bezprądowego osadzania srebra. Początkowy kąt zwilżania dla niemodyfikowanego włókna PET wodą wynosił około 106 deg. Jest to związane z hydrofobową strukturą grupy estrowej w łańcuchach PET. Po aplikacji warstwy polidopaminy wartość kąta zwilżania obniżyła się do około 58 deg, co można przypisać hydrofilowemu charakterowi grup katecholowych i aminowych w łańcuchach PD. Rezystywność modyfikowanych za pomocą PD i nanocząstek srebra (AgNPs) włókien PET wynosiła $0,4 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, dla stężenia dopaminy i AgNO_3 odpowiednio 2 g/L i 15 g/L. Dalszy wzrost stężenia AgNO_3 nie spowodował spadku rezystywności, co wskazywało na to, że AgNPs pokrywające powierzchnię są ze sobą połączone i tworzą ciągłą warstwę. Modyfikację włókien z politereftalanu etylenowego (PET) za pomocą polidopaminy i bezprądowego osadzania srebra wykonywali również Zou i wsp. (Zhou i wsp. 2019). Otrzymane włókna wykazywały aktywność antybakteryjną wobec bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* wynoszącą odpowiednio 100% i 99,99%. Po 5 praniach aktywność obniżyła się nieznacznie do około 97% dla obu szczepów bakterii. Rezystancja elektryczna wynosiła $0,76 \Omega$ i wzrosła do $1,78 \Omega$ po 5 praniach, co wskazywało na stabilność powłoki z AgNPs. Liao i wsp. (Liao i wsp. 2009, 2010) przeprowadzili srebrzenie bezprądowe na powierzchni włókien poliimidowych modyfikowanych polidopaminą. Pokryte srebrem włókno wykazywało dobrą aktywność antybakteryjną wynoszącą 99,4% i wysoką przewodność- opór elektryczny wynosił

1,5 Ω . Liu i wsp. (Liu i wsp. 2016) funkcjoanlizowali tkaninę bawełnianą za pomocą polidopaminy i srebrzenia. Uzyskali wysoce przewodzący i odporny na pranie materiał o rezystancji powierzchniowej 0,12 Ω , która a po 15 praniach wzrosła do 0,8 Ω . Podobnie Mao i wsp. (Mao i wsp. 2018) otrzymali wysoce przewodzącą tkaninę bawełnianą modyfikowaną polidopaminą i AgNPs o rezystancji powierzchniowej około 23,55 m Ω /m² i skuteczności ekranowania promieniowanie elektromagnetycznego około 55~95 dB. Tkanina wykazała również odporne na pranie właściwości antybakteryjne wobec *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Procent redukcji bakterii wynosił ponad 99,99%.

W przypadku włókien aramidowych, Wang i wsp. (Wang i wsp. 2013) przygotowali posrebrzane meta-aramidowe włókno odcinkowe modyfikowane polidopaminą. Funkcjonalizowane włókna wykazywały rezystywność elektryczną około 1 m Ω ·cm, a po płukaniu włókien w płuczce ultradźwiękowej obniżyła się do 0,7 m Ω ·cm. Wyniki te potwierdziły dobrą przyczepność pomiędzy warstwą nanosrebra a powierzchnią włókien. Polidopamina z grupami funkcyjnymi katecholowymi i aminowymi została wykorzystana nie tylko do wiązania nanocząstek srebra podczas bezprądowego osadzania srebra, ale także jako warstwa adhezyjna między włóknami a warstwą srebra. Gu i wsp. (Gu i wsp. 2020) modyfikowali włókna para-aramidowe za pomocą CaCl₂ i polidopaminy oraz bezprądowego osadzania srebra przy różnych stężeniach AgNO₃ (10-25 g/L). Otrzymane powłoki były jednorodne. Modyfikowane włókna były stabilniejsze termicznie, ponieważ pod koniec procesu grzania w temperaturze 800°C masa reszkowa niemodyfikowanych włókien stanowiła 32,6%, a dla włókien modyfikowanych, przy maksymalnym zastosowanym stężeniu AgNO₃ 25 g/L, masa reszkowa stanowiła 56,4%, a ich rezystywność elektryczna wynosiła 0,6 m Ω ·cm. Zhenhua i wsp. (Zhenhua i wsp. 2019) opisali skuteczną metodę otrzymywania funkcjonalizowanych nanocząstkami srebra (AgNPs) włókien para-aramidowych o przewodności elektrycznej i wysokiej odporności powłoki. Po raz pierwszy zastosowali obróbkę plazmą tlenową wraz z modyfikacją polidopaminą do aktywacji powierzchni włókien para-aramidowych przed powlekaniem bezprądowym. Stwierdzono, że przy pomocy obróbki plazmowej znacznie poprawiono zdolność adhezji polidopaminy i srebra do włókien (Rys. 7a-d).



Rys. 7. Obrazy SEM włókien para-aramidowych a) niemodyfikowanych, b) po obróbce w plazmie, c) modyfikowane polidopaminą, d) modyfikowane plazmą i polidopaminą (Zhenhua i wsp. 2019)



Rys. 8. Obrazy SEM włókien para-aramidowych modyfikowanych AgNPs: a) modyfikowanych polidopaminą i b) po 10 praniach, c) po obróbce w plazmie i modyfikacji polidopaminą i d) po 10 praniach (Zhenhua i wsp. 2019)

Po aplikacji AgNPs na powierzchni włókien modyfikowanych polidopaminą powstała równomierna powłoka (Rys. 8a), która była jednak nietrwała i po 10 praniach uległa zniszczeniu (Rys. 8b). Z kolei powłoka AgNPs na powierzchni włókien po obróbce plazmą oraz modyfikacji polidopaminą (Rys. 8c) została naruszona w niewielkim stopniu i po 10 praniach nadal była równomierna (Rys. 8d).

Wykazano, że obróbka plazmą połączona z modyfikacją za pomocą polidopaminy odgrywa ważną rolę w poprawie odporności powłoki z AgNPs. Dla stężenia AgNO_3 20 g/L, rezystancja elektryczna modyfikowanych włókien z PD wynosiła 3 Ω/cm , a po obróbce w plazmie i aplikacji PD obniżyła się do 0,89 Ω/cm . Po 10 praniach wartość ta nieznacznie wzrosła do 0,94 Ω/cm dla włókien po plazmie i z PD oraz do 16,88 Ω/cm dla włókien tylko po aplikacji PD. Włókna po plazmie i z PD wykazały większą stabilność termiczną, ubytek masy wynosił 45% i 40%, odpowiednio dla włókien z PD oraz po obróbce w plazmie i z PD.

3. NANODRUTY SREBRA (AgNWs)

W ostatnich latach nanostruktury metali szlachetnych, a zwłaszcza srebra stały się przedmiotem licznych badań ze względu na ich unikalne właściwości fizykochemiczne. Znalazły one szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach takich jak: kataliza (Shi i wsp. 2004), optyka, przewodnictwo (Zhang i wsp. 2012b) i bioaktywność (Lok i wsp. 2006). Wśród tych różnych nanomateriałów srebra, nanodrutów-jednowymiarowe nanostruktury srebra o średnicach w zakresie 10–200 nm i długościach w zakresie 5–100 μm (Zhang i wsp. 2017a), zyskały duże zainteresowanie ze względu na wyjątkowe właściwości optyczne (Luu i wsp. 2011), przewodzące (Liu i wsp. 2008), bioaktywne (Tang i wsp. 2014), termiczne (Giesz i wsp. 2017) oraz mechaniczne (Lah and Trigueros 2019). W niniejszym rozdziale opisano metody syntezy AgNWs, ich właściwości i zastosowanie.

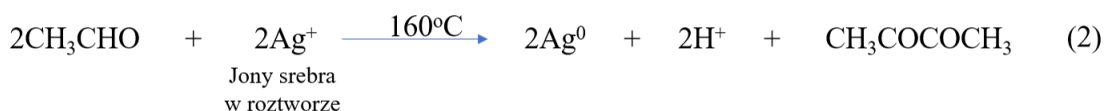
3.1. Metody syntezy AgNWs

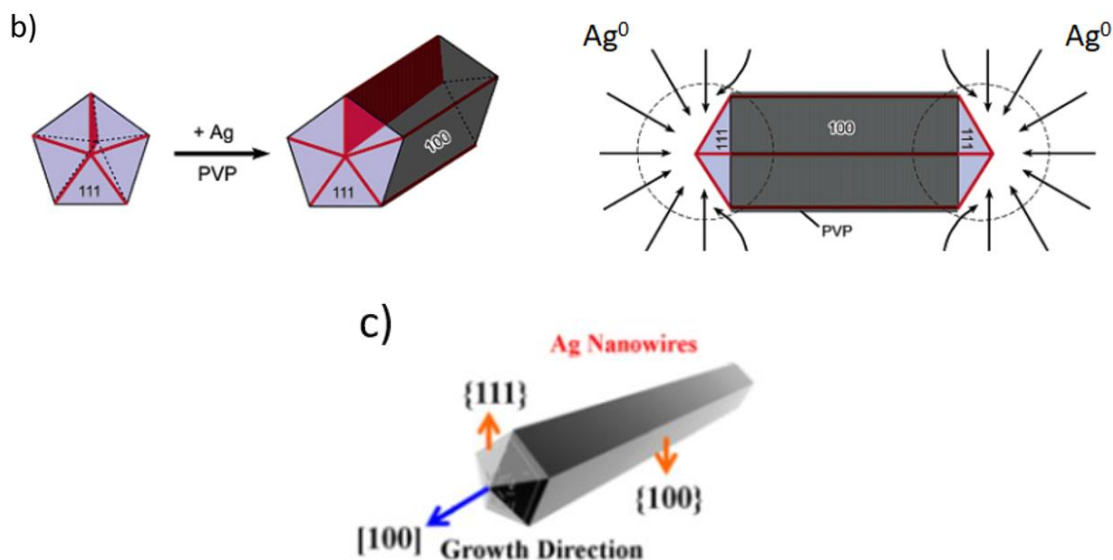
Metody otrzymywania AgNWs dzielą się na cztery kategorie: metoda szablonowa (Choi i wsp. 2003; Jiang i wsp. 2003; Zhao i wsp. 2003), metoda elektrochemiczna (Hong i wsp. 2001; Zhu i wsp. 2002), metoda chemiczna na mokro (Weigang i wsp. 2005) i metoda poliolowa (Sun i wsp. 2002). Metoda szablonowa polega na kontrolowanym wytworzeniu nanodrutów wykorzystując nanoporowatą membranę najczęściej wykonaną z anodyzowanego tlenku aluminium (ang. anodic alumina oxide- AAO) o określonej średnicy i ilości porów do ukształtowania nanodrutów. Metoda elektrochemiczna jest techniką konwencjonalną, ale zanieczyszczenie środowiska i niska wydajność utrudniają jej zastosowanie. Metoda chemiczna na mokro i metoda poliolowa są preferowanymi metodami syntezy AgNWs.

Metoda poliolowa jest najbardziej skuteczną metodą wytwarzania AgNWs, ze względu na dużą skalę i wysoką jakość. Reakcja polega na redukcji soli srebra (azotanu (V) srebra- AgNO_3) za pomocą polialkoholu- glikolu etylenowego (EG), spełniającego rolę środka redukującego i rozpuszczalnika, w temperaturze 160 °C. Podczas reakcji stosowany jest poli(winylopirolidon) (PVP) jako środek powlekający, zapobiegający agregacji nanodrutów srebra, stabilizujący oraz kształtujący wzrost AgNWs w jednym kierunku. Początkowo następuje utlenienie EG do aldehyd etylowy

(Rys. 9a, Równanie 1), a następnie redukcja jonów srebra do wolnych atomów srebra (Rys. 9a, Równanie 2). W wyniku procesu zarodkowania homogenicznego z powstałych atomów srebra tworzą się zarodki krystalizacyjne (Rys. 9b). Zadaniem PVP jest tworzenie kompleksu koordynacyjnego z jonami srebra i selektywna adsorpcja na ściankach nanodrutów srebra. Ze względu na obecność grupy N-C=O w PVP zwiększa się zdolność wiązania z powierzchnią cząstki Ag. Oddziaływanie pomiędzy kryształami Ag i grupą N-C=O PVP zmniejsza wzrost ścianki kryształu {100} w porównaniu z ściankami {111} (Sun i wsp. 2003; Mao i wsp. 2012). Nanodruity Ag mają pięciokątny kształt przekroju poprzecznego. Ze względu na dużą różnicę w energii powierzchni bocznych ścianek {100} i ścianek końcowych {111}, istnieje duża różnica reaktywności między tymi ściankami. Makrocząsteczki PVP oddziałują silniej z powierzchnią {100} niż {111}. W konsekwencji powierzchnia boczna zostaje całkowicie zablokowana, a powierzchnia końcowa częściowo zablokowana przez PVP, co umożliwia osadzanie się wolnych atomów srebra na ściankach {111} (Sun i wsp. 2003; Abbasi i wsp. 2015; Kumar i wsp. 2021) oraz wzrost długości nanodrutów w kierunku [110] (Rys. 9c).

W syntezie AgNWs istotna jest obecność jonów chlorkowych (Cl^-), które stabilizują wzrost nanodrutów oraz zapobiegają aglomeracji. Jony chlorkowe wprowadzane są do roztworu w postaci chlorku sodu (NaCl). Jony Cl^- reagują z jonami srebra, tworząc AgCl , co obniża stężenie wolnych atomów srebra w roztworze (Rys. 9a, Równanie 3). Zachodzi również proces trawienia oksydacyjnego, który ma wpływ na wytwarzanie monokryształów AgNWs o wysokiej wydajności. Jony Cl^- łączą się z tlenem, osadzają na powierzchni reaktywnej ścianki {111}, trawią bliźniacze cząstki, dzięki temu zwiększa się udział pojedynczych cząstek, co sprzyja produkcji AgNWs (Abbasi i wsp. 2015; Tan i wsp. 2020).





Rys. 9. Mechanizm wzrostu nanodrutów srebra: a) reakcje chemiczne otrzymywania wolnych atomów srebra, b) proces zarodkowania homogenicznego, całkowita blokada ścianek {100} przez PVP i możliwość osadzania Ag⁰ na powierzchni ścianek {111} (Sun i wsp. 2003), c) kierunek wzrostu AgNWs (Meléndrez i wsp. 2015)

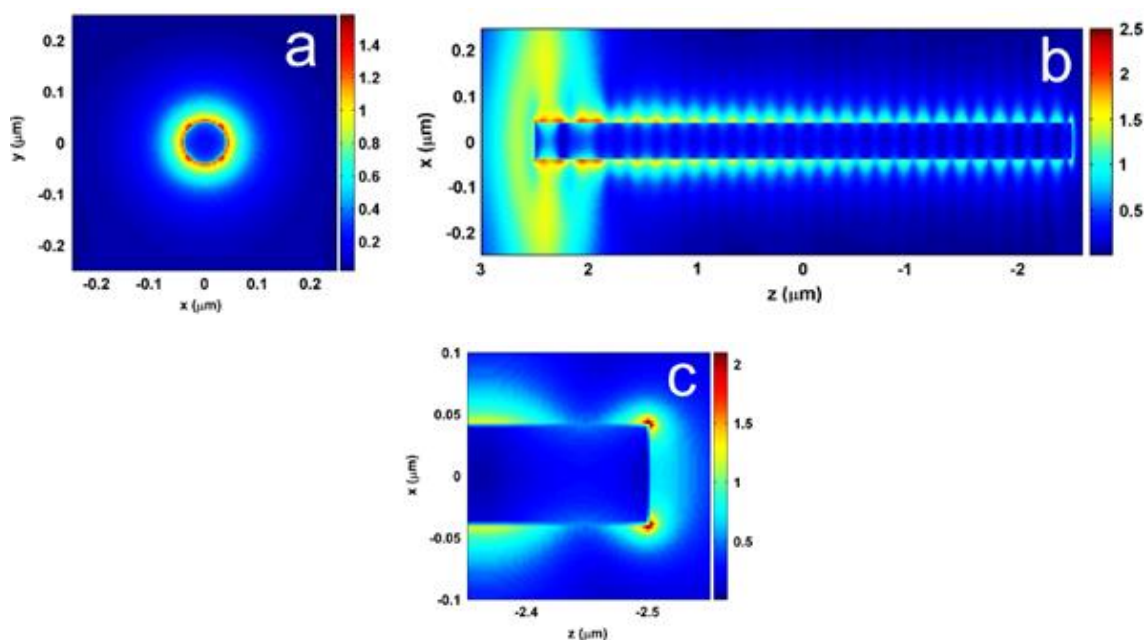
3.2. Właściwości i zastosowanie AgNWs

Nanodruty srebra charakteryzują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi (Lah i Trigueros 2019; Mia i Sultana 2020). Wykazują silną aktywność antydrobnoustrojową (Tang i wsp. 2014; Giesz i wsp. 2017; Jones i wsp. 2018; Kim i wsp. 2020), ze względu na kształt i dużą powierzchnię kontaktu z mikroorganizmami. Dlatego też są wykorzystywane w wyrobach medycznych (np. w bandażach, w sterylnym sprzęcie), w ochronie środowiska (oczyszczanie powietrza i wody), w przemyśle spożywczym (do konserwacji żywności, w opakowaniach), w kosmetologii (składnik kosmetyków), w przemyśle budowlanym (składnik farb) itp. Dzięki stabilności chemicznej i termicznej (Giesz i wsp. 2017) stosuje się je w katalizatorach, czujnikach, w kompozytach z polimerami, jako składnik kleju termicznego, itp. Dzięki bardzo dobrym właściwościom przewodzącym (Liu i wsp. 2008; Khanarian i wsp. 2013), stosowane są w diodach emitujących światło, ekranach dotykowych, płytach komputerowych, czujnikach przewodzących, itp. Mają unikalne właściwości optyczne (Luu i wsp. 2011; Dong i wsp. 2014a) co umożliwia ich

zastosowanie w obrazowaniu medycznym, spektroskopii Ramana lub jako plazmony powierzchniowe, itp.

Jedną z najszerzej wykorzystywanych cech metalicznych nanostruktur jest zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (ang. localized surface plasmonic resonance- LSPR). LSPR wynika z oscylacji elektronów na metalicznych nanocząstkach wzbudzanych przez padające fotony o częstotliwości rezonansowej (Kelly i wsp. 2003; Lu i wsp. 2009). Wzbudzenie pasm LSPR umożliwia otrzymanie wzmocnionych pól elektromagnetycznych oraz pochłanianie i rozpraszanie światła, co może wpływać na poprawę wydajności zastosowania nanomateriałów (Bansal i wsp. 2014).

W przypadku nanodrutów srebra, ze względu na ich podłużny kształt występuje poprzeczny i wzdłużny LSPR (Dong i wsp. 2014b). Obserwowane jest wzmocnienie natężenia pola elektrycznego otaczającego nanodrut (Rys. 10a). Ponadto falowy rezonans plazmonowy indukuje efektywne rozchodzenie się światła wzdłuż nanodrutu z mniejszą stratą energii (Rys. 10b), a natężenie pola elektrycznego zmienia się cyklicznie. Wpływa to na lepszą efektywność ścieżki optycznej, po której szybko przemieszczają się ładunki wzdłuż jednowymiarowej struktury nanodrutu. Na wyjściowym końcu nanodrutu propagujące plazmony sprzęgają się w fotony w wyniku efektu rozproszenia (Rys. 10c).



Rys. 10. Rozkład natężenia amplitudy pola elektrycznego wokół nanodrutu:

- a) zlokalizowany rozkład pola elektrycznego wokół nanodrutu w przekroju, b) falowy rozkład pola, c) rozkład pola elektrycznego na końcu nanodrutu (Dong i wsp. 2014b)

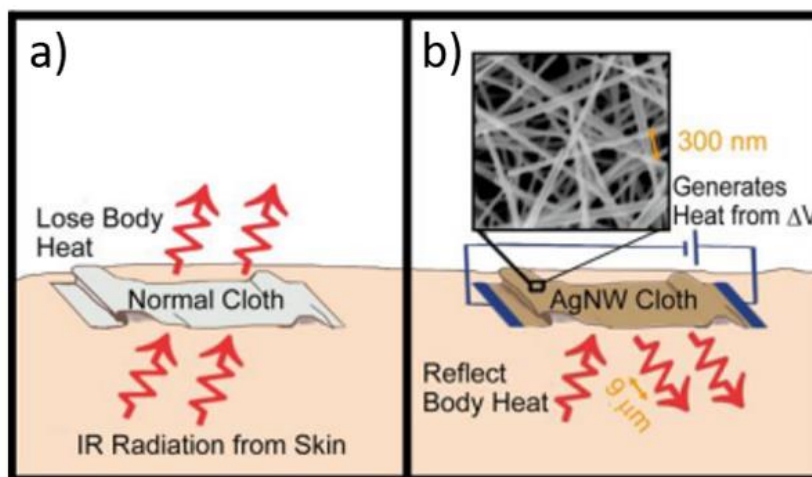
3.3. AgNWs we włókiennictwie

W literaturze niewiele jest doniesień na temat funkcjonalizacji struktur włóknistych za pomocą nanodrutów srebra. Potencjał AgNWs sprawia, że są one odpowiednim kandydatem do wytwarzania wielofunkcyjnych struktur włóknistych. AgNWs wprowadzone w struktury materiałów włókienniczych umożliwiają nadanie im nowych funkcjonalnych cech. Jedną z najczęściej nadawanych materiałom włókienniczym modyfikowanych za pomocą nanodrutów srebra funkcji jest działanie antydrobnoustrojowe. Giesz i wsp. (Giesz i wsp. 2017) zanurzali 10-krotnie tkaninę bawełnianą w koloidzie AgNWs w celu nadania właściwości bioaktywnych wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae*. Procentowa redukcja bakterii wyniosła odpowiednio 94,7% i 97,7%. Nateghi i wsp. (Nateghi i wsp. 2015) uzyskali 100% redukcję bakterii *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* po 10-krotnej aplikacji AgNWs na tkaninie bawełnianej. Badania aktywności antybakteryjnej w zależności od krotności aplikacji AgNWs na tkaninie bawełnianej prowadzili również Doganay i wsp. (Doganay i wsp. 2019), wykazując aktywność antybakteryjną wobec szerokiego zakresu szczepów bakterii *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* i *Candida albicans*. Stwierdzono, że strefy zahamowania dla prób o powierzchni 1 cm² wynoszą około 15 mm dla każdego szczepu. Antybakteryjne właściwości elektroprzędzonych mat z nanowłókien polialkoholu winylowego (PVA) z wprowadzonymi w ich strukturę AgNWs badali Zhang i wsp. (Zhang i wsp. 2017b). Wyniki wskazują, że elastyczne włókniny z nanowłókien AgNWs/PVA mają bardzo dobre właściwości przeciwdrobnoustrojowe, właściwości antybakteryjne wobec bakterii *Staphylococcus aureus* są lepsze niż wobec *Escherichia coli*.

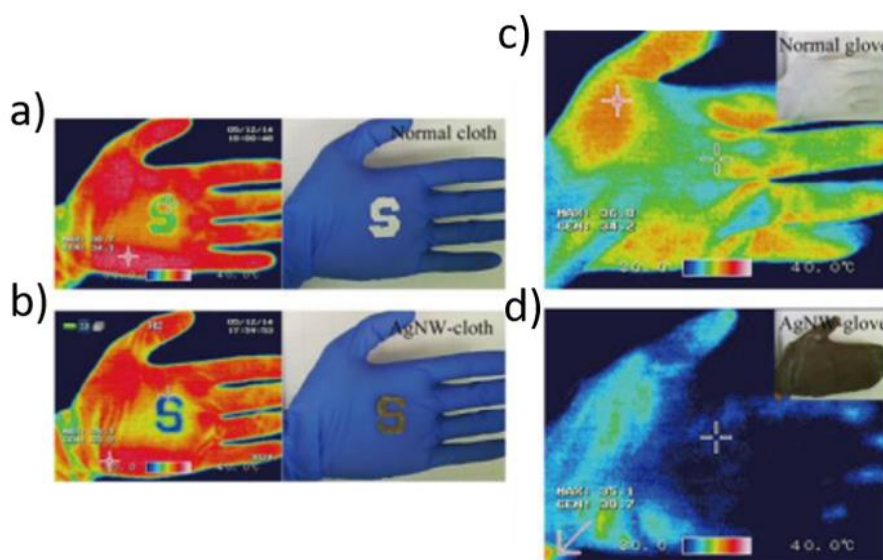
Nanodurty srebra ze względu na właściwości przewodzące są również wykorzystywane w tekstronice (Yao i wsp. 2019). Właściwości przewodzące dzianiny wełnianej funkcjonalizowanej za pomocą AgNWs uzyskali Gurarslan i wsp. (Gurarslan i wsp. 2019). Jej rezystancja powierzchniowa wynosiła $2,7 \pm 0,1 \Omega/\text{cm}$. Materiał nie utracił tych właściwości po 150 cyklach zginania, co świadczy o dużej odporności mechanicznej zastosowanej modyfikacji. Cui i wsp. (Cui i wsp. 2015) modyfikowali celulozowe tkaniny z jedwabiu miedziowego (Cupro) nanodrutami srebra. Tkaniny wykazywały elastyczność i stabilną przewodność elektryczną, która utrzymała się po rozciąganiu, kurczeniu lub wyginaniu tkaniny. Elektryczna rezystancja

powierzchniowa wynosiła odpowiednio 0,0047-0,0091 Ω w zakresie odkształceń 0-190%. Przewodnictwo dla tkaniny bawełnianej z AgNWs uzyskali również Giesz i wsp. (Giesz i wsp. 2017). Po 10-krotnej aplikacji AgNWs elektryczna rezystancja powierzchniowa (R_s) wynosiła 20 Ω . Zastosowana modyfikacja była efektywna i odporna na proces konserwacji, po 50 cyklach prania R_s wzrosła do 195 Ω .

Kolejną istotną cechą AgNWs, wykorzystywaną we włókiennictwie jest ich termoizolacyjność (Hwang i wsp. 2018). Nanodruć srebra tworzą przewodzącą sieć, która zapewnia wysoką izolację termiczną. AgNWs odbijają promieniowanie podczerwone ludzkiego ciała z powrotem w jego kierunku, co znacznie poprawia właściwości izolacyjne i zapobiega wychłodzeniu organizmu. Z kolei tkanina niemodyfikowana zatrzymuje powietrze otaczające ludzkie ciało aby zmniejszyć przenoszenie ciepła przez konwekcję i przewodzenie, ale jej wysoka emisyjność (0,75-0,9) zapewnia niewielką izolację promieniowania (Hsu i wsp. 2015). Hsu i wsp. (Hsu i wsp. 2015) wytworzyli bawełnianą rękawiczkę modyfikowaną AgNWs, które na jej powierzchni utworzyły przewodzącą sieć. Kontrolowali odstęp między nanodrutami tak, aby mieścił się w zakresie od 200 do 300 nm, ponieważ promieniowanie ludzkiego ciała ma zwykle długość fali 9 μm i „rozpoznaje” tkaninę z nanodrutami jako ciągłą cienką warstwę metalu, co powoduje, że jest odbijane (Rys. 10). Na Rys. 11 przedstawiono obrazy termowizyjne dłoni z umieszczoną na niej tkaniną niemodyfikowaną (Rys. 11a) oraz z AgNWs (Rys. 11b) wyciętymi na kształt litery S. Autorzy zmierzili temperaturę niemodyfikowanej tkaniny, która wynosiła 33-34°C, a ciągła absorpcja i emisja promieniowania IR z ciała do otoczenia stanowiła główną część strat ciepła (Rys. 11a). Kamera termowizyjna zarejestrowała obraz dłoni z tkaniną z AgNWs jako „zimną”, o temperaturze w zakresie 30-31°C. Pomimo, że tkanina z AgNWs miała taką samą temperaturę jak niemodyfikowana, to niska emisyjność i niskie promieniowanie cieplne powłoki AgNWs powodowało, że rękawiczka ta „wydawała się zimna” na obrazie (Rys. 11b). Na Rys. 11c niemodyfikowana rękawiczka została porównana z rękawiczką z AgNWs (Rys. 11d). Temperatura niemodyfikowanej rękawiczki wahała się od 32 do 37°C. W przypadku rękawiczki z AgNWs większość promieniowania cieplnego z dłoni była odbijana i miała „zimny” ciemnoniebieski kolor, w zakresie temperatur 30-34°C. Świadczy to o efektywnej modyfikacji rękawiczki AgNWs.



Rys. 10. Schemat a) transmisji i b) odbijania promieniowania IR przez materiał włókienniczy niemodyfikowany i modyfikowany AgNWs (Hsu i wsp. 2015)



Rys. 11. Obrazy termowizyjne (po lewej) i zdjęcia (po prawej) a) tkaniny niemodyfikowanej, b) tkaniny z AgNWs. Tkaninę wycięto na kształt litery S i umieszczono na dłoni. Tkanina z AgNWs blokuje promieniowanie podczerwone i pokazuje zimny niebieski kolor. Bezpośrednie porównanie obrazów termicznych dłoni c) w rękawiczce niemodyfikowanej i d) rękawiczce z AgNWs (Hsu i wsp. 2015)

Badania nad termoizolacyjnością tkaniny para-aramidowej modyfikowanej AgNWs prowadzili Baranowska-Korczyc i wsp. (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021). Badania wykazały, że modyfikowana tkanina miała wartości temperatur niższe o około 2 °C w stosunku do niemodyfikowanej w zakresie temperatur 35-40 °C. Świadczy to o tym, że niemodyfikowana tkanina para-aramidowa miała mniejszą zdolność odbijania promieniowania IR w porównaniu z tkaniną z AgNWs, która charakteryzuje się

skuteczniejszą izolacyjnością termiczną w badanym zakresie temperatur. Liu i wsp. (Liu i wsp. 2014) modyfikowali tkaninę bawełnianą za pomocą AgNWs. Wykazali oni, że transmitancja IR tkaniny niemodyfikowanej wynosiła 72,3%, a po modyfikacji obniżyła się do 20,6%. Niska transmisja IR dla tkaniny z AgNWs wyraźnie wskazywała, że posiadała ona zdolność do zatrzymywania promieniowania ciepłego ludzkiego ciała.

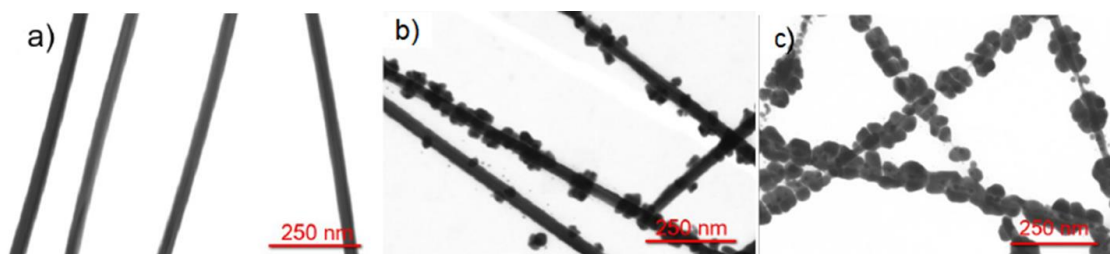
Wysoka stabilność termiczna AgNWs powoduje, że mogą one być zastosowane w odzieży wykorzystywanej w zawodach wysokiego ryzyka oraz w instytucjach gdzie istnieje ryzyko zaprószenia ognia, np. w muzeum. Badania stabilności termicznej tkaniny bawełnianej i wiskozowej modyfikowanej AgNWs badali Giesz i wsp. (Giesz i wsp. 2017). Po modyfikacji obu tkanin autorzy wykazali spadek początkowej temperatury degradacji termicznej około 16 °C dla tkaniny bawełnianej oraz jej wzrost o około 12,5 °C dla tkaniny wiskozowej w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Dla obu tkanin z AgNWs nastąpił mniejszy o około 14% ubytek masy w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Baranowska-Korczyc i wsp. (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021) zaobserwowali wzrost maksymalnej temperatury degradacji termicznej modyfikowanej tkaniny para-aramidowej o 7,3 °C w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej oraz obniżenie ubytku masy o 7,1% w porównaniu do tkaniny niemodyfikowanej.

Bardzo ważną cechą AgNWs jest ich wytrzymałość mechaniczna. Li i wsp. (Li i wsp. 2021) wytworzyli elastyczne wielowarstwowe folie nanokompozytowe z pulpy nanowłókien para-aramidowych i AgNWs ułożonych naprzemiennie. Uzyskali oni 7-warstwowy film charakteryzujący się doskonałą wytrzymałością na rozciąganie 79 MPa, wytrzymałością na pękanie 4,6% oraz znakomitą ekranowaniem zakłóceń elektromagnetycznych wynoszącym 63,3 dB, co przypisano głównie efektowi synergicznemu samoistnej wytrzymałości mechanicznej aramidowych nanowłókien i doskonałej przewodności elektrycznej ściśle połączonej sieci AgNWs. Ponadto ten wielowarstwowy film, posiada doskonałą stabilność właściwości ekranowania interferencji elektromagnetycznej w wysokiej temperaturze (~400 °C), co sprawia, że jest on lepszy niż tradycyjne materiały ekranujące interferencję elektromagnetyczną na bazie polimerów.

Nanodrut srebro stanowią barierę ochronną przed promieniowaniem UV. Wykazują dwa piki absorpcji UV; przy 350 nm, który można przypisać powierzchniowemu rezonansowi plazmonowemu (SPR) wzdłuż nanodrutów srebra oraz przy około 380 nm, który można uznać za kierunek poprzeczny SPR (Sun i wsp. 2002; Wang i wsp. 2005). AgNWs odbijają promieniowanie UV, stanowiąc barierę ochronną

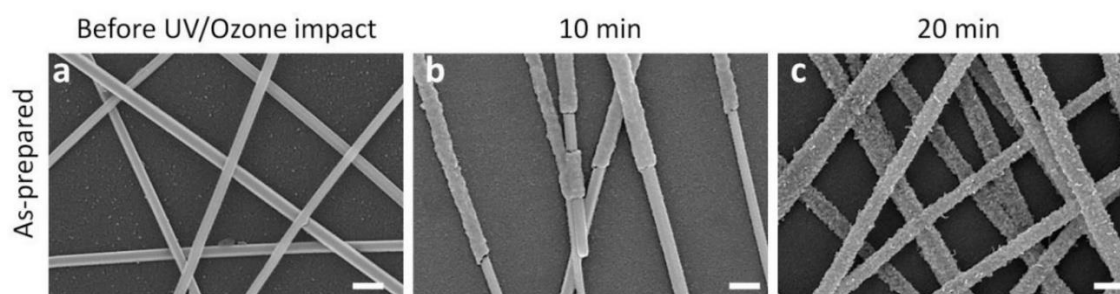
dla pokrytej nimi struktury włóknistej (Nateghi i Shateri-Khalilabad 2015). Badania Nateghi i wsp. (Nateghi i Shateri-Khalilabad 2015) wykazały, że niemodyfikowana tkanina bawełniana zapewnia słabą ochronę przed promieniowaniem UV, a jej wartość współczynnika UPF wyniosła 4,27. Wartość UPF <15 wskazuje na brak ochrony przed przenikaniem promieniowania UV przez tkaninę na skórę. Jak wynika z badań, aplikacja AgNWs znacznie poprawiła właściwości tkaniny w zakresie blokowania promieniowania UV. Wartość UPF dla tkaniny z AgNWs wzrosła do 113, co wskazuje na skuteczność AgNWs w ochronie przed przepuszczalnością UV. Istnieją dwa możliwe powody silnego blokowania promieniowania UV przez tkaninę z AgNWs. Jednym z powodów jest to, że aplikacja AgNWs na tkaninę spowodowała zmianę koloru tkaniny na ciemnozielony, co wpłynęło na wysoką absorpcję UV. Innym możliwym powodem jest to, że tworzenie powłoki z AgNWs na powierzchni tkaniny powoduje bardzo wydajne rozpraszanie UV ze względu na duży współczynnik załamania nanomateriałów srebra (Nateghi i Shateri-Khalilabad 2015).

Pomimo tego, że AgNWs stanowią barierę ochronną przed promieniowaniem UV dla materiału włókienniczego ich stabilność w powietrzu jest niska z powodu stosunkowo szybkiej korozji (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021). Wyniki badań Baranowskiej-Korczyc i wsp. (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021), potwierdzają brak odporności AgNWs podczas ekspozycji w powietrzu przez 9 tygodni. Autorzy zaobserwowali zmiany morfologii powierzchni AgNWs już po tygodniu. Powierzchnia nanodrutu stała się chropowata i nierównomierna z wytrąceniami nanocząstek na nanodrutach, których ilość rosła z czasem, powodując po 9 tygodniach rozkład nanostruktur. Wytrącenia nie były jednorodnie rozmieszczone wzdłuż nanodrutu srebra, a proces korozji nie przebiegał tak samo w różnych obszarach tego samego nanodrutu (Rys. 12a-c).



Rys. 12. Obrazy STEM AgNWs a) bezpośrednio po syntezie, b) po 2 i c) 9 tygodniach ekspozycji w powietrzu (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021)

Wilgotność powietrza ma istotny wpływ na degradację pod wpływem promieniowania UV (James i wsp. 2013). W powietrzu o wyższej wilgotności, pod wpływem promieniowania UV tworzy się ozon i grupy hydroksylowe, które mogą inicjować procesy utleniania, hydrolizy i fotodegradacji AgNWs (Mather i Wardman 2011; James i wsp. 2013). Kaikanov i wsp. (Kaikanov i wsp. 2020) otrzymali AgNWs o średnicy 120 nm (Rys. 13a), które utworzyły ciągłą sieć. Poddali je działaniu promieniowania UV i ozonu przez 10 i 20 min. Zaobserwowali, że po 10 min wokół nanodrutów utworzyła się otoczka tlenkowa (Rys. 13b). Po 20 minutach AgNWs były całkowicie pokryte niejednorodną, chropowatą warstwą tlenku i wykazywały znaczną degradację (Rys. 13c).



Rys. 13. Obrazy SEM AgNWs a) bezpośrednio po syntezie, b) po 10 min oraz c) po 20 min ekspozycji na promieniowanie UV i ozon (Kaikanov i wsp. 2020)

4. SILANY

Do ochrony przed promieniowaniem UV stosuje się tlenek grafenu (Tang i wsp. 2015; Tian i wsp. 2016; Choo i Kim 2017), tlenki metali, m.in. Al_2O_3 (Dadvar i wsp. 2011; Uğur i wsp. 2011), TiO_2 (Yang i wsp. 2004; Uğur i wsp. 2011; Adnan i Moses 2013; Radetić 2013; Fakin i wsp. 2015; Elmaaty i Mandour 2018; Rashid i wsp. 2021), SiO_2 (Zhang i wsp. 2011; Gao i wsp. 2020; Liang i wsp. 2020), ZnO (Sun i wsp. 2008; Kathirvelu i wsp. 2009; Elmaaty i Mandour 2018; Belay i wsp. 2020), SnO_2 (Baranowska-Korczyc i wsp. 2021), a także silany (Shi i wsp. 2019; Khan i wsp. 2021), ponieważ mają one zdolność odbijania promieniowania UV.

Silany mogą poprawić właściwości kompozytów poprzez łączenie materiałów nieorganicznych z materiałami polimerowymi poprzez interakcje fizyczne i/lub chemiczne (Gao i wsp. 2020).

Aby skutecznie łączyć matryce polimerowe z materiałami organicznymi lub nieorganicznymi, cząsteczka silanu powinna mieć grupy dwufunkcyjne, które mogą reagować z dwiema fazami, tworząc w ten sposób mostek między nimi. Silanowe środki sprzęgające mają ogólną strukturę chemiczną $\text{R}_{(4n-1)}\text{-Si-(R}'\text{X})_n$ ($n = 1, 2$), gdzie R oznacza grupę alkoksy, X oznacza grupę organofunkcyjną, a R' oznacza mostek alkilowy, łączący atom krzemu i grupę organofunkcyjną. Większość znanych silanów stanowią trialkoksylany. Grupa organofunkcyjna silanu oddziałuje z matrycami polimerowymi, z ich grupami funkcyjnymi zależnymi od reaktywności lub kompatybilności tych grup w polimerze. Niereaktywna grupa alkilowa silanu może zwiększyć kompatybilność z niepolarną matrycą ze względu na ich podobną polarność, a reaktywna grupa organofunkcyjna może wiązać się kowalencyjnie lub być kompatybilna z matrycami polimerowymi. Grupy organofunkcyjne silanów to zazwyczaj grupy aminowe, merkaptanowe, glicydoksyłowa, winylowe lub metakryloksylowa (Xie i wsp. 2010).

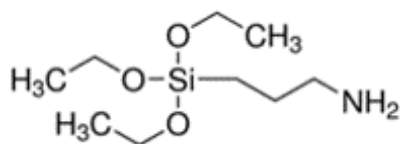
Silany są promotorami adhezji w wielu układach. Stosowane są jako modyfikatory powierzchni (Liu i wsp. 2014), wzmacniając adhezję (Xie i wsp. 2010) lub jako filmy na ich powierzchni w celu poprawy właściwości materiałów, np. hydrofobowych (Li i wsp. 2016; Khan i wsp. 2021), odporności na korozję (Wu i wsp. 2019), odporności na promieniowanie UV (Shi i wsp. 2019; Khan i wsp. 2021) czy mechanicznych (Yuan i wsp. 2017; Bhattacharjee i wsp. 2020).

Shi i wsp. (Shi i wsp. 2019) przygotowali bawełnianą tkaninę hydrofobową i chroniącą przed promieniowaniem UV, poprzez modyfikację tlenkiem grafenu (GO)

i silanowym środkiem sprzęgającym (γ -metakryloksypropylotrimetoksylan- KH-570). Modyfikowana tkanina została równomiernie pokryta GO i KH-570, wzmacniając właściwości barierowe przed promieniowaniem UV i nadając właściwości hydrofobowe. Wartość współczynnika ochrony przed promieniowaniem ultrafioletowym UPF (ang. Ultraviolet Protection Factor) tkaniny niemodyfikowanej wynosił 10,99, a modyfikowanej 187,33. Kąt zwilżania wodą dla tkaniny przed modyfikacją wynosił 0 deg, a po aplikacji silanu 138,1 deg. Nateghi i wsp. (Nateghi i Shateri-Khalilabad 2015) modyfikowali tkaninę bawełnianą za pomocą AgNWs i fluoro-silanu. Niemodyfikowana tkanina była hydrofilowa ze względu na obecność licznych grup hydroksylowych na powierzchni włókien. Po aplikacji AgNWs tkanina, wykazywała podobną podatność na zwilżanie. Tkanina modyfikowana AgNWs i pokryta fluorosilanem (Danasytan®F 8815, Evonik Co. Ltd., Niemcy) wykazywała właściwości superhydrofobowe, kąt zwilżania wodą wynosił $156,2 \pm 3,2$ deg. Badania nad poprawą właściwości mechanicznych materiałów włókienniczych modyfikowanych za pomocą silanów wykonywali m.in. Yuan i wsp. (Yuan i wsp. 2017). Autorzy funkcjonalizowali tkaninę hybrydową z meta-aramidu i politetrafluoroetylenem (PTFE) za pomocą polidopaminy (PD) i 3-aminopropylotrietoksylanu (APTES). Odporność na rozciąganie kompozytu tkanina-PD-APTES poprawiła się o 35% w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej.

4.1. 3-aminopropylotrietoksylan (APTES) - budowa, właściwości i zastosowanie

Jednym ze stosowanych do modyfikacji powierzchni aminoalkoksylanów jest 3-aminopropylotrietoksylan (APTES), który zawiera polarną i chemicznie aktywną grupę aminopropylową oraz trzy łatwo hydrolizujące grupy alkoksylowe (Rys. 14). Grupy te mogą reagować z grupami hydroksylowymi na powierzchni materiału i generować reaktywny alkohol krzemowy- silanol, w obecności wody (roztwór wodny) lub powietrza (Souza i wsp. 2020).



Rys. 14. Wzór strukturalny 3-aminopropylotrietoksylanu (APTES)

APTES jest wykorzystywany w procesie silanizacji, funkcjonalizacji powierzchni cząsteczkami aminoalkoksylanu. Ma zdolność samoorganizacji na powierzchni tlenków. Zdolność ta jest wykorzystywana, na przykład, do regulowania właściwości powierzchniowych (Meroni i wsp. 2017). Ponadto jest stosowany jako środek sprzęgający ugrupowania organiczne lub nanocząstki do powierzchni tlenku (Haensch i wsp. 2010). Może być również stosowany do kowalencyjnego przyłączania nieorganicznych modyfikatorów, takich jak tlenek grafenu (Bhattacharjee i wsp. 2020), SiO_2 , TiO_2 (Cheng i wsp. 2014; Wanag i wsp. 2020), MgO czy ZnO (Zhang i wsp. 2012a), czy nanodrutów srebra (Nam i wsp. 2021) do materiałów organicznych.

Nam i wsp. (Nam i wsp. 2021) modyfikowali powierzchniowo AgNWs za pomocą APTES w celu poprawy efektywności adhezji AgNWs do powierzchni szkła i poliestrowego (PE) filmu. Obecność APTES otaczającego AgNWs, które utworzyły film poprawiła ich przyczepność do powierzchni bez utraty przepuszczalności i rezystancji. Siła adhezji została wzmocniona przez wiązania elektrostatyczne pomiędzy grupą hydroksylową ($-\text{OH}$) na powierzchni szkła a grupami aminowymi ($-\text{NH}_2$) i silanolowymi ($\text{Si}-\text{OH}$) na powierzchni filmu APTES-AgNWs. O efektywności adhezji świadczą wyniki rezystancji powierzchniowej, która wynosiła około $8 \Omega/\text{cm}^2$ i nie uległa zmianie po procesie tarcia. Yu i wsp. (Yu i wsp. 2010b) przygotowywali folie przewodzące metodą in situ, w której modyfikowano żywicę epoksydową za pomocą APTES i następnie dodano AgNWs oraz metodą ex situ, w której AgNWs modyfikowano za pomocą APTES, a następnie dodano żywicę. Badania FTIR wykazały, że obie folie przygotowane metodami in situ i ex situ posiadały drgania rozciągające $-\text{SiO}$ i $-\text{NH}$, co wskazuje, że wiązanie między AgNWs i żywicą epoksydową zostało pomyślnie zmodyfikowane przez APTES. Analiza XPS wykazała, że AgNWs były przyciągane przez wiązanie wodorowe grup $-\text{NH}_2$ (ex situ) i $-\text{NH}-$ (in situ) po modyfikacji APTES. Elektryczna rezystancja powierzchniowa kompozytów przygotowanych metodą ex situ ($4,5 \times 10^{-1} \Omega/\text{cm}^2$) była o 2 rzędy wielkości mniejsza niż metodą in situ ($7,4 \times 10^{-1} \Omega/\text{cm}^2$).

dla tej samej zawartości AgNWs. Yu i wsp. (Yu i wsp. 2013) modyfikowali nanomateriały srebra w postaci nanocząstek (AgNPs) i nanodrutów (AgNWs) za pomocą APTES, a następnie mieszały je z żywicą epoksydową. Autorzy badali wpływ formy nanomateriałów na przewodność cieplną i siłę wiązania utworzonych kompozytów. Stwierdzili, że przy współczynniku przewodzenia ciepła 8 W/mK stosunek zawartości AgNWs do AgNPs w kompozytach wynosił 50:300, co wskazuje, że zawartość srebra można zmniejszyć sześciokrotnie poprzez dodanie AgNWs zamiast AgNPs. AgNWs można wykorzystać do przygotowania efektywnych ścieżek przewodzących ciepło przy mniejszej zawartości srebra. Folie z AgNWs wykazały znacznie wyższą siłę wiązania z żywicą epoksydową wynoszącą 49,38 Kgf niż w przypadku folii z AgNPs, która po utwardzeniu wynosiła 23,25 Kgf. Po badaniach odporności na warunki atmosferyczne siła wiązania AgNPs/żywica epoksydowa obniżyła się znacznie bardziej niż dla wiązania AgNWs/żywica epoksydowa.

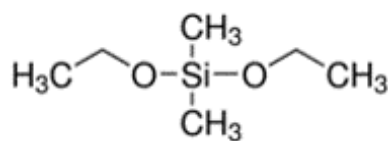
APTES skutecznie zabezpiecza przed promieniowaniem UV, o czym świadczą m.in. badania Bai i wsp. (Bai i wsp. 2017), którzy modyfikowali nanocząstki $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ za pomocą APTES w celu zabezpieczenia filmu z poli(siaczku p-fenyleny) oraz nanocząstek przed promieniowaniem UV. Wykazali oni większe ekranowanie promieniowania UV przez nanocząstki z APTES w porównaniu do nanocząstek niemodyfikowanych. Z kolei Cheng i wsp. (Cheng i wsp. 2014) modyfikowali papier celulozowy nanocząstkami TiO_2 (PP25) z APTES, wykazując, że próby papieru pokryte nanocząstkami TiO_2 modyfikowanymi APTES mają znacznie wyższą odporność na wybielanie promieniowaniem UV niż w przypadku papieru niemodyfikowanego lub modyfikowanego tylko nanocząstkami TiO_2 .

Usieciowany APTES wykazuje właściwości hydrofilowe. Jako pierwszy o samoorganizujących się monowarstwach APTES na podłożu krzemowym poinformował Haller w 1978 roku (Haller 1978). Zmierzony przez niego postępujący kąt zwilżania wynosił 44-45 deg. Kurth i wsp. (Kurth i Bein 1992) stwierdzili, że postępujące kąty zwilżania na powierzchni samoorganizujących się monowarstw APTES były powtarzalne i stabilne na poziomie 52 ± 2 deg. Obecność APTES wpływa na wzrost zwilżalności modyfikowanego nim materiału czy nanocząstek. Shin i wsp. (Shin i Son 2018), aplikowali warstwę APTES na separator polipropylenowy (PP). Kąt zwilżania PP po modyfikacji obniżył się ze 102 deg do 60 deg. Zhang i wsp. (Zhang i wsp. 2012a) syntezyowali nanokryształy $\text{ZnO}:\text{MgO}$ i zabezpieczyli za pomocą APTES, dzięki czemu powierzchnia nanokryształów stała się hydrofilowa.

Na obniżenie zwilżalności APTES można wpłynąć poprzez jego modyfikację. Takie badania wykonali Hossain i wsp. (Hossain i wsp. 2019). Autorzy za pomocą polimeryzacji plazmowej heksametylodisiloksanu (HMDSO) i APTES utworzyli wytrzymałą hydrofobową powłokę na powierzchni szkła. Kąt zwilżania szkła modyfikowanego APTES wynosił około 50 deg, a po aplikacji APTES/HMDSO, w stosunku 1:1, wzrósł do około 100 deg. Cienka warstwa HMDSO ma słabą wytrzymałość, dlatego też do utworzenia trwałych wiązań powłoki z powierzchnią szkła zastosowano APTES, który dzięki obecności grupy aminowej jest zdolny do silnej adhezji (Hossain i wsp. 2019).

4.2. Dietoksydimetylosilan (DEDMS)- budowa, właściwości i zastosowanie

W niniejszej pracy do modyfikacji APTES zastosowano dietoksydimetylosilan (DEDMS) (Rys. 15). APTES i DEDMS różnią się budową chemiczną, kruchością i hydrofobowością. APTES ma właściwości hydrofilowe, a zastosowanie DEDMS umożliwia wytworzenie hydrofobowego materiału poprzez zablokowanie grup aminowych i hydroksylowych w reakcjach syntezy organicznej (źródło internetowe 2). Powłoka z APTES jest krucha, a modyfikacja za pomocą DEDMS powoduje wzrost elastyczności materiałów (Zhang i wsp. 2020).



Rys. 15. Wzór strukturalny dietoksydimetylosilanu (DEDMS)

Zhang i wsp. (Zhang i wsp. 2020) wykorzystali DEDMS i hydrofilowy tetraetoksyilan (TEOS) jako współprekursory do wytworzenia elastycznych aerożeli krzemionkowych metodą zol-żel. Na morfologię szkieletu aerożelu istotny wpływ miał stosunek molowy obu silanów, który wzrósł z 0,27 do 0,87 wraz ze zwiększaniem ilości DEDMS w układzie DEDMS/TEOS. Zwiększanie stosunku molowego DEDMS/TEOS miało na celu zmianę struktury szkieletu aerożelu z fragmentarycznej na strukturę gruboziarnistą i ostatecznie na strukturę łańcuchopodobną. Uzyskany aerożel o strukturze

gruboziarnistej wykazywał lepsze właściwości mechaniczne (napężenie ściskające 78,2%, moduł Younga 14 kPa) oraz zdolność adsorpcji od 8,7 do 15,4 g/g i superhydrofobowość o kącie zwilżania 154,8 deg. Modyfikację powierzchni szkła za pomocą hydrofobowego DEDMS wykonywali Basiron i wsp. (Basiron i wsp. 2018). Kąt zwilżania wodą dla niemodyfikowanego szkła wynosił 44 ± 2 deg, a po modyfikacji wzrósł do 72 ± 2 deg. Jeevajothi i wsp. (Jeevajothi i wsp. 2013) generowali hydrofobowe powłoki krzemionkowe na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego metodą zol-żel za pomocą DEDMS, TEOS oraz czynnika sililującego heksametylodysilazanu (HMDS). Aby poprawić właściwości mechaniczne powłoki, cząstki nanokrzemionki modyfikowanej epoksydem dodano do zolu DEDMS/TEOS/HMDS, a następnie poddano działaniu ultradźwięków przed powlekaniem. Powłoka o proporcjach 1:0,5 M cząstek nanokrzemionki i zolu zsyntezowanego z DEDMS, TEOS i HMDS wykazała kąt zwilżania 125 ± 2 deg. Taką wartość kąta zwilżania przypisano niskiej energii powierzchniowej powłoki ze względu na obecność grup metylowych pochodzących od zastosowanych prekursorów i chropowatość powierzchni powłoki powstałej w wyniku modyfikacji powierzchni nanocząstek krzemionki. Hybrydowe powłoki nanokompozytowe wykazywały dobrą adhezję i odporność na zarysowania.

4.3. Mechanizm interakcji alkoksylanów z powierzchnią materiałów włókienniczych

Mechanizm interakcji alkoksylanów z powierzchnią włókien jest procesem złożonym, który składa się z następujących etapów (Xie i wsp. 2010):

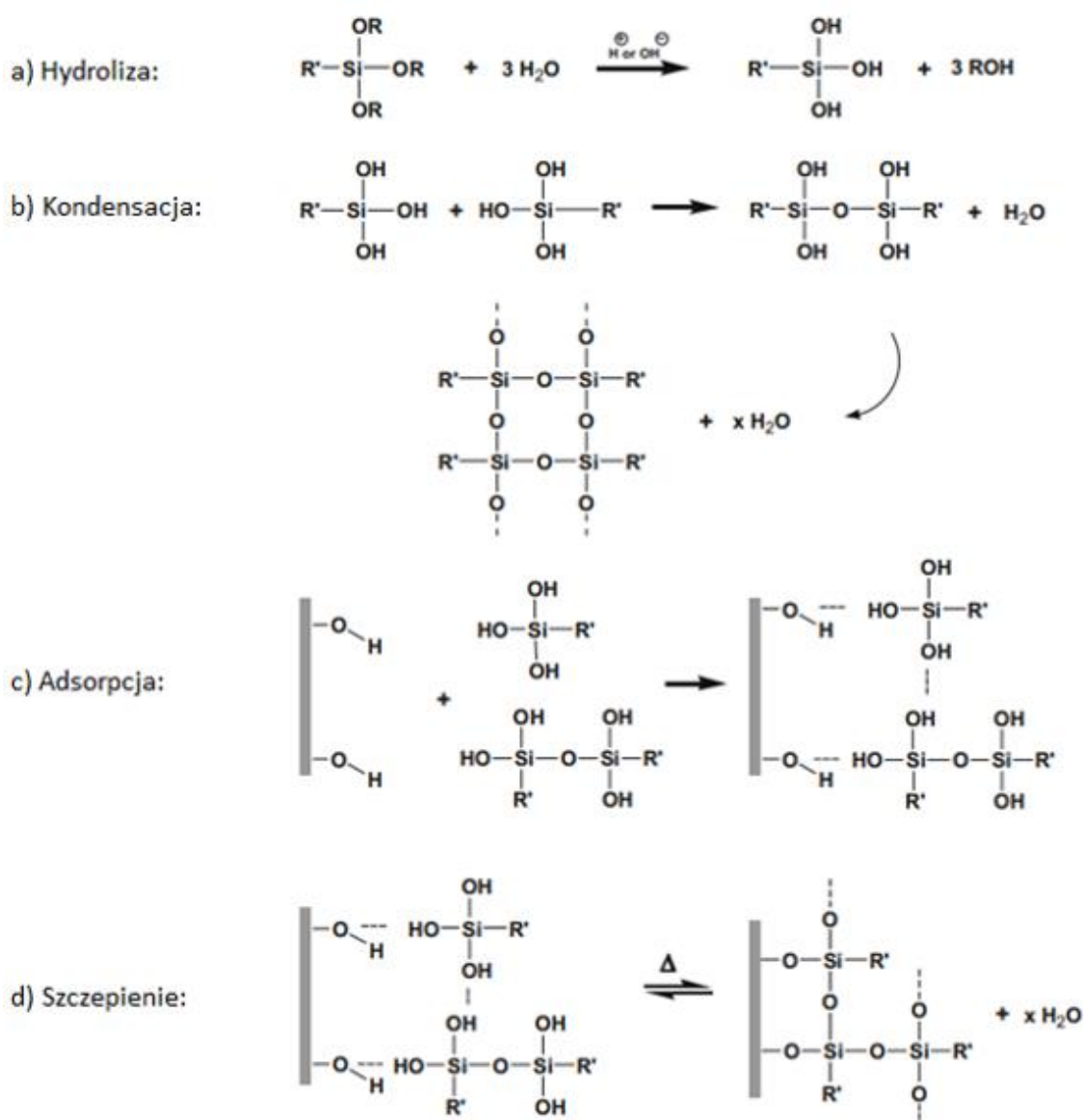
(1) Hydroliza (Rys. 16a): Monomery silanowe ulegają hydrolizie w obecności wody i katalizatora (zwykle kwasu lub zasady). W wyniku reakcji tworzą się reaktywne grupy silanolowe (Si-OH) i powstaje alkohol. Silanol ze względu na obecność grup hydroksylowych jest odpowiedzialny za adsorpcję do powierzchni modyfikowanego materiału.

(2) Kondensacja (Rys. 16b): Podczas hydrolizy zachodzi również równoczesna kondensacja silanoli, w której ich fragmenty będą reagowały ze sobą, tworząc większe cząsteczki. W wyniku tego procesu powstają fragmenty strukturalne o coraz większej masie cząsteczkowej, czemu towarzyszy wydzielanie cząsteczek wody lub alkoholu oraz

tworzenie mostków siloksanowych (Si-O-Si). Na tym etapie kondensację należy zminimalizować, aby silanole pozostały wolne i mogły zostać zaadsorbowane na grupach hydroksylowych obecnych lub celowo wytworzonych na powierzchni włókien. Szybkość kondensacji silanoli można kontrolować poprzez regulację pH układu. Środowisko o niskim pH jest zwykle preferowane w celu przyspieszenia szybkości hydrolizy silanów i spowolnienia szybkości kondensacji silanoli.

(3) Adsorpcja (Rys. 16c): Powstałe monomery i oligomery silanoli adsorbują się na powierzchni poprzez wiązania wodorowe, tworzone z grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni modyfikowanego materiału. Powstałe w roztworze struktury polisiloksanowe połączone są stabilnym wiązaniem (Si-O-Si), które nie jest już zdolne do reagowania z grupami hydroksylowymi obecnymi na modyfikowanych powierzchniach.

(4) Chemiczne szczepienie (Rys. 16d): Podczas ogrzewania wiązania wodorowe między silanolami i grupami hydroksylowymi obecnymi na powierzchni włókien przekształcają się w wiązania kowalencyjne (Si-O-C) czemu towarzyszy powstawanie wody. Ogrzewanie sprzyja również kondensacji wolnych grup silanolowych w objętości roztworu, w wyniku czego tworzą się powłoki polisiloksanowe zdeponowane na powierzchni włókien. Obecność grup hydroksylowych lub aminowych na powierzchni modyfikowanych włókien zwiększa adhezję z powłoką polisiloksanową dzięki tworzeniu wiązań wodorowych z udziałem grup -Si-O-Si-.



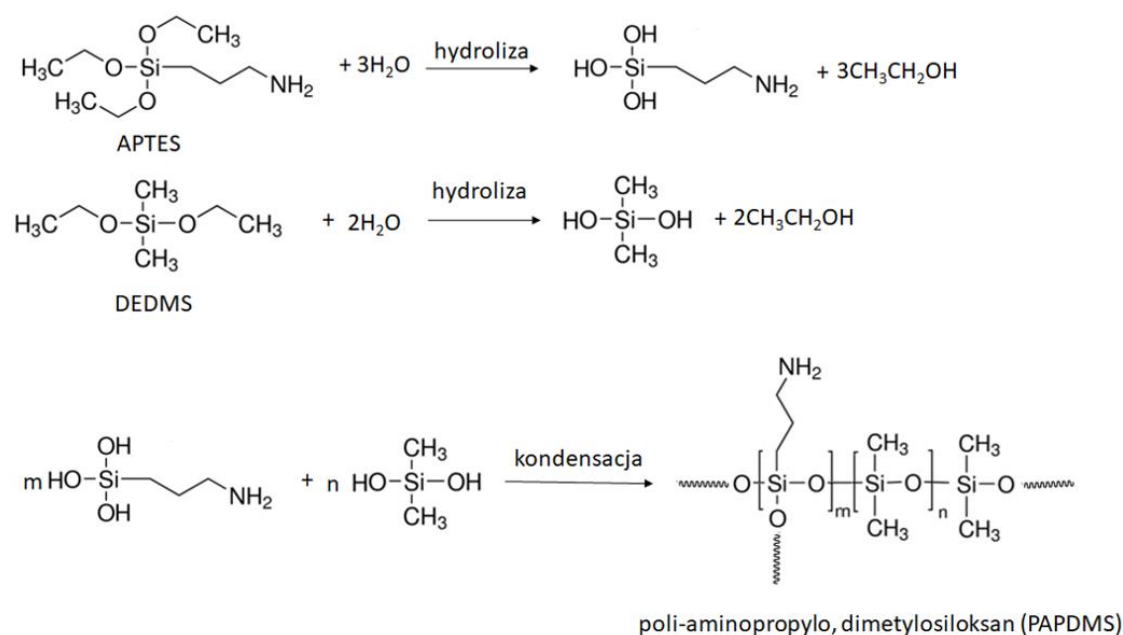
Rys. 16. Etapy interakcji silanów z powierzchnią włókien (Xie i wsp. 2010)

Ulegające hydrolizie APTES i DEDMS reagują z wodą, tworząc silanole (Si-OH). APTES posiada również stabilny hydrolityczny fragment aminopropylowy zakończony reaktywną grupą aminową (-NH₂). Grupy te wraz z grupami silanolowymi są odpowiedzialne za adsorpcję do powierzchni włókien (Shen i wsp. 2017; Makowski 2020). Ponadto obie grupy funkcyjne wykazują powinowactwo do srebra (Hasan i wsp. 2020; Nam i wsp. 2021). DEDMS posiada dwie grupy metylowe przyłączone do atomu krzemu, które nie ulegają hydrolizie. W wyniku kondensacji powstają liniowe fragmenty polidimetoksylanolu.

Hydroliza i późniejsza kondensacja mieszaniny APTES i DEDMS powodują utworzenie złożonych, przestrzennych struktur łączących trójwymiarowe fragmenty sieci

poliaminopropylosiloksanu i liniowe fragmenty polidimetylosiloksanu (PAPDMS), którego powstanie i budowę przedstawiono na Rys. 17. Budowa powstałego organosiloksanu zależy od proporcji pomiędzy użytymi do reakcji prekursorami APTES i DEDMS.

W wyniku adsorpcji do badanej powierzchni, a następnie chemicznego szczepienia w warunkach ogrzewania, tworzy się wiązanie kowalencyjne Si-O-C i zachodzi dalsza kondensacja wolnych grup silanolowych do polisiloksanu PAPDMS (Rys. 17).



Rys. 17. Schemat przedstawiający procesy towarzyszące hydrolizie i kondensacji mieszaniny APTES i DEDMS

Wiązania -Si-O-C-, w przeciwieństwie do wiązań siloksanowych -Si-O-Si- nie są stabilne wobec hydrolizy w wilgotnym środowisku (Xie i wsp. 2010). Hydroliza wiązań -Si-O-C- ponownie wytworzy wolne grupy silanolowe. Odtworzone silanole mogą ulegać kondensacji lub ponownie tworzyć wiązania -Si-O-C- w warunkach ogrzewania. Sieci polisiloksanowe mogą zmniejszać rozmiar nanoporów w modyfikowanej powierzchni, do których może mieć dostęp woda. W rezultacie sorpcja wody może zostać zmniejszona. Ponadto, aminosilany, takie jak APTES, mogą tworzyć silne wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, a ich grupa aminowa również wykazuje silne powinowactwo do grup hydroksylowych włókien. Te interakcje na powierzchni włókien modyfikowanych aminosilanami mogą skutkować tworzeniem się

we włóknach struktury przypominającej klatkę (Maldas i wsp. 1989; Kokta i wsp. 1990). Ponadto zastosowanie alkosylanu DEDMS blokuje grupy hydroksylowe i aminowe, co umożliwia wytwarzanie materiałów hydrofobowych.

Podsumowując nie ma doniesień literaturowych dotyczących nanodrutów srebra modyfikowanych mieszanymi organosiloksanami AgNWs@ PAPDMS. Istnieje niewiele prac, w których AgNWs modyfikowane były za pomocą APTES, jednak prace te odnosiły się do wykorzystania APTES do poprawy adhezji nanodrutów srebra do podłoża lub innego modyfikatora. Nie ma również udokumentowanych badań dotyczących modyfikacji materiałów włókienniczych za pomocą nanodrutów srebra i mieszaných organosiloksanów. Opracowane w niniejszej dysertacji metody modyfikacji za pomocą nanodrutów srebra i mieszaných organosiloksanów stanowią nowość i nie były dotąd analizowane. Do tej pory meta- i para-aramidowe struktury włókiennicze były badane wybiórczo i nie poddawano ich tego typu modyfikacjom z wykorzystaniem układów AgNWs i APTES/DEDMS.

Ogromny wpływ na efekt modyfikacji i nowe właściwości modyfikowanego materiału ma jego budowa fizykochemiczna. Materiały włókiennicze charakteryzują się wysokim potencjałem do modyfikacji za pomocą nanostruktur i uzyskania materiału wielofunkcyjnego o nowych właściwościach bez pogarszania podstawowych cech.

CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

CEL

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie metod modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych, które umożliwią wzmocnienie ich odporności na promieniowanie UV oraz nadanie im wielofunkcyjnych właściwości takich jak: przewodnictwo elektryczne, hydrofobowość i antybakteryjność.

TEZA

Modyfikacja nanodrutami srebra aramidowych struktur włókienniczych poprawi ich odporność na promieniowanie UV i nada funkcje dodatkowe, a efekty modyfikacji będą różne dla struktur wytworzonych z meta- i para-aramidu. Oczekuje się, że dla modyfikowanych aramidowych struktur włókienniczych:

- poprawie ulegnie odporność na promieniowanie UV,
- uzyska się właściwości hydrofobowe, przewodzące i antybakteryjne,
- zachowana zostanie odporność termiczna i wzrośnie termoizolacyjność.

ZAKRES BADAŃ

1. Przygotowanie aramidowych struktur włókienniczych do modyfikacji.
2. Modyfikacja aramidowych struktur włókienniczych.
3. Ocena właściwości fizyko-chemicznych niemodyfikowanych i modyfikowanych aramidowych struktur włókienniczych.
4. Ocena właściwości mechanicznych i przewodzących po naświetlaniu promieniowaniem UV, hydrofobowych i antybakteryjnych dla modyfikowanych aramidowych struktur włókienniczych w porównaniu do niemodyfikowanych.
5. Ocena zależności między budową chemiczną i strukturą modyfikowanych aramidowych materiałów włókienniczych, a właściwościami mechanicznymi oraz przewodzącymi przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV, właściwościami hydrofobowymi i antybakteryjnymi.
6. Podsumowane zostaną wyniki badań i opisane zostaną wnioski, które z nich wynikają.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. MATERIAŁY I METODY

1.1. Materiały

a) Odczynniki zastosowane do syntezy nanodrutów srebra (AgNWs):

- azotan (V) srebra (AgNO_3 , 99,9%, Aldrich),
- glikol etylenowy ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, cz.d.a. POCh),
- poliwinylpirolidon (PVP) ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, $M_w=55000$ g/mol, Aldrich),
- chlorek sodu (NaCl , cz.d.a. CHEMPUR),
- aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99,5%, POCh),
- alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99,8%, POCh).

Synteza koloidu nanodrutów srebra (AgNWs)

Syntezę koloidu nanodrutów srebra przeprowadzono w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Syntezę wykonano w reaktorze Radleys 1L Reactor-Ready wyposażonym w mieszadło mechaniczne, pracującym z prędkością 150 obr./min. Reaktor posiada podwójny płaszcz grzewczy pozwalający na precyzyjną kontrolę temperatury ($170 \pm 2^\circ\text{C}$) przez zewnętrzny termostat podczas całej syntezy.

W celu przygotowania koloidu AgNWs, 600 ml glikolu etylenowego, 30 g PVP i 0,42 g chlorku sodu podgrzano do 167°C (stała temperatura, kontrolowana) i mieszano przy 150 obr./min do uzyskania jednorodnego roztworu. Następnie do ogrzanego roztworu glikolu etylenowego, PVP i NaCl dodawano za pomocą pompy perystaltycznej mieszaninę 6,12 g AgNO_3 w 300 ml glikolu etylenowego z szybkością 3,33 ml/min przez 90 min. Po dodaniu roztworu prekursora srebra, koloid mieszano przy 150 RPM i ogrzewano przez 60 min w 167°C .

Po syntezie roztwór schłodzono powietrzem do około 25°C . W celu usunięcia glikolu etylenowego i nadmiaru PVP z koloidu, kolejne porcje roztworu rozcieńczono acetonem w stosunku 1:10 i wytrząsano przez 10 min. Następnie nanodrutu srebra zdyspergowano w bezwodnym alkoholu etylowym. Stężenie srebra w koloidzie AgNWs wynosiło 4000 ppm, długość AgNWs około $10 \pm 2 \mu\text{m}$, a średnica około $42 \pm 3 \text{ nm}$.

b) Odczynniki zastosowane do syntezy zolu polisiloksanowego:

- (3-aminopropyl)trietylosilan (APTES) ($(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, Unisil, Polska),
- dietoksydimetylosilan (DEDMS) ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$, Sigma Aldrich, Wielka Brytania),
- kwas chlorowodorowy (HCl, 1 mol/l, CHEMPUR, Polska),
- alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99,8%, POCh, Polska).

Synteza zolu polisiloksanowego

Na podstawie wstępnej analizy wybrano dwa silany, (3-aminopropyl)trietylosilan (APTES) i dietoksydimetylosilan (DEDMS), różniące się budową chemiczną. Dodatek DEDMS powinien poprawić właściwości hydrofobowe i zmniejszyć kruchość powłoki wytworzonej z samego APTES. W celu przygotowania zolu polisiloksanowego zmieszano 15,00 g APTES, 1,12 g DEDMS i 3,93 g 1M HCl. Mieszaninę wytrząsano przez 30 min i dodano do niej 50% obj. alkoholu etylowego ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99,8%, Avantor, Polska). W wyniku hydrolizy i późniejszej kondensacji silanów powstaje polisiloksan, poli-aminopropyl, dimetylosiloksan (PAPDMS).

c) Odczynniki zastosowane do przygotowania roztworu polidopaminy:

- chlorowodorek dopaminy ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$, Sigma Aldrich, Wielka Brytania)
- woda destylowana (H_2O)
- bufor Tris/Glicyna 10× (BIO RAD, Polska)

Przygotowanie roztworu polidopaminy

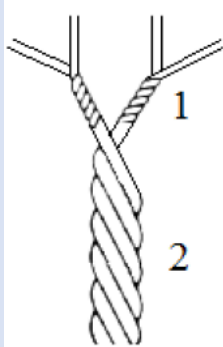
Roztwór polidopaminy przygotowano przez rozpuszczenie 2 g chlorowodoru dopaminy w 1 l wody destylowanej. Roztwór mieszano przez 2 h przy obrotach 200 obr./min, a następnie dodano 100 ml buforu Tris/Glicyna w celu uzyskania pH roztworu 8,3.

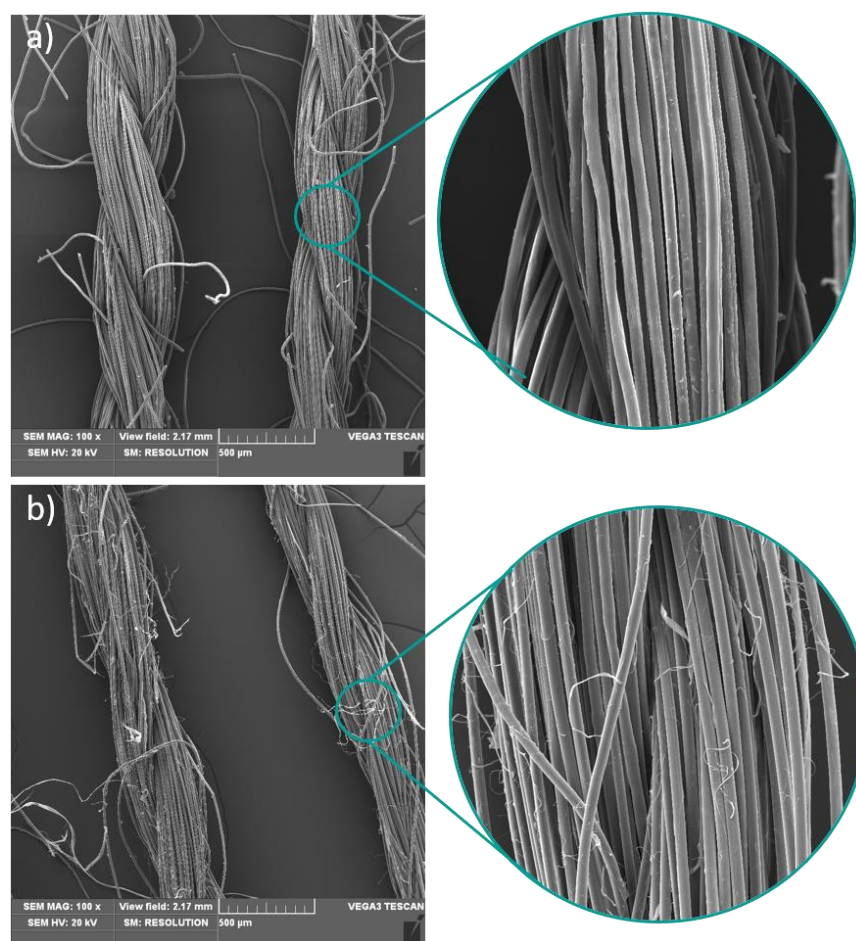
d) Materiały włókiennicze zastosowane do modyfikacji:

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej badano przędzy: 100% meta-aramidową (poli(fenyleno-1,3-diamid)), Newstar® (Yantai Tayho Advanced Materials Co., Ltd., Chiny) i 100% para-aramidową (poli(fenyleno-1,4-diamid)), Kevlar® (DuPont, Wielka Brytania) oraz wykonane z nich tkaniny. Charakterystykę i obrazy SEM

przędz przedstawiono w Tabeli 1 i na Rys. 1, a tkanin w Tabeli 2 i na Rys. 2. Obie tkaniny zostały wykonane w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Włókiennictwa w Zakładzie Mechanicznych Technologii Włókienniczych, na krośnie laboratoryjnym (CCI Tech. Inc., Tajwan).

Tabela 1. Charakterystyka przędz aramidowych

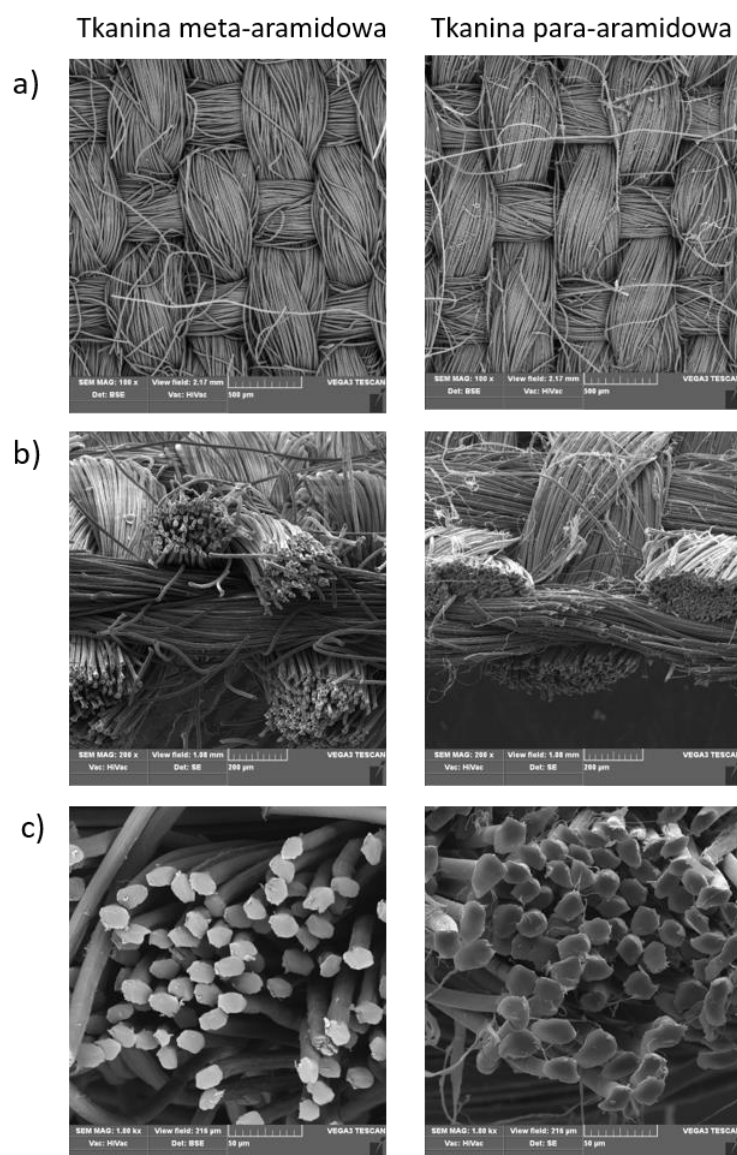
Przędza	Parametr	Meta-aramid	Para-aramid
	Grubość włókien [μm]	$12,6 \pm 0,7$	$12,4 \pm 0,7$
	Masa liniowa [tex]	25×2	20×2
	Liczba skrętów [skręt/m] i kierunek skrętu pojedynczej przędzy- 1	574 ± 16 (Z)	477 ± 16 (S)
	Liczba skrętów [skręt/m] i kierunek skrętu podwójnej przędzy- 2	504 ± 13 (S)	548 ± 15 (Z)



Rys. 1. Obrazy SEM niemodyfikowanej przędzy: a) meta- i b) para-aramidowej (powiększenie 100 $\times$, wstawka 500 $\times$)

Tabela 2. Charakterystyka tkanin aramidowych

Parametr tkaniny		Meta-aramid	Para-aramid
Masa liniowa [tex]		25×2	20×2
Splot		plócienny	plócienny
Liczba nitek/10 cm	Osnowa	230	240
	Wątek	160	150
Masa powierzchniowa [g/m ²]		205	165
Grubość [mm]		0,56	0,42



Rys. 2. Obrazy SEM niemodyfikowanej tkaniny meta- i para-aramidowej:
a) powierzchni, b) przekroju tkaniny i c) przekroju włókien, (powiększenie 100×, 200×, 1000×)

1.2. Aparatura wykorzystywana do przygotowania powierzchni aramidowych materiałów włókienniczych do ich modyfikacji

Do przygotowania powierzchni przędz oraz tkanin do dalszej modyfikacji zastosowano niskociśnieniową plazmę powietrzną RF (Diener, Zepto). Ciśnienie w komorze plazmowej wynosiło 0,3 mbar. Zastosowano powietrze jako gaz roboczy. Moc plazmy wynosiła 50 W.

1.3. Metody stosowane do charakterystyki i oceny efektów modyfikacji aramidowych materiałów włókienniczych

1.3.1. Analiza mikroskopowa

a) Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM/EDS) - analizę SEM/EDS niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów włókienniczych przed i po praniu przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego VEGA 3 (TESCAN, Czechy) z mikroanalizatorem rentgenowskim spektroskopii dyspersyjnej (EDS) INCA Energy (Oxford Instruments, Wielka Brytania) oraz mikroskopu skaningowo-transmisyjnego Nova NanoSEM 450 (FEI, USA).

Próby przędz i tkanin umieszczano na stoliku mikroskopowym (średnica 12 mm) za pomocą adhezyjnego krążka węglowego. Obrazy mikroskopowe powierzchni włókien wykonano przy powiększeniu od 100× do 20000×. Dla każdej próby zarejestrowano po pięć widm rentgenowskich i wyznaczono średnie wartości procentowych udziałów wagowych pierwiastków. Analizowana powierzchnia próbek miała wymiary 224 μm × 224 μm.

Obrazy 3D SEM niemodyfikowanych i modyfikowanych przędz wykonano przy użyciu oprogramowania Alicona MeX, sprzężonego z mikroskopem VEGA 3 (TESCAN, Czechy). Na podstawie analizy 3D SEM wyznaczono średnie wartości wysokości wybranego obszaru (S_a), maksymalną głębokość wybranego obszaru (S_v), maksymalną wysokość wybranego obszaru (S_z), współczynnik powierzchni międzyfazowej (S_{dr}).

b) Cyfrowa mikroskopia optyczna - obrazy powierzchni niemodyfikowanych i modyfikowanych tkanin przed i po procesie ścierania wykonano za pomocą mikroskopu

optycznego DSX1000 (OLYMPUS, Japonia) z wykorzystaniem funkcji DEPH, zwiększającej głębię ostrości. Zastosowano powiększenie 300×

1.3.2. Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA)

Zawartość srebra na modyfikowanych tkaninach przed i po praniu badano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej Agilent 240FS (Agilent Technologies, USA). Modyfikowane tkaniny rozdrobniono i odważono próbki o masie 0,0020-0,0060 g z dokładnością do 0,0001 g. Analizowaną próbkę umieszczono w kolbie Kiejdahla i dodano 5 ml stężonego kwasu azotowego (HNO₃, cz.d.a. CHEMPUR). Próbkę ogrzewano w mineralizatorze pod dygestorium aż do całkowitego jej rozтворzenia i uzyskania klarownego roztworu. Otrzymany roztwór przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej o objętości 50 ml i dopełniono do kreski wodą zdemineralizowaną. Otrzymane roztwory po mineralizacji rozpylono w płomieniu powietrze-acetylen spektrofotometru absorpcji atomowej i dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali 328,1 nm.

1.3.3. Analiza spektroskopowa

a) Spektrofotometria UV-VIS – widma UV-VIS wykonano za pomocą spektrofotometru UV-VIS (Ocean Optics, USA) wyposażonego w lampę deuterowo- halogenową DH- 2000 o zakresie 215- 2500 nm.

b) Spektroskopia w podczerwieni (FTIR-ATR) - widma FTIR-ATR wykonano za pomocą spektrometru Vertex 70 FTIR (Bruker, Niemcy) w rozdzielczości 4 cm⁻¹ w zakresie 600-4400 cm⁻¹ oraz spektrometru Nicolet IS 50 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA) z przystawką GATR (Harrick Scientific Products, Inc., USA) pozwalającą na zbieranie widm z powierzchni włókien na głębokości około 50 nm, przy użyciu detektora MCT. Widma rejestrowano w zakresie 600-4000 cm⁻¹.

c) Spektroskopia Ramana - widma Ramana rejestrowano za pomocą spektrometru Ramana Renishaw InVia Reflex z mikroskopem Leica (Renishaw, Wielka Brytania), a jako źródło wzbudzenia zastosowano laser półprzewodnikowy w bliskiej podczerwieni ($\lambda=785$ nm). Wiązka laserowa została zogniskowana na próbkach soczewką obiektywu 50×

1.3.4. Analiza goniometryczna

Analizę właściwości powierzchniowych materiałów włókienniczych przeprowadzono metodą goniometryczną przy użyciu goniometru PGX (Fibro System AB, Szwecja) oraz DSA100 (Krüss, Niemcy). W celu wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej (γ_s), do pomiarów kąta zwilżania zastosowano trzy ciecze wzorcowe o znanych napięciach powierzchniowych i różnych wartościach składowych dyspersyjnych i polarnych (Tabela 3). Zastosowano kroplę cieczy o objętości 4 μ l. Zastosowano trzy powtórzenia dla każdej próby. Swobodną energię powierzchniową wyznaczono zgodnie z modelem Wu (równanie 1), który opiera się na założeniach modelu Owensa-Wendta (Owens i Wendt 1969; Schmidt i Cieślak 2008; Cieślak i wsp. 2012), ale opisuje oddziaływanie międzycząsteczkowe za pomocą średniej harmonicznej.

$$\gamma_l(1+\cos\theta) = 4((\gamma_l^d\gamma_s^d)/\gamma_l^d + \gamma_s^d + \gamma_l^p\gamma_s^p/\gamma_l^p + \gamma_s^p) \text{ i } \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

gdzie: γ_s^d , γ_s^p są odpowiednio składową dyspersyjną i polarną energii powierzchniowej ciała stałego, γ_l^d , γ_l^p są składową dyspersyjną i polarną energii powierzchniowej cieczy

Tabela 3. Charakterystyka cieczy wzorcowych

Ciecz	Napięcie powierzchniowe [mJ/m^2]		
	γ_l	γ_l^d	γ_l^p
woda destylowana (H_2O)	72,8	21,8	51,0
formamid (HCONH_2 , 99,5 %, Sigma-Aldrich)	58,0	39,0	19,0
dijodometan (CH_2I_2 , 99 %, Sigma-Aldrich)	50,8	48,5	2,3

γ_l -swobodna energia powierzchniowa, γ_l^d - składowa dyspersyjna, γ_l^p – składowa polarna

1.3.5. Analiza termiczna

a) Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)- badania właściwości termicznych przędz i tkanin przeprowadzono za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Niemcy). Próby o masie około 5 mg umieszczono w tyglu ceramicznym o objętości 85 μ l i ogrzewano w zakresie temperatur 20-600 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotu (przepływ gazu 20 ml/min). Wyznaczono temperatury początkowe (T_{Onset}), końcowe (T_{End}) i w maksimum pików (T_{Peak}) oraz ciepła

degradacji termicznej (ΔH_{Deg}) niemodyfikowanych i modyfikowanych przędz i tkanin. Zastosowano trzy powtórzenia.

b) Analiza termograwimetryczna (TG/DTG)- badania właściwości termicznych przędz i tkanin przeprowadzono przy użyciu analizatora termograwimetrycznego TG 209 F1 Libra (Netzsch, Niemcy). Próby o masie około 5 mg badano w ceramicznym tyglu o objętości 85 μl w atmosferze azotu (przepływ gazu 25 ml/min). Próby ogrzewano w zakresie temperatur 30-800°C z szybkością grzania 10 °C/min. Wyznaczono parametry termiczne, tj. temperatury początkowe (T_{Onset}), końcowe (T_{End}) i w maksimum pików (T_{Peak}) procesów degradacji termicznej oraz ubytki masy w zakresach temperatur degradacji termicznej niemodyfikowanych i modyfikowanych przędz i tkanin oraz całkowite ubytki masy w temperaturze 800 °C. Zastosowano trzy powtórzenia.

c) Termowizja w podczerwieni - badania tkanin wykonano kamerą termowizyjną VarioCAM (InfraTec., Niemcy), rejestrując termogramy w postaci obrazów o rozdzielczości 640 × 480 pikseli. Kamera została wyposażona w niechłodzony, mikrobolometryczny detektor o zakresie spektralnym 8–13 mm. Próby umieszczono na płycie grzewczej, w której temperaturę regulowano w zakresie 35-40 °C, w odstępach co 1°C. Odległość kamery od powierzchni płyty wynosiła 1 m. Pomiary wykonano w temperaturze 23,4±0,1 °C i RH 75±2%. Dla każdej zadanej temperatury wykonano 20 termogramów, rejestrowanych co 1 sekundę. Obróbkę i analizę otrzymanych termogramów przeprowadzono w programie IRBIS V2.2.

1.4. Metody stosowane do oceny właściwości aramidowych materiałów włókienniczych

1.4.1. Metody badania właściwości antybakteryjnych

Badania właściwości antydrobnoustrojowych przędz i tkanin wykonano metodą oceny aktywności wyrobów włókienniczych wobec *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538, Gram+) i *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 4352, Gram-), według normy AATCC metoda badawcza 100-2012: Ocena antybakteryjnego wykończenia materiałów włókienniczych. Ocenę ilościową wykonano na podstawie normy PN-EN ISO 20743 „Wyznaczanie

aktywności antybakteryjnej wyrobów gotowych z wykończeniem antybakteryjnym. Metoda absorpcyjna”. Dla tkanin, w celu dodatkowego rozróżnienia bakteriostatyczności od bakteriobójczości skorzystano z kryteriów opisanych w normie JIS L 1902: „Testowanie działania antybakteryjnego i skuteczności na wyrobach włókienniczych”, która zakłada, że wyrób posiada cechy bakteriostatyczności jeśli wartość współczynnika S jest wyższa od 2, a bakteriobójczości jeśli współczynnik L jest nie niższy niż 0.

Na przędze i tkaniny aramidowe nanoszono szczepy bakterii *S. aureus* o stężeniu $1,8 \times 10^5$ CFU/mil oraz *K. pneumoniae* o stężeniu $3,0 \times 10^5$ CFU/mil. Czas inkubacji wynosił 21 h + 48 h, w temperaturze 37 ± 2 °C. Wyznaczono wartości aktywności antybakteryjnej oraz współczynnik bakteriostatyczności i bakteriobójczości.

1.4.2. Metody badania właściwości elektrycznych

a) Liniowy opór elektryczny (R_p) przędz wyznaczono zgodnie z normą PN-P-04871: 1991, stosując zestaw standardowych elektrod i teraomierz 6206 (ELTEX, Niemcy). Przędze kondycjonowano przez 24 godziny w klimatyzowanej komorze HCZ 0030 L (M) (Heraeus, Niemcy) w temperaturze 23 ± 1 °C i wilgotności względnej $25 \pm 5\%$, a następnie badano w tych samych warunkach. Przędze badano przed i po praniu.

b) Elektryczną rezystancję powierzchniową (R_s) i skrośną (R_v) tkanin wyznaczono zgodnie z PN-EN 1149-1:2008 dla R_s i PN-EN 1149-2:1999+A1:2001 dla R_v , przy użyciu zestawu standaryzowanych elektrod i teraomierza 6206 (ELTEX, Niemcy). Tkaniny były kondycjonowane przez 24h w klimatyzowanej komorze HCZ 0030 L(M) (Heraeus, Niemcy) w temperaturze 23 ± 2 °C i RH $25 \pm 5\%$ oraz badane w tych samych warunkach. Tkaniny badano przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV oraz po praniu.

1.4.3. Metody badania właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

a) Wytrzymałość właściwa przędz - Badania wytrzymałości właściwej przędz o długości 15 cm wykonano na maszynie testowej Instron 3367 (Wielka Brytania) zgodnie z normą PN-EN ISO 2062: 2010 „Tekstylna - przędza z opakowań - określenie siły zrywającej i wydłużenia pojedynczego końca przy zerwaniu ” w temperaturze 20 ± 2 °C, RH= $65 \pm 4\%$

(warunki klimatyczne zgodne z normą PN-EN 139-2002). Zastosowano dziesięć powtórzeń dla każdej przędzy.

b) Wytrzymałość właściwa tkanin- badania wytrzymałości właściwej tkanin wykonano na maszynie testowej Instron 3367 (Wielka Brytania) zgodnie z normą PN-EN ISO 13934-1:2013-07 „Tekstylika – Właściwości na rozciąganie wyrobów płaskich – Część 1: Oznaczanie maksymalnej siły i względnego wydłużenia przy maksymalnej sile metodą taśmową”. Zastosowano pięć powtórzeń dla każdej tkaniny. Próby kondycjonowano przez 24 h w temperaturze 21 ± 1 °C i wilgotności względnej $64,4 \pm 0,1\%$, a następnie badano w tych samych warunkach.

c) Odporność na ścieranie tkanin- badania odporności na ścieranie tkanin przeprowadzono na urządzeniu Martindale (Wielka Brytania) zgodnie z normą PN-EN ISO 12947-2:2017-02 „Tekstylika – Oznaczanie odporności na ścieranie tkanin metodą Martindale – Część 2: Określenie rozpadu próbek”. Zastosowano trzy powtórzenia dla każdej próbki. Próby kondycjonowano przez 24 h w temperaturze $21,1 \pm 0,1$ °C i wilgotności względnej $64,4 \pm 0,1\%$ i badano w tych samych warunkach. Jako medium ścierające użyto tkaninę wełnianą. Zastosowano obciążenie ścierne 12 kPa.

1.5. Badanie wpływu prania na trwałość efektów modyfikacji aramidowych materiałów włókienniczych

Modyfikowane przędzie i tkaniny prano przez 30 min w wodzie w temperaturze 40 °C, zgodnie z normą PN EN ISO 6330:2012 „Tekstylika- Metody prania domowego i suszenia stosowane do badania płaskiego wyrobu włókienniczego”, według procedury 4N i metody A. Następnie suszono je w pozycji rozwieszanej w temperaturze $23,4 \pm 0,1$ °C. Badania odporności powłok z AgNWs i polisiloksanu na pranie wykonano, poprzez wyznaczenie zawartości Ag przed i po praniu metodą SEM/EDS i ASA, a zawartości Si metodą SEM/EDS. Wykonano także pomiar liniowej rezystancji elektrycznej (R_p) dla przędz oraz elektrycznej rezystancji powierzchniowej (R_s) i skośnej (R_v) dla tkanin przed i po praniu.

1.6. Naświetlanie promieniowaniem UV

Niemodyfikowane i modyfikowane przędze oraz tkaniny naświetlano promieniowaniem UV. Próby umieszczano pomiędzy dwiema diodami LED (100W) o długości fali 365 nm na 48h i 96h dla przędz oraz 96h dla tkanin. Natężenie promieniowania (W) oznaczono za pomocą czujnika napromieniowania CUV 4 (Kipp & Zonen B.V., Holandia) służącego do pomiaru natężenia światła w zakresie UV 305 - 385 nm. Dostarczoną energię promieniowania (P), która dla pojedynczej diody LED wynosi 46719 kJ/m² obliczono z równania 2 (Schmidt i wsp. 2011):

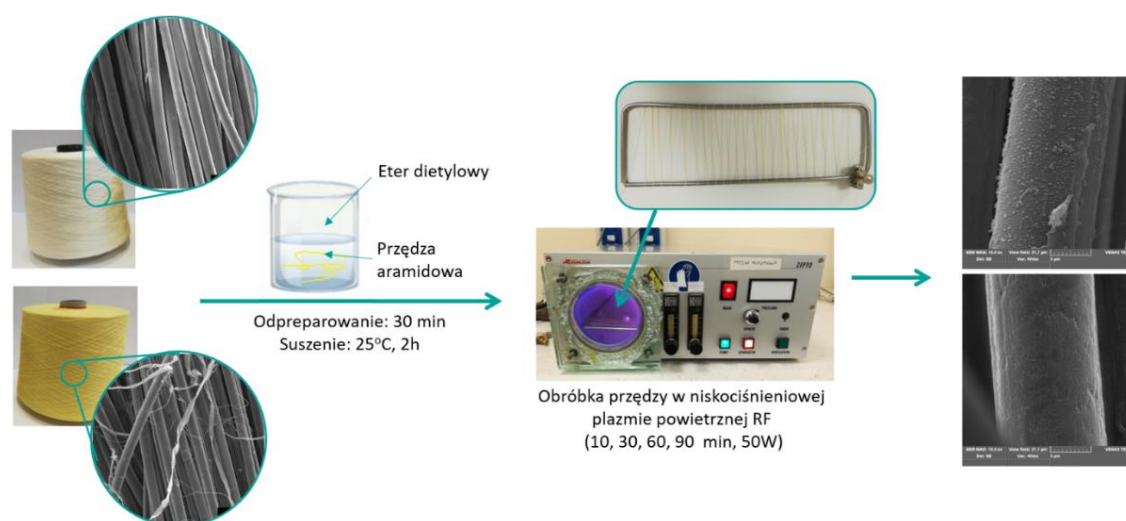
$$P = \frac{t \cdot 3,6 \cdot \Sigma W}{n} \quad (2)$$

gdzie: P- energia promieniowania [kJ/m²], t- czas promieniowania [h], W- natężenie promieniowania [W/m²], n- liczba pomiarów w czasie t.

2. PRZĘDZE

2.1. Przygotowanie przędz aramidowych do modyfikacji i ich charakterystyka

Badano przędzę meta- i para-aramidową. Ze względu na gładką i obojętną chemicznie powierzchnię włókien oraz obecność preparacji przędzalniczej, przędze wstępnie odpreparowano w eterze dietylowym przez 30 min, wysuszono w temperaturze 25 °C przez 2 h, a następnie poddano obróbce w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF (radio frequency) przez 10, 30, 60 i 90 min (Rys. 3). Celem obróbki w plazmie było usunięcie preparacji i zmiana swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowej polarnej i dyspersyjnej oraz ocena wpływu parametrów procesu na zmiany właściwości termicznych i mechanicznych przędz, co pozwoliło na ustalenie odpowiednich parametrów obróbki do dalszej funkcjonalizacji.

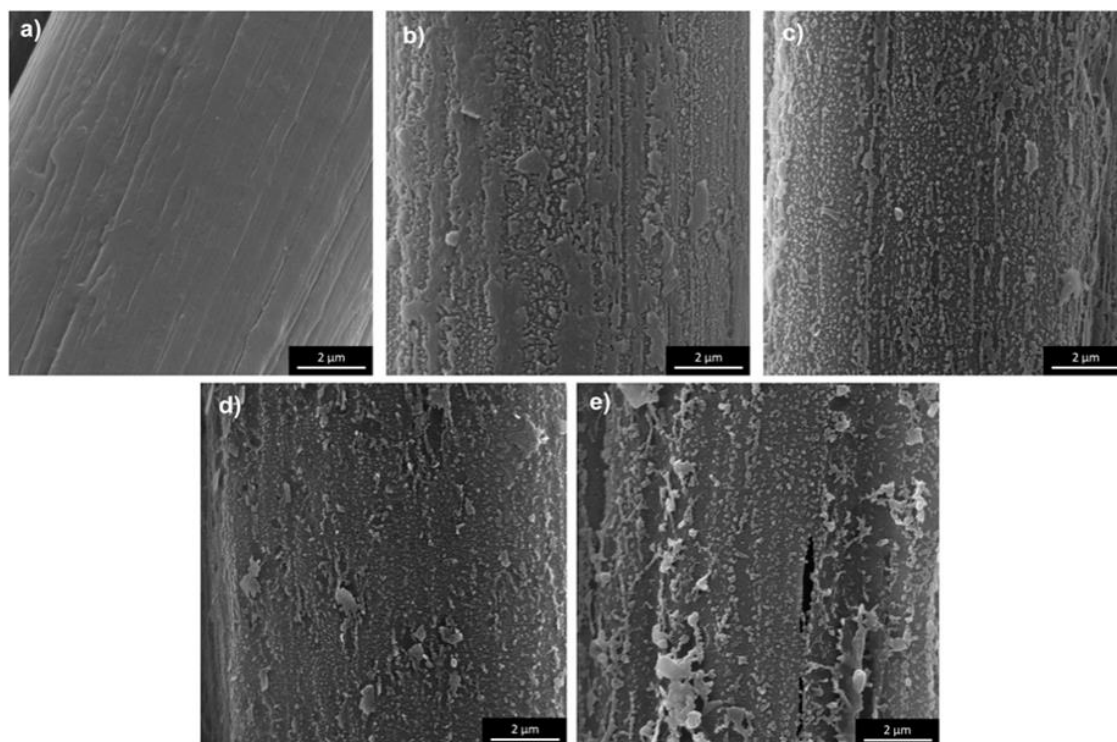


Rys. 3. Schemat obróbki przędz w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF

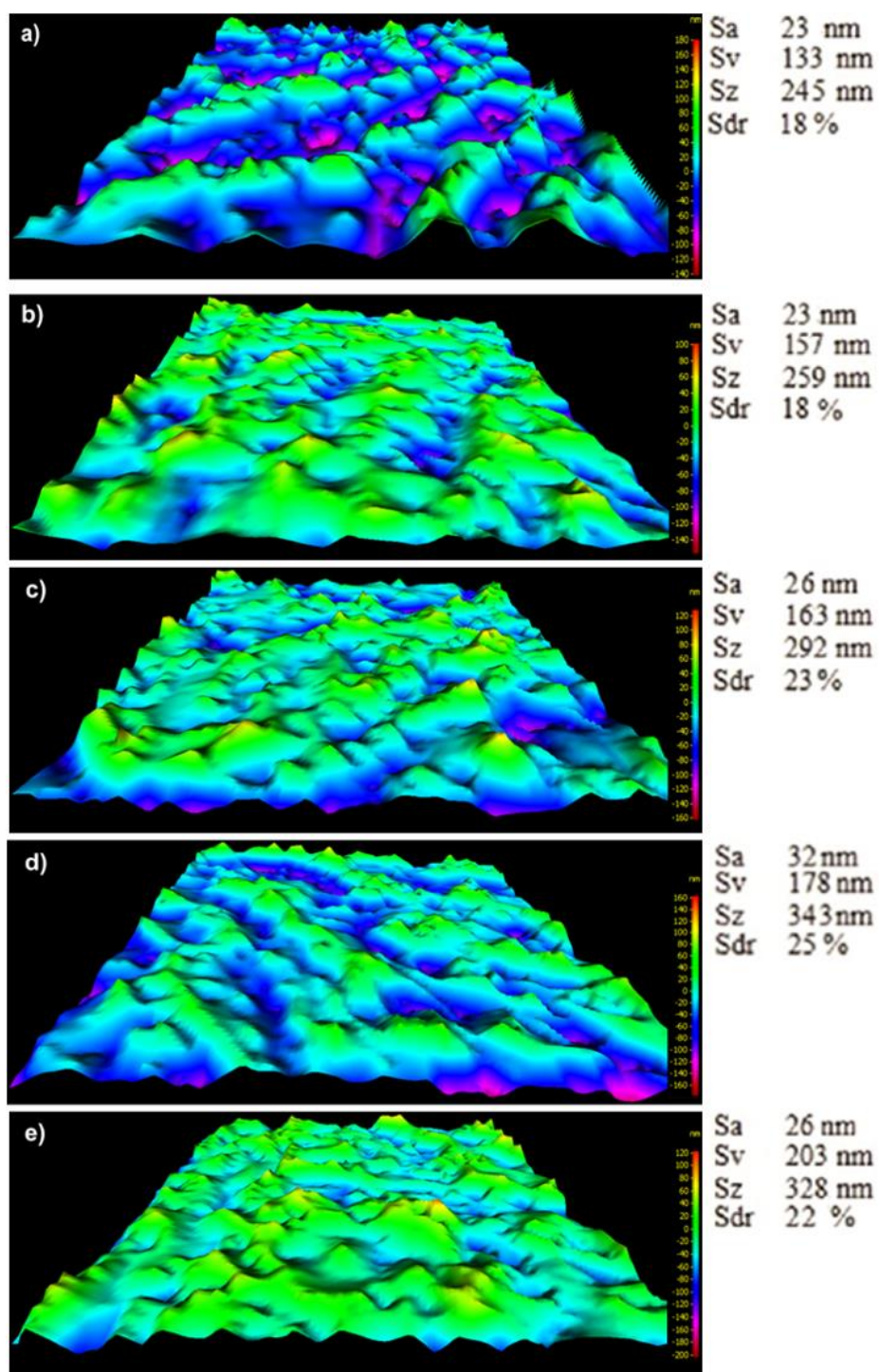
2.1.1. Analiza SEM/EDS

Analiza obrazów SEM (Rys. 4, 6) wykazała, że powierzchnia włókien niemodyfikowanych przędz meta- (mAr/0) (Rys. 4a) i para-aramidowych (pAr/0) (Rys. 6a) jest gładka z widocznymi pęknięciami wzdłużnymi i fibrylami, które znajdują się na powierzchni włókien para-aramidowych (Stepankova i wsp. 2008; Nejman i wsp. 2019, 2020). Obróbka w plazmie spowodowała zmiany topografii

powierzchni, zwiększenie nierównomierności i chropowatości, o czym świadczą obrazy SEM 3D oraz zmiany parametrów stereometrycznych (Rys. 5, Rys. 7). Średnia wysokość wybranego obszaru (S_a), maksymalna głębokość wybranego obszaru (S_v) i maksymalna wysokość wybranego obszaru powierzchni (S_z) dla przędzy mAr/0 wynoszą odpowiednio 23 nm, 133 nm i 245 nm (Rys. 5a). Współczynnik rozwinięcia powierzchni (S_{dr}) wynosi 18%. Po 10 min. obróbki wartości S_a i S_{dr} nie zmieniły się (Rys. 5b), a S_v i S_z wzrosły, odpowiednio do 157 nm i 259 nm. Po 30 min, wartości S_a , S_v , S_z i S_{dr} wzrosły, odpowiednio do 26 nm, 163 nm, 292 nm i 23% (Rys. 5c). Dla przędzy mAr po 60 min obróbki (mAr/60) wartości parametrów S_a i S_v wzrosły o 50% w stosunku do przędzy mAr/0, odpowiednio do 32 nm i 178 nm, S_z o 45% i wynosi 343 nm, a S_{dr} wynosi 25% (Rys. 5d). Po 90 min wartość S_v wzrosła do 203 nm, a wartości S_a , S_z i S_{dr} są niższe w stosunku do przędzy mAr/60 i wynoszą odpowiednio 26 nm, 328 nm i 22% (Rys. 5e). Może to być spowodowane zbyt dużą dawką energii i usunięciem wierzchniej warstwy polimeru, na której znajdowały się obszary o rozwiniętej powierzchni. Świadczą o tym fragmenty polimeru na powierzchni włókna (Rys. 5e).

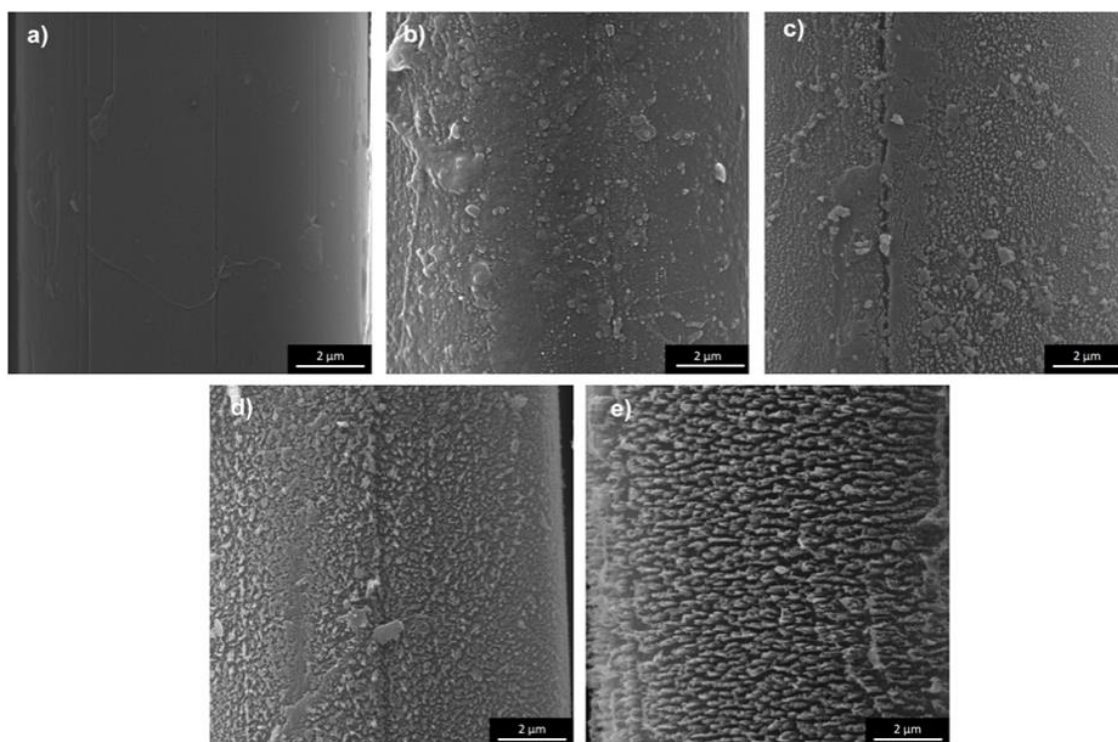


Rys. 4. Obrazy SEM powierzchni włókien przędzy meta-aramidowej:
a) niemodyfikowanej oraz po b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 90 min obróbki
w plazmie (powiększenie 20000×)

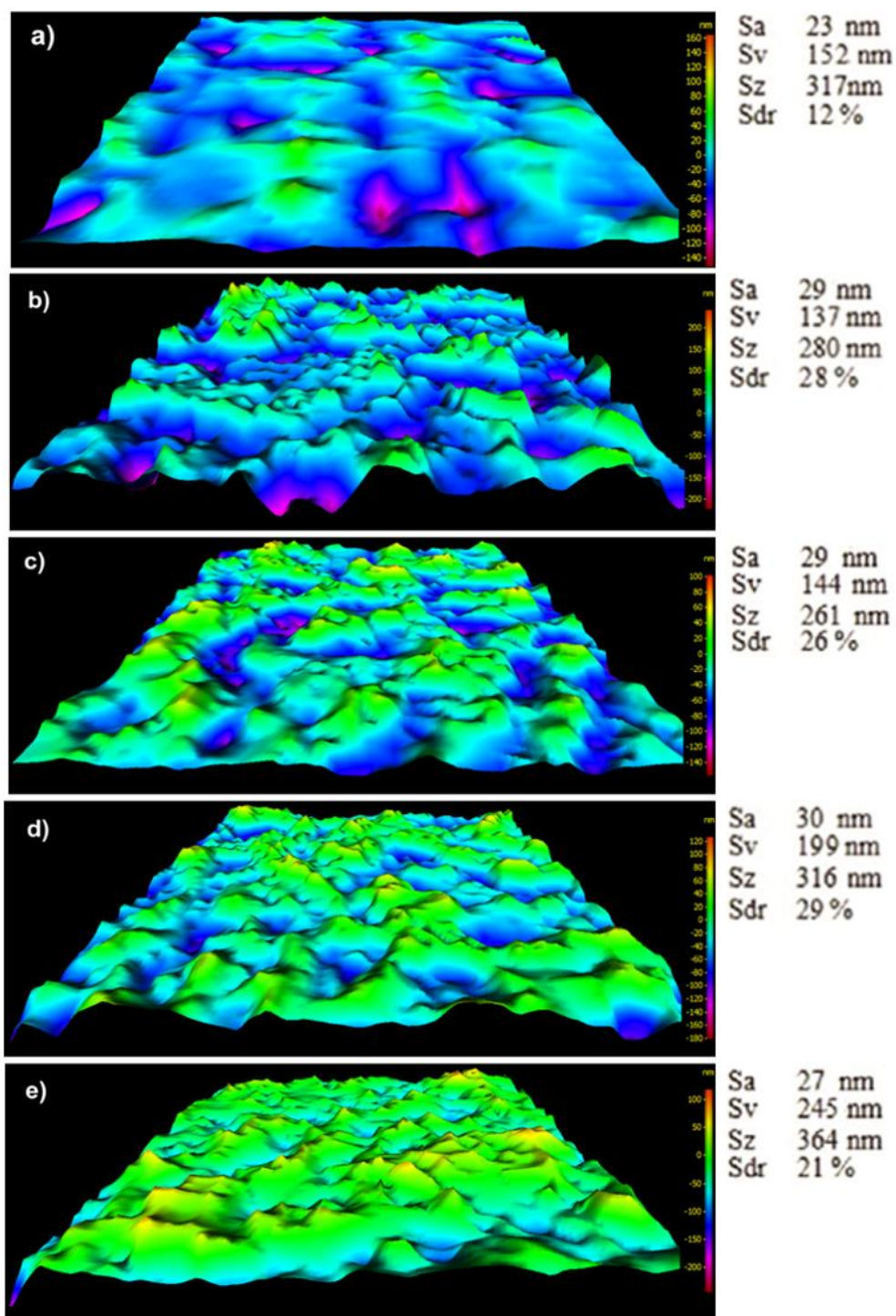


Rys. 5. Obrazy 3D SEM powierzchni włókien przędzy meta-aramidowej:
a) niemodyfikowanej oraz po b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 90 min obróbki
w plazmie

Dla przędzy pAr/0, wartości S_a , S_v , S_z i S_{dr} wynoszą odpowiednio 23 nm, 152 nm, 317 nm i 12% (Rys. 7a). Pęknięcia wzdłużne na powierzchni włókien przędzy pAr/0 są głębsze niż dla mAr/0. Po 10 min obróbki w plazmie, wartość S_a wzrosła do 29 nm (Rys. 7b), a po 30 i 60 min nie zmieniła się (rys. 7c-d). Po 90 min jest niższa w porównaniu z pAr/60 i wynosi 27 nm (Rys. 7e). Wartość S_v po 10 i 30 min obróbki obniżyła się w stosunku do pAr/0, odpowiednio do 137 nm i 144 nm, a po 60 i 90 min jest wyższa i wynosi odpowiednio 199 nm i 245 nm. Wartość S_z po 10 i 30 min. obniżyła się odpowiednio do 280 nm i 261 nm. Po 60 min. obróbki wartość S_z jest porównywalna (316 nm) z wartością dla przędzy pAr/0. Po 90 min. wartość S_z jest najwyższa i wynosi 364 nm. Wartość S_{dr} wzrosła do 28%, 26% i 29% odpowiednio dla przędzy pAr/10, pAr/30 i pAr/60. Dla przędzy pAr/90 wartość S_{dr} jest najniższa i wynosi 21%.



Rys. 6. Obrazy SEM powierzchni włókien przędzy para-aramidowej:
a) niemodyfikowanych oraz po b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 90 min obróbki
w plazmie (powiększenie 20000×)



Rys. 7. Obrazy 3D SEM powierzchni włókien przędzy para-aramidowej:
a) niemodyfikowanych oraz po b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 90 min obróbki
w plazmie (powiększenie 20000×)

Istnieje wyraźna różnica w morfologii powierzchni przędz niemodyfikowanych i po obróbce w plazmie. Na stosunkowo gładkiej powierzchni pokrytej wzdłużnymi

wgłębieniami i mikrofibrylami nie widać fragmentów polimeru. Jednak po obróbce w plazmie, na chropowatej powierzchni włókien aramidowych, powstają liczne ubytki i fragmenty polimeru włóknotwórczego, w wyniku trawienia plazmowego. Obróbka plazmowa powoduje degradację polimeru w wyniku bombardowania jonami, elektronami i wolnymi rodnikami. Trendy zmian parametrów stereometrycznych związanych z chropowatością powierzchni były zgodne z trendami widocznymi na obrazach SEM i 3D SEM. Wraz ze wzrostem czasu obróbki plazmą coraz większe fragmenty były równomiernie rozmieszczone na znacznie bardziej chropowatej powierzchni. Gdy czas obróbki plazmą wydłużył się do 90 min, chropowatość powierzchni obu rodzajów aramidów zmniejszyła się, co można przypisać procesowi ciągłego trawienia lub ablacji. Potwierdzają to wyniki badań Wang i wsp. (Wang i wsp. 2015), którzy modyfikowali przędzę para-aramidową metodą plazmowej indukowanej polimeryzacji w fazie gazowej (PIVPGP) w atmosferze O₂, N₂ i Ar (100 W, 5, 10, 15, 20 min). Wzrost porowatości i bruzd na powierzchni włókien meta-aramidowych poddanych działaniu plazmy mikrofalowej (200 W) zaobserwowali Ji i wsp. (Ji i wsp. 2012). Wpływ plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym DSCBD (Diffuse Surface Coplanar Barrier Discharge) na zmiany chropowatości meta- i para-aramidu (300 W, 30 s, 2 min i 5 min) badała Stepankova i wsp. (Stepankova i wsp. 2008). Stwierdzili oni wzrost chropowatości włókien meta-aramidowych i brak zmian we włóknach para-aramidowych, podobnie jak w badaniach Biro i wsp. (50-60 W, 200 s) (Biro i wsp. 1993). Zespoły (Hwang i wsp. 2003; Wu 2004; Jia i wsp. 2010) wykorzystujące plazmę: NH₃, O₂ i H₂O (30 W, 10 min) (Wu 2004), plazmę atmosferyczną DBD (143,5 W, 12 s) (Jia i wsp. 2010), plazmę pod ciśnieniem atmosferycznym oraz mieszanek He/powietrze jako gaz roboczy (5, 30, 60 s) (Hwang i wsp. 2003) nie stwierdził zmian w topografii powierzchni włókien para-aramidowych. Poncil i wsp. (Poncin-Epaillard i wsp. 1994) zaobserwowali wygładzenie powierzchni i zanik fibryli na powierzchni włókien przędzy para-aramidowej po zastosowaniu plazmy atmosferycznej (60 W, 3 min) i azotu jako gazu roboczego. Sheu i wsp. (Sheu i Shyu 1994) po obróbce przędzy para-aramidowej w plazmie NH₃, O₂, H₂O (100 W, 10 min) odnotowali wzrost chropowatości i nierównomierności na powierzchni włókien dla wszystkich trzech rodzajów gazów. Biswas i wsp. (Biswas i wsp. 2013) zaobserwowali wzrost chropowatości włókien para-aramidowych wraz ze wzrostem czasu aktywacji w plazmie pod ciśnieniem atmosferycznym (4 kW, 30 s, 1 min, 2 min, 3 min). Brown i wsp. (Brown i wsp. 1992),

traktując tkaninę para-aramidową plazmą NH_3 (100 W od 0,25 do 20 min) zaobserwowali wzrost fibrylizacji powierzchni. Chen i wsp. (Chen i wsp. 2009) badali wpływ plazmy pod ciśnieniu atmosferycznym (720 W) na zmiany topografii powierzchni kolejnych warstw tkaniny para-aramidowej 3D. Zauważyli największy wzrost chropowatości głównie na powierzchni włókien pierwszej warstwy tkaniny 3D. Efekt ten był coraz słabszy w głębszych warstwach tkaniny. Chen i wsp. (Chen i wsp. 2009) badając wpływ plazmy tlenowej (200 W, 5, 10, 15, 20 min) stwierdzili wzrost chropowatości przędzy para-aramidowej wraz ze wzrostem czasu aktywacji. Gu i wsp. (Gu i wsp. 2012) zaobserwowali wzrost nierównomierności powierzchni włókien para-aramidowych po obróbce plazmą argonową (300 W, 60 s) za pomocą dielektrycznego wyładowania barierowego (DBD). Lange i wsp. (De Lange i Akker 2012) stwierdzili wzrost chropowatości powierzchni włókien para-aramidowych za pomocą plazmy atmosferycznej (400 W, 0,1 s) w obecności powietrza i azotu. Wzrost fibrylacji na powierzchni włókien tkaniny para-aramidowej zaobserwowali Guo i wsp. (Guo i wsp. 2009) po obróbce w plazmie powietrznej (50 W, 25 min), podobnie jak Jia i wsp. (Jia i wsp. 2011) po obróbce włókien para-aramidowych plazmą atmosferyczną DBD (143,5 W, 18 s).

Analiza SEM/EDS przędzy mAr/0 i pAr/0 wykazała obecność C, N i O oraz śladowe ilości Na i S tylko w przypadku pAr (Tabela 4). Obecność sodu i siarki wynika z technologii produkcji włókien aramidowych. Dla meta-aramidu obecność Na wynika z reakcji dwóch komonomerów w tetrahydrofuranie. Powstaje zawiesina oligomeru, który reaguje z węglanem sodu i tworzy się polimer (Mather i Wardman 2011). Podczas obróbki w plazmie, z powierzchni włókien usuwana jest preparacja, stąd redukcja udziału C i N. Udział O wzrasta wraz ze wzrostem czasu obróbki w plazmie. Udział Na wynosi 0,1% wag. i nie zmienia się po 30 min.. Po kolejnych czasach obróbki plazmą sód nie występuje, co może być spowodowane odrywaniem się fragmentów włókien, co widać na obrazach SEM i 3D SEM. Para-aramid powstaje w wyniku kondensacji 1,4-diaminobenzenu i chlorku tereftaloilu. Włókna pAr zanurza się w kwasie siarkowym, a następnie dodaje się wodorotlenek sodu w celu zobojętnienia. Produktem neutralizacji jest siarczan sodu (Mather i Wardman 2011). W przypadku przędzy para-aramidowej, obróbka w plazmie powoduje usunięcie preparacji oraz redukcję zawartości węgla i azotu. Siarczan sodu pozostaje na powierzchni. Stąd wzrost udziału tlenu i nieznaczny wzrost udziału Na (od 0,5% wag. do 0,8% wag.) i S (od 0,5% wag. do 0,8% wag.) po 60 min obróbki plazmą. Dla 90 min obróbki spadek udziału Na i S świadczy o oderwaniu

się fragmentów polimeru, co widać na obrazach SEM i 3D SEM. Aby zweryfikować, czy zmiany udziałów pierwiastków, po obróbce w plazmie, są istotne statystycznie, przeprowadzono analizę istotności różnic, za pomocą testu t-Studenta. Eksperymentalne wartości t (Tabela 3) obliczono dla $p = 0,05$ i $t_{(0,05, 4)} = 2,78$ (wartość $t_{(0,05, 4)}$ pochodzi z tabel statystycznych) dla średnich wartości procentowych C, N, O (Tabela 4).

Tabela 4. Średnie wartości procentowych udziałów wagowych pierwiastków z odchyleniami standardowymi dla przędz meta i para-aramidowych niemodyfikowanych i po obróbce w plazmie

Procentowy udział wagowy pierwiastków [% wag.]					
Przędza	C	N	O	Na	S
mAr/0	68,0 ± 0,3	12,9 ± 0,1	19,1 ± 0,2	0,2 ± 0,1	-
mAr/10	67,0 ± 0,8	13,7 ± 0,7	19,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	-
mAr/30	67,3 ± 0,5	12,8 ± 0,7	19,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1	-
mAr/60	67,1 ± 0,7	12,4 ± 0,7	20,5 ± 0,3	-	-
mAr/90	67,2 ± 0,5	12,2 ± 0,7	20,6 ± 0,3	-	-
pAr/0	67,7 ± 0,6	11,0 ± 0,7	20,3 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
pAr/10	66,4 ± 0,7	11,3 ± 0,7	21,4 ± 0,3	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
pAr/30	66,1 ± 0,7	11,0 ± 0,7	21,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
pAr/60	65,3 ± 0,7	10,7 ± 0,6	22,5 ± 0,2	0,8 ± 0,0	0,8 ± 0,1
mAr/90	65,8 ± 0,3	10,0 ± 0,3	23,1 ± 0,2	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,1

Tabela 5. Analiza istotności statystycznej (t) zmian procentowych udziałów wagowych na podstawie testu t-Studenta dla $t_{(0,05, 4)} = 2,78$ (wartości t pochodzą z tabel statystycznych)

		Eksperymentalna wartość t		
Przędza		t _C	t _N	t _O
mAr/0 vs	mAr/10	2,07	2,10	1,68
	mAr/30	0,12	0,01	3,80
	mAr/60	1,96	1,10	6,14
	mAr/90	0,53	2,60	7,03
pAr/0 vs	pAr/10	2,56	0,42	3,73
	pAr/30	3,03	0,04	6,32
	pAr/60	4,71	0,59	8,76
	pAr/90	5,17	2,28	9,80

Zawartość tlenu na powierzchni obu rodzajów włókien wzrasta wraz ze wzrostem czasu obróbki w plazmie.

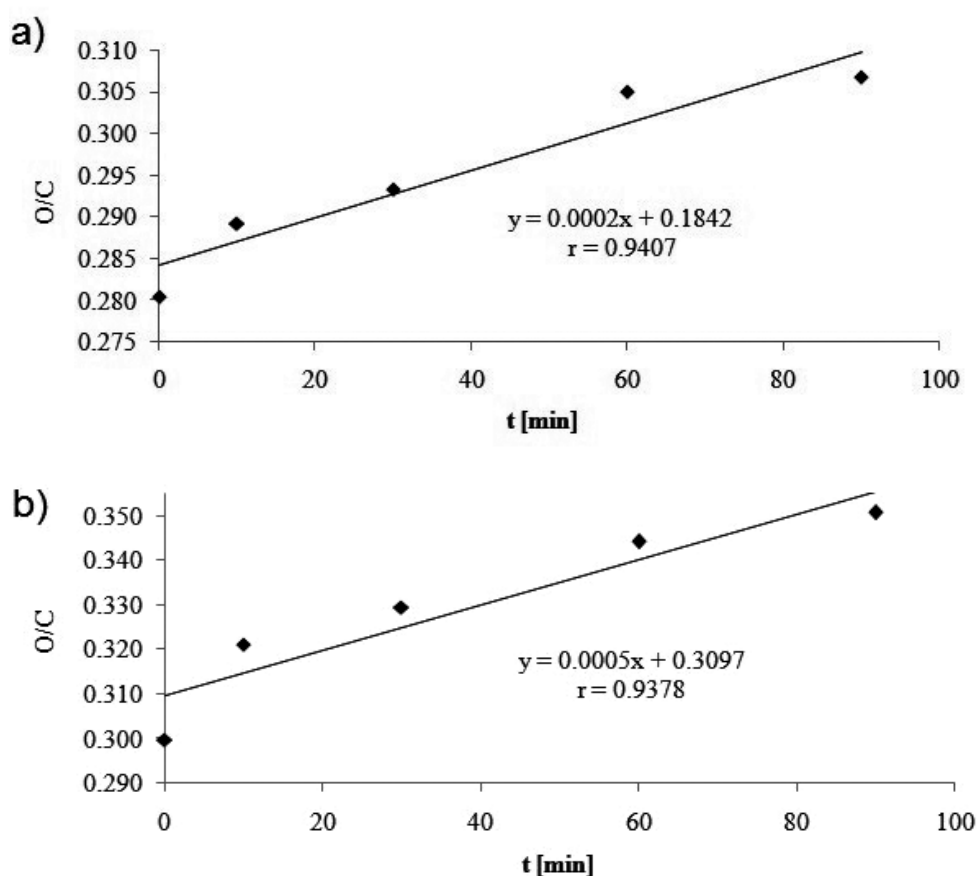
W przypadku przędzy meta-aramidowej, największy i istotny statystycznie wzrost udziału O w porównaniu do przędzy mAr/0, następuje po 30, 60 i 90 min (Tabela 5), odpowiednio z 19,1 %wag. do 19,7% wag., 20,5% wag. i 20,6% wag.. Obróbka w plazmie powoduje nieznaczny spadek udziału C i N, a zmiany te nie są istotne statystycznie. Podobnie Stepankova i wsp. (Stepankova i wsp. 2008) zaobserwowali wzrost zawartości O, spadek zawartości C i brak zmian zawartości N dla włókien meta-aramidowych.

Dla przędzy para-aramidowej wzrost udziału O jest istotny statystycznie dla wszystkich czasów obróbki. Udział O wzrósł z 20,3% wag. do 21,4% wag., 21,8% wag., 22,5% wag. i 23,1% wag., odpowiednio po 10, 30, 60 i 90 min obróbki w plazmie. Obniżenie udziału C z 67,7% wag. dla pAr/0 do 66,1% wag., 65,3% wag. i 65,8% wag. jest istotne statystycznie, odpowiednio po 30, 60 i 90 min. Spadek udziału N nie jest istotny statystycznie.

Wzrost zawartości O i spadek zawartości C i N zaobserwował Jia i wsp. (Jia i wsp. 2010), Wu i wsp. (Wu i wsp. 1997) oraz Wang i wsp. (Wang i wsp. 2008). Lange i wsp. (De Lange i Akker 2012) zaobserwowali wysoki wzrost zawartości O. Jia i wsp. (Jia i wsp. 2011) wykazali spadek zawartości O i wzrost zawartości C. Gu i wsp. (Gu i wsp. 2012) odnotowali spadek zawartości O, C i N. Biswas i wsp. (Biswas i wsp. 2013) stwierdzili nieznaczny spadek zawartości O i N oraz wzrost zawartości C. Zmiany zawartości pierwiastków na powierzchni aramidowych materiałów włókienniczych wynikają z zastosowania różnych rodzajów plazmy, warunków obróbki w plazmie oraz pozostałości preparatów przędzalniczych.

W przypadku przędzy para-aramidowej zawartość O przed i po obróbce w plazmie jest wyższa niż w przypadku przędzy meta-aramidowej. Różnice te wynikają z konfiguracji łańcucha molekularnego i podstawienia grup aromatycznych. Para-aramid składa się z długich łańcuchów molekularnych, które są silnie zorientowane i wykazują silne wiązania międzycząsteczkowe w pozycji para. Wiązania wodorowe utworzone ze szkieletu para-podstawionego łączą sąsiednie łańcuchy, tworząc ułożone w stos arkusze, które zwijają się w „mikrofibryle” i łączą się, tworząc włókno. Ta hierarchiczna struktura wpływa na bardziej równomierną strukturę krystaliczną para-aramidu. W meta-aramidzie, grupa aminowa znajduje się w orientacji meta w pierścieniu fenylowym w monomerze. Ta niewielka różnica w strukturze molekularnej zmienia kąty wiązania fenyl-azot i fenyl-węgiel, powodując „zgniecioną” strukturę łańcucha, która nie może krystalizować w ułożone arkusze. Powoduje to, że meta-aramid przyjmuje

nieuporządkowaną strukturę z losowo ułożonymi łańcuchami polimerowymi, co skutkuje niższą krystalicznością niż w przypadku para-aramidu (Inagaki i wsp. 1992; Nejman i wsp. 2019). Różnica w ułożeniu struktury obu aramidów, wpływa na dostępność poszczególnych grup funkcyjnych. Ze względu na hierarchiczną strukturę para-aramidu, grupy karbonylowe, aminowe i pierścien fenyłowy są lepiej dostępne w porównaniu do meta-aramidu, który jest nieuporządkowany, a grupy karbonylowe i aminowe w „zgniecionej” strukturze mogą znajdować się między pierścieniami fenyłowymi, co ogranicza ich dostępność, a tym samym zmniejsza zawartość tlenu (Nejman i wsp. 2019).



Rys. 8. Wpływ czasu obróbki na wartość O/C dla przędzy
a) meta- i b) para-aramidowej

Rys. 8 przedstawia wpływ czasu obróbki plazmą na zmiany wartości stosunku O/C na powierzchni włókien. Dla obu przędz wartości O/C rosną liniowo wraz ze wzrostem czasu obróbki i są one wyższe dla przędz para-aramidowych. Po 90 min wzrost O/C wynosi 10% i 17%, odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej w stosunku do przędz nieplazmowanych. Wzrost O/C zaobserwowano również we wcześniejszych

badaniach nad wpływem wyładowań koronowych na właściwości tkaniny meta- i para-aramidowej (Nejman i wsp. 2019).

Wzrost O/C zanotowali Wu i wsp. (Wu i wsp. 1997; Hwang i wsp. 2003; Wang i wsp. 2008; Chen i wsp. 2019) dla włókien para-aramidowych oraz Guo i wsp. (Guo i wsp. 2009) dla tkaniny para-aramidowej. Spadek wartości O/C dla przędzy para-aramidowej zaobserwowali Jia i wsp. (Jia i wsp. 2011), Inagaki i wsp. (Inagaki i wsp. 1992) oraz Chen i wsp. (Chen i wsp. 2008).

2.1.2. Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni

W tabeli 6 zestawiono wartości kąta zwilżania przędz przed i po obróbce w plazmie, dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i dijdometanu (Θ_{DIM}). Wartości Θ_W , Θ_F i Θ_{DIM} maleją wraz ze wzrostem czasu obróbki w plazmie. Wartość Θ_W dla mAr/0 wynosi 65 deg. Dla kolejnych czasów obróbki maleje, odpowiednio do 55 deg (16%), 46 deg (30%), 43 (35%) po 10, 30 i 60 min. Dla przędzy mAr/90 wartość Θ_W nie zmienia się w stosunku do mAr/60. Wartość Θ_F maleje z 54 deg dla przędzy mAr/0, do 52 deg (4%), 45 deg (17%), 41 deg (24%) i 35 deg (36%), po kolejnych czasach obróbki w plazmie. Wartość Θ_{DIM} dla mAr/0 wynosi 60 deg i maleje po 10, 30 i 60 min. obróbki, odpowiednio do 50 deg (16%), 48 deg (20%), 42 deg (30%). Dla mAr/90 wartość Θ_{DIM} nie zmieniła się w porównaniu z mAr/60.

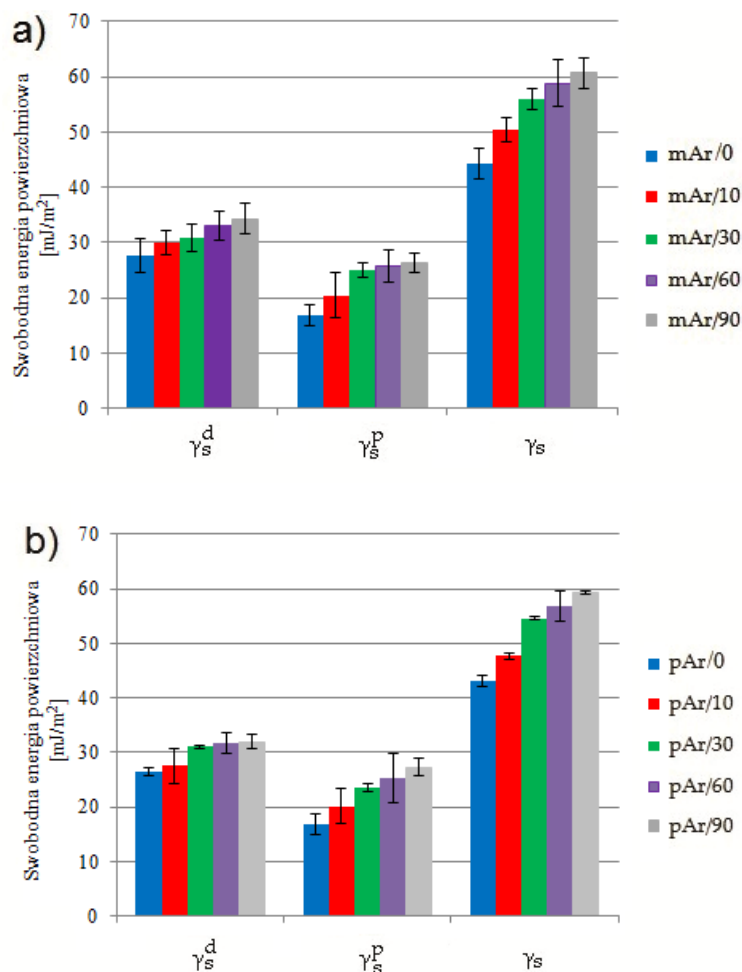
Dla pAr/0 wartość Θ_W wynosi 70 deg, a po kolejnych czasach obróbki w plazmie maleje odpowiednio do 57 deg (19%), 47 deg (32%), 43 deg (39%) i 40 deg (43%). Wartość Θ_F wynosi 64 deg i obniżyła się do 57 deg (10%), 52 deg (20%) i 46 deg (27%), odpowiednio po 10, 30 i 90 min. Po 60 min. wartość Θ_F jest zbliżona do wartości po 30 min. Z kolei wartość Θ_{DIM} jest niższa odpowiednio o 3% (55 deg), 7% (53 deg), 9% (52 deg) i 20% (46 deg), w porównaniu do pAr/0 (57deg).

Tabela 6. Średnie wartości kątów zwilżania przędzy meta- i para-aramidowych dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i dijdometanu (Θ_{DIM}) oraz ich odchylenia standardowe

Przędza	Kąt zwilżania		
	Θ_W , deg	Θ_F , deg	Θ_{DIM} , deg
mAr/0	65 ± 4	54 ± 6	60 ± 5
mAr/10	55 ± 4	52 ± 5	50 ± 4
mAr/30	46 ± 1	45 ± 4	48 ± 7
mAr/60	43 ± 6	41 ± 5	42 ± 7
mAr/90	41 ± 4	35 ± 8	41 ± 6
pAr/0	70 ± 3	64 ± 7	57 ± 5
pAr/10	57 ± 3	57 ± 6	55 ± 6
pAr/30	47 ± 2	52 ± 4	53 ± 3
pAr/60	43 ± 6	50 ± 6	52 ± 8
pAr/90	40 ± 3	46 ± 6	46 ± 5

Sheu i wsp. (Sheu i Shyu 1994) oraz Wang i wsp. (Wang i wsp. 2008) uzyskali podobną wartość kąta zwilżania wodą dla przędzy para-aramidowej. Zaobserwowali większy spadek jego wartości po obróbce plazmą niż uzyskano w tej pracy. Wang i wsp. (Wang i wsp. 2008) stwierdzili większy spadek kąta zwilżania dijdometanu dla włókien para-aramidowych. Jia i wsp. (Jia i wsp. 2010) oraz Biswas i wsp. (Biswas i wsp. 2013) uzyskali mniejszy spadek kąta zwilżania wodą dla włókien para-aramidowych oraz brak zmian dla dijdometanu. Ren i wsp. (Ren i wsp. 2007) uzyskali podobny spadek wartości kąta zwilżania wodą dla włókien para-aramidowych.

Wartości swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) oraz jej składowych polarnej (γ_s^p) i dyspersyjnej (γ_s^d) przędzy mAr/0 i pAr/0 wzrosły wraz z czasem obróbki plazmą. W celu zweryfikowania, czy zmiany wartości γ_s , γ_s^p , γ_s^d po obróbce w plazmie są istotne statystycznie, przeprowadzono analizę istotnych różnic za pomocą testu t-Studenta. Eksperymentalne wartości t (Tabela 7) obliczono dla $p = 0,05$ i $t_{(0,05, 4)} = 2,78$ (wartość $t_{(0,05, 4)}$ pochodzi z tabel statystycznych) dla średnich wartości γ_s , γ_s^p , γ_s^d (Rys. 9).



Rys. 9. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s) przędzy a) meta- i b) para-aramidowej przed i po obróbce w plazmie (γ_s^d – składowa dyspersyjna, γ_s^p – składowa polarna)

Tabela 7. Analiza istotności statystycznej (t) zmian wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowej dyspersyjnej i polarnej na podstawie testu t-Studenta dla $t_{(0,05; 4)} = 2,78$ (wartość $t_{(0,05; 4)}$ pochodzi z tabel statystycznych)

Przędza		Eksperymentalna wartość t		
		$t \gamma_s^d$	$t \gamma_s^p$	$t \gamma_s$
mAr/0 vs	mAr/10	1,16	1,39	3,12
	mAr/30	1,43	6,32	6,18
	mAr/60	2,38	4,45	4,98
	mAr/90	2,72	6,72	7,38
pAr/0 vs	pAr/10	0,67	2,11	7,17
	pAr/30	3,36	7,84	15,78
	pAr/60	1,34	3,90	7,24
	pAr/90	4,23	8,05	24,24

Dla mAr/0 wartość swobodnej energii powierzchniowej wynosi 44 mJ/m² (Rys. 9a). Po kolejnych czasach obróbki plazmą wzrosła, odpowiednio do 50 mJ/m² (13%), 55 mJ/m² (26%), 59 mJ/m² (33%) i 60 mJ/m² (37%), a zmiany te są istotne statystycznie (Tabela 7). Niskociśnieniowa plazma RF generowana jest w powietrzu i w tym stanie tlen i woda mogą być źródłem ozonu, tlenu atomowego i rodników hydroksylowych, które inicjują procesy utleniania i hydrolizy na powierzchni włókien. Grupy amidowe w łańcuchach aramidowych są atakowane i wiązanie amidowe pęka. Zjawiska te, wraz z generowaną wysoką energią promieniowania UV, otwierają możliwość pewnego usieciowania między łańcuchami. Po zerwaniu wiązań amidowych w łańcuchu włókien aramidowych powstają rodniki reagujące z tlenem. Następnie powstałe nadtlenki ulegają rozkładowi, w wyniku czego powstają grupy kwasu karboksylowego i nitrozowego (Mather i Wardman 2011). Powstawanie nowych grup funkcyjnych na powierzchni włókien aramidowych, m.in. grupy hydroksylowe, nitrozowe lub karboksylowe powodują, że włókna stają się bardziej hydrofilowe. Świadczy o tym obniżenie wartości kąta zwilżania wodą (Tabela 6) oraz wzrost wartości składowej polarnej (γ_s^p) (Rys. 9a), która dla przędzy mAr/0 wynosi 17 mJ/m². Po 10 min obróbki wartość γ_s^p wzrosła do 21 mJ/m² (22%), ale wzrost ten nie jest istotny statystycznie. Po 30 min nastąpił wzrost do 25 mJ/m² (49%) i jest istotny statystycznie. Wartość ta nie zmienia się dla kolejnych czasów obróbki w plazmie. Dla mAr/0 wartość składowej dyspersyjnej γ_s^d (Rys. 9a) wynosi 28 mJ/m². Wartość γ_s^d jest wyższa o 9% (31 mJ/m²) po 10 min i pozostaje bez zmian po 30 min, a dla mAr/60 i mAr/90 wartość składowej dyspersyjnej wzrosła, odpowiednio do 34 mJ/m² (20%) i 35 mJ/m² (25%). Zmiany te nie są istotne statystycznie. Wzrost wartości γ_s^d związany jest ze zmianami topografii powierzchni włókien (Rys. 4, 6). Wraz ze wzrostem czasu obróbki zwiększa się chropowatość i nierównomierność powierzchni oraz wzrastają wartości parametrów stereometrycznych, co wskazuje na większe rozwinięcie powierzchni.

Wartość swobodnej energii powierzchniowej γ_s dla przędzy pAr/0 wynosi 43 mJ/m² (Rys. 9b). Po kolejnych czasach obróbki, wartości γ_s są wyższe o 10% (47 mJ/m²), 26% (54 mJ/m²), 30% (56 mJ/m²) i 34% (58 mJ/m²) w porównaniu do pAr/0, a zmiany te są istotne statystycznie. Tak jak w przypadku przędz meta-aramidowych, dla przędz para-aramidowych tworzenie nowych grup funkcyjnych na powierzchni włókien, np. grup hydroksylowych, nitrozowych lub karboksylowych doprowadziło do zwiększenia hydrofilowości włókien, o czym świadczy spadek wartości kąta zwilżania wodą (Tabela 6) oraz wzrost składowej polarnej (γ_s^p) (Rys. 9b). Wartość składowe

polarnej dla przędzy pAr/0 wynosi 17 mJ/m². Wraz ze wzrostem czasu obróbki w plazmie, nastąpił wzrost wartości γ_s^p do 20 mJ/m² (20%) po 10 min. Po kolejnych czasach, wzrost wartości γ_s^p do 24 mJ/m² (40%), 26 mJ/m² (50%) i 28 mJ/m² (62%) jest istotne statystycznie. Dla pAr/0 wartość składowej dyspersyjnej wynosi 26 mJ/m² i nie zmieniała się znacząco po 10 min obróbki w plazmie. Istotny statystycznie, znacznie większy wzrost do 31 mJ/m² (18%), stwierdzono dla przędzy pAr/30. Dla kolejnych czasów wartość γ_s^d pozostaje bez zmian w stosunku do przędzy pAr/30. Te niewielkie zmiany, związane są z fibrylizacją powierzchni niemodyfikowanych włókien. Obecność fibryli powoduje wzrost nierównomierności powierzchni, co wpływa na wyższą wartość składowej dyspersyjnej, związanej z topografią powierzchni. W wyniku obróbki w plazmie, fibryle zostały usunięte z powierzchni włókien, co spowodowało niewielki wzrost składowej dyspersyjnej.

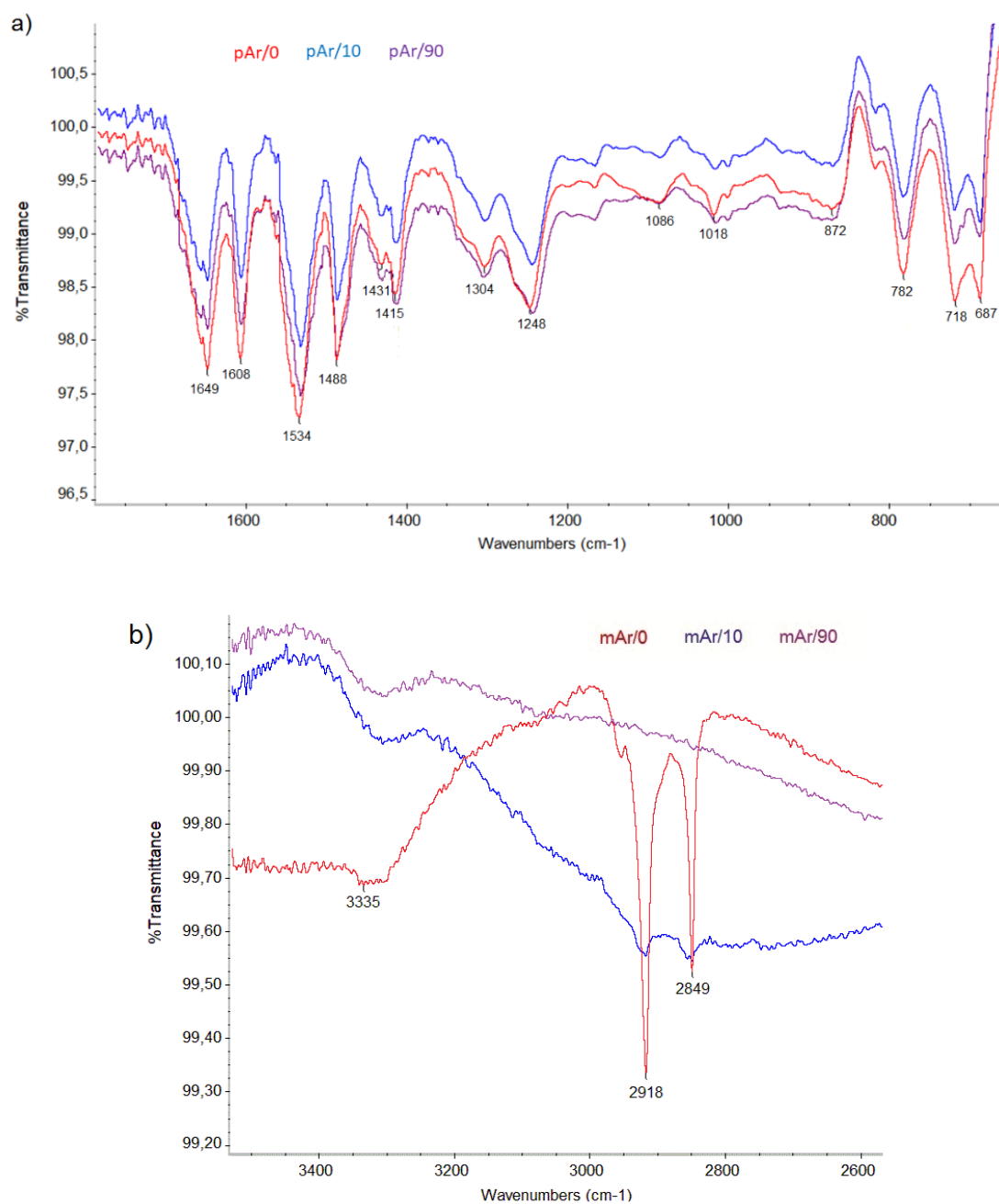
Obróbka w plazmie powoduje wzrost zwilżalności powierzchni włókien. Wzrost swobodnej energii powierzchniowej, dla przędzy para-aramidowej, wynika z większego wzrostu składowej polarnej, związanej z dipolami generowanymi na powierzchni włókien, a mniej z sił Van der Waalsa, związanymi z niewielkim wzrostem składowej dyspersyjnej. W przypadku przędzy meta-aramidowej, nastąpił niewielki wzrost składowej polarnej i większy wzrost składowej dyspersyjnego.

2.1.3. Analiza FTIR

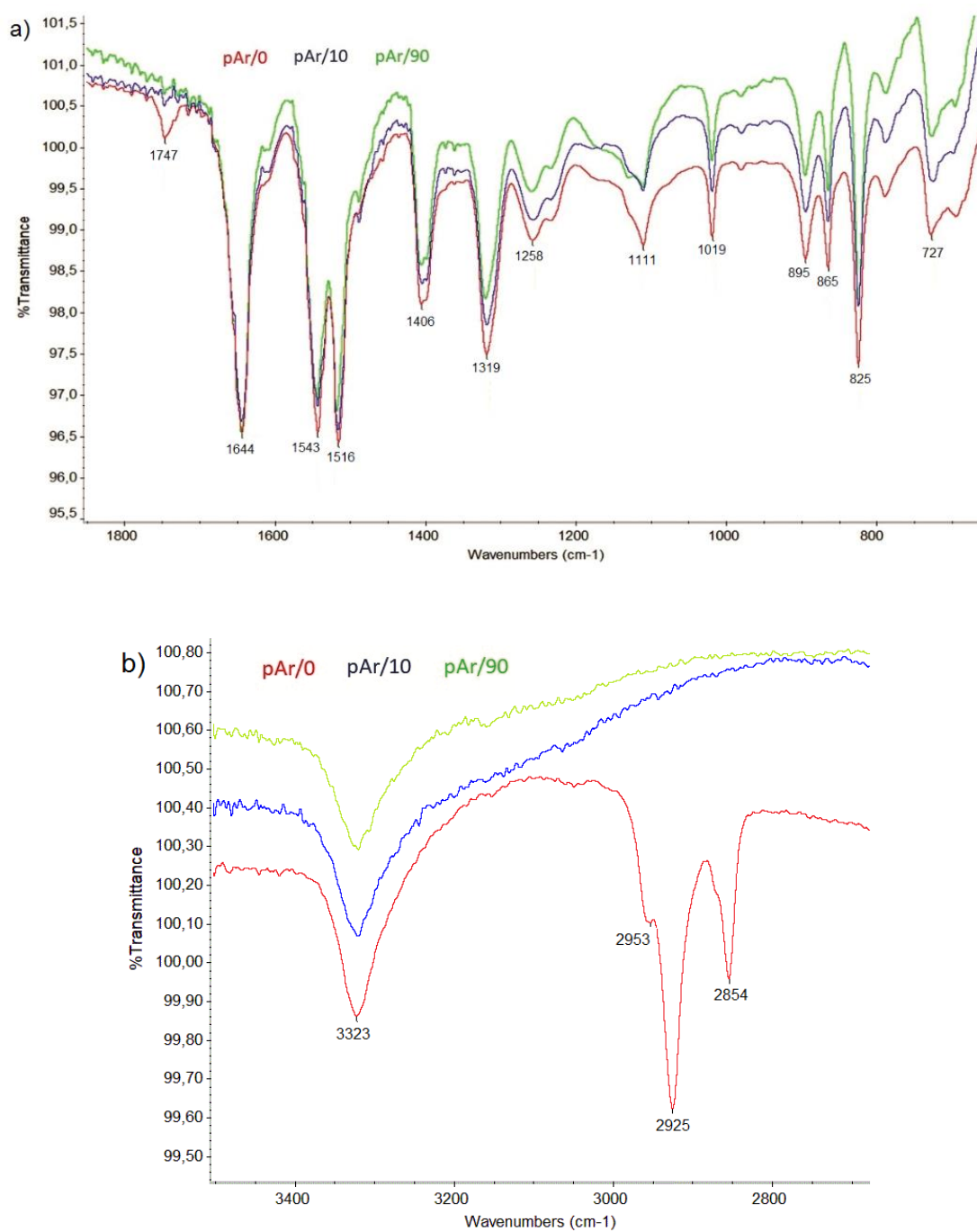
W Tabeli 6 zestawiono charakterystyczne pasma i ich liczby falowe dla przędzy mAr/0 i pAr/0. W widmach dla obu przędz (Rys. 10, 11) zaobserwowano podwójne pasmo przy 2849 i 2918 cm⁻¹ dla mAr/0 i 2854 oraz 2925 cm⁻¹ dla pAr/0. Pasma te wskazują na obecność łańcucha alkilowego, który pochodzi od preparacji na powierzchni włókien. W przypadku para-aramidu, również wiązanie karbonyłowe (1748 cm⁻¹) jest obecne jako fragment strukturalny preparacji, która jest usuwana podczas pierwszych 10 min obróbki plazmą. Ponieważ zmiany topografii powierzchni można zaobserwować bez ich wpływu na widmo FTIR, to można stwierdzić, że podczas obróbki plazmą, aramidy rozpadają się na fragmenty o małej masie cząsteczkowej, które są usuwane z powierzchni włókien. Niskie ciśnienie w komorze plazmowej sprzyja procesowi usuwania małocząsteczkowych produktów trawienia powierzchni włókien.

Tabela 8. Zestawienie pasm FTIR dla przędzy meta- i para-aramidowej

Przędza meta-aramidowa		Przędza para-aramidowa	
Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Villar-Rodil i wsp. 2001; Zheng i wsp. 2014)	Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Biro i wsp. 1993; Jia i wsp. 2010; Shebanov i wsp. 2016)
687	C-H poza płaszczyznę w meta- podstawionym pierścieniu aromatycznym	689	C-H poza płaszczyznę w para- podstawionym pierścieniu aromatycznym
718	N-H zginające poza płaszczyznę	821	para- podstawiony fenyl
782	C-H poza płaszczyznę w meta- podstawionym pierścieniu aromatycznym	1306	C-N rozciągające
1248	C-N rozciągające, N-H zginające w płaszczyźnie, C-C rozciągające (Amid III)	1509	C=C rozciągające
1304	aromatyczne C-N rozciągające	1538	N-H zginające
1534	N-H zginające w płaszczyźnie, C-N rozciągające sprzężonej grupy C-N-H	1637	C=O rozciągające
1608	C=C rozciągające pierścienia aromatycznego	1740	C=O rozciągające
1649	C=O rozciągające (grupa karbonyłowa), C-N rozciągające	3323	N-H rozciągające
3335	N-H rozciągające		



Rys. 10. Widma FTIR referencyjnej przędzy meta-aramidowej i po obróbce w plazmie:
a) 600-1800 cm⁻¹, b) 2600-3550 cm⁻¹



Rys. 11. Widma FTIR referencyjnej przędzy para-aramidowej i po obróbce w plazmie:
a) 600-1800 cm^{-1} , b) 2600-3550 cm^{-1}

2.1.4. Badania właściwości termicznych

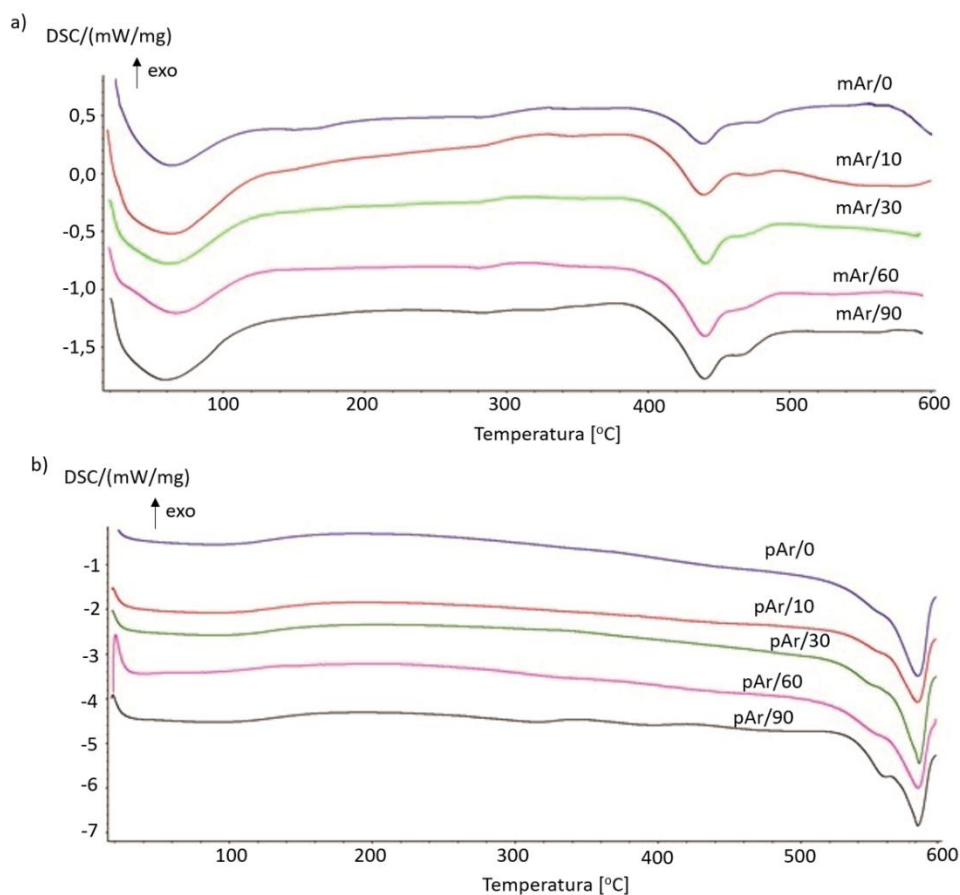
2.1.4.1. Analiza DSC

Na krzywej DSC, dla przędzy mAr/0 (Rys. 12a) w zakresie 20-120 °C obecny jest endotermiczny pik, który wskazuje na desorpcję wody. Proces degradacji przebiega dwuetapowo, w zakresie temperatur 406–491 °C, z maksimami pików endotermicznych przy 439 °C (pierwszy etap) i 478 °C (drugi etap), a ciepło rozkładu termicznego wynosi 95 J/g (Tabela 9). Wraz ze wzrostem czasu obróbki plazmą, początkowa temperatura degradacji termicznej wzrasta do 410 °C, 412 °C, 414 °C i 418 °C, odpowiednio dla przędzy mAr/10, mAr/30, mAr/60 i mAr/90. Temperatura końcowa i w maksimum pików 1 nie zmienia się znacząco, a temperatura pików 2 jest niższa i wynosi odpowiednio 474 °C, 472 °C, 467 °C i 466 °C po kolejnych czasach obróbki w plazmie. Ciepło rozkładu termicznego wzrasta odpowiednio do 100 J/g (6%), 106 J/g (11%), 116 J/g (22%) i 143 J/g (50%).

W przypadku przędzy pAr/0 (Rys. 12b), również obecny jest endotermiczny pik desorpcji wody w zakresie 20-120 °C. Proces degradacji pAr/0 zachodzi w dwóch etapach, w zakresie 525-591 °C, z maksimami endotermicznych pików przy 552 °C (pierwszy etap) i 582 °C (drugi etap). Ciepło rozkładu termicznego wynosi 271 J/g. Początkowa temperatura degradacji termicznej przędzy wzrasta wraz ze wzrostem czasu obróbki w plazmie do 530 °C, 532 °C, 534 °C i 537 °C. Temperatura końcowa nie zmienia się. Temperatura w maksimum pików 1, dla przędzy pAr/90, wzrosła do 558 °C, a dla krótszych czasów obróbki jest nieco niższa w porównaniu z przędzą pAr/0. Temperatura w maksimum pików 2 nie zmienia się dla kolejnych czasów obróbki. Po 10 min. obróbki w plazmie, ciepło rozkładu termicznego ΔH_{Deg} nie zmieniło się znacząco. Znaczący wzrost ΔH_{Deg} w stosunku do przędzy pAr/0, do 310 J/g (14%), nastąpił dla przędzy pAr/30. Ciepło rozkładu termicznego dla dwóch kolejnych czasów jest wyższe i wynosi 315 J/g (16%) i 329 J/g (21%). Zmiany te są zbliżone do zmian po obróbce tkaniny meta- i para-aramidowej za pomocą wyładowań koronowych (Nejman i wsp. 2019).

Wzrost ciepła i początkowej temperatury rozkładu termicznego mogą wynikać z faktu, że zastosowanie niskociśnieniowej plazmy powietrznej RF powoduje zamianę tlenu i wody zawartej w atmosferze w ozon i grupy OH[•], które inicjują procesy utleniania, hydrolizy

i fotodegradacji. Procesy te zachodzą na powierzchni aramidów i powodują niewielkie zmiany temperatur degradacji.



Rys. 12. Termogramy DSC procesu rozkładu termicznego przędzy:

a) meta- i b) para-aramidowych referencyjnych i po obróbce w plazmie

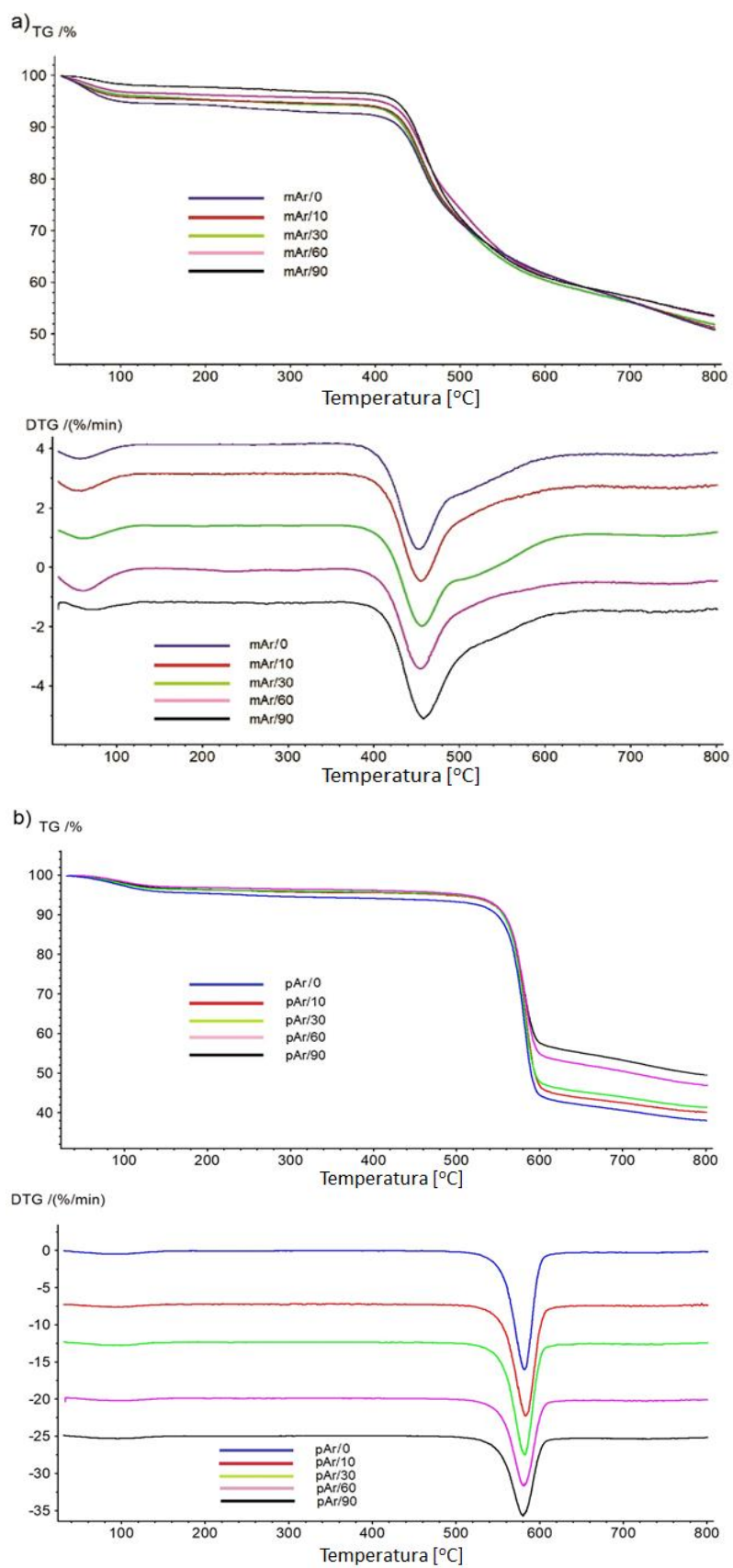
Tabela 9. Wyniki analizy DSC dla przędzy meta- i para-aramidowych referencyjnych i po obróbce w plazmie (*średnia wartość $\pm$ odchylenie standardowe)

Przędza	$T_{\text{Onset}}[^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{End}}[^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Peak1}}[^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{Peak2}}[^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H_{\text{Deg}}[\text{J/g}]$
mAr/0	$406 \pm 2^*$	491 ± 1	439 ± 1	478 ± 1	95 ± 2
mAr/10	410 ± 1	493 ± 1	439 ± 1	474 ± 1	100 ± 1
mAr/30	412 ± 1	492 ± 1	439 ± 1	472 ± 1	106 ± 1
mAr/60	414 ± 1	491 ± 1	440 ± 1	467 ± 1	116 ± 3
mAr/90	418 ± 1	492 ± 1	440 ± 1	466 ± 1	143 ± 5
pAr/0	527 ± 1	591 ± 1	552 ± 1	582 ± 1	271 ± 2
pAr/10	530 ± 1	590 ± 1	549 ± 1	583 ± 1	272 ± 2
pAr/30	532 ± 1	591 ± 1	550 ± 1	581 ± 1	310 ± 4
pAr/60	534 ± 1	590 ± 1	551 ± 1	582 ± 1	315 ± 5
pAr/90	537 ± 1	590 ± 1	558 ± 1	582 ± 1	329 ± 4

2.1.4.2. Analiza TG/DTG

Na krzywej TG, dla przędzy mAr/0 (Rys. 13a), występuje niewielki ubytek masy w zakresie 30-120 °C, odpowiadający pikowi desorpcji wody na krzywej DTG. Proces rozkładu termicznego przędzy mAr/0 przebiega dwuetapowo, w zakresie temperatur 414–583 °C, z maksimum pików przy 455 °C i 521 °C odpowiednio dla pików 1 i 2 (Tabela 10). Ubytek masy w temperaturze 800 °C wynosi 49%. Obróbka przędzy w plazmie nie powoduje znaczących zmian temperatur początkowych, a temperatura końcowa wzrasta do 592 °C, 596 °C, 602 °C i 604 °C, odpowiednio po 10, 30, 60 i 90 min obróbki w plazmie. Temperatura w maksimum pików 1, dla przędzy mAr/10, mAr/30, mAr/60 nie zmienia się w stosunku do mAr/0, a dla przędzy mAr/90 jest wyższa i wynosi 458 °C. Temperatura w maksimum pików 2 wzrasta do 525 °C dla mAr/10 i nie zmienia się po 30 min obróbki. Dla mAr/60 i mAr/90 nastąpił jej dalszy wzrost, odpowiednio do 530 °C i 542 °C. Wartość ubytku masy, po 90 min obróbki w plazmie, maleje do 46%.

Dla przędzy pAr/0, na krzywej TG (Rys. 13b), również obecny jest ubytek masy w zakresie 30-120 °C, co odpowiada pikowi desorpcji wody na krzywej DTG. Proces rozkładu termicznego zachodzi jednoetapowo, w zakresie temperatur 560-599 °C, z maksimum w 581 °C. Ubytek masy przędzy pAr/0, w temperaturze 800 °C wynosi 62%. Wydłużenie czasu obróbki, powoduje niewielki wzrost wartości temperatur początkowych. Po 90 min temperatura początkowa jest wzrosła do 564 °C. Temperatury końcowe i w maksimum pików nie zmieniają się wraz ze wzrostem czasu obróbki plazmą. Ubytek masy maleje do 60%, 59%, 53% i 50% po kolejnych czasach obróbki w plazmie. Podobne zmiany wystąpiły po obróbce tkaniny meta- i para-aramidowej za pomocą wyładowań koronowych (Nejman i wsp. 2019). Sun i wsp. (Zhenhua i wsp. 2019) również zaobserwowali zmniejszenie ubytku masy o około 2% po obróbce włókien para-aramidowych w plazmie tlenowej (300 V).



Rys. 13. Termogramy TG/DTG procesu rozkładu termicznego przędzy:
a) meta- i b) para-aramidowych referencyjnych i po obróbce w plazmie

Tabela 10. Wyniki analizy TG/DTG dla przędz meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych przed i po obróbce w plazmie (*średnia wartość $\pm$ odchylenie standardowe)

Przędza	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	T _{Peak2} [°C]	Ubytek masy w 800 °C [%]
mAr/0	414 $\pm$ 1*	583 $\pm$ 1	455 $\pm$ 1	521 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1
mAr/10	414 $\pm$ 1	592 $\pm$ 1	455 $\pm$ 1	525 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1
mAr/30	414 $\pm$ 1	596 $\pm$ 1	454 $\pm$ 1	525 $\pm$ 1	48 $\pm$ 1
mAr/60	413 $\pm$ 1	602 $\pm$ 1	456 $\pm$ 1	530 $\pm$ 1	47 $\pm$ 1
mAr/90	415 $\pm$ 1	604 $\pm$ 1	458 $\pm$ 1	542 $\pm$ 1	46 $\pm$ 1
pAr/0	560 $\pm$ 1	599 $\pm$ 1	582 $\pm$ 1	-	62 $\pm$ 1
pAr/10	561 $\pm$ 1	603 $\pm$ 1	583 $\pm$ 1	-	60 $\pm$ 1
pAr/30	562 $\pm$ 1	598 $\pm$ 1	582 $\pm$ 1	-	59 $\pm$ 1
pAr/60	564 $\pm$ 1	600 $\pm$ 1	581 $\pm$ 1	-	53 $\pm$ 1
pAr/90	564 $\pm$ 1	600 $\pm$ 1	580 $\pm$ 1	-	50 $\pm$ 1

Różnice we właściwościach termicznych oraz zmiany w wyniku obróbki w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF są związane z różnicami w sposobie produkcji i właściwościach fizykochemicznych obu włókien. Włókna meta-aramidowe są wytwarzane przez przędzenie w roztworze chemicznym zwanym metodą przędzenia na mokro. Półkryształiczne włókno składa się z łańcucha molekularnego częściowo zorientowanego wzdłuż osi włókna. Średnia zawartość wilgoci we włóknie wynosi 4,5% w normalnej atmosferze (Deopura i Padaki 2015).

Włókna para-aramidowe są formowane za pomocą metody dry-jet. Obecność wiązania amidowego w łańcuchu polimerowym sprzyja tworzeniu długiego łańcucha, pomagając w tworzeniu ciekłych kryształów. Włókno para-aramidowe składa się z całkowicie rozciągniętych łańcuchów ciekłokrystalicznych utworzonych wzdłuż osi włókna o bardzo wysokim stopniu krystaliczności i orientacji. W normalnej atmosferze średnia zawartość wilgoci we włóknie wynosi około 4,3%. Ze względu na różnicę stopnia krystaliczności gęstość para-aramidu wynosi 1,44 g/cm³, a meta-aramidu 1,38 g/cm³ (Deopura i Padaki 2015).

Trawienie poprzez obróbkę plazmą powietrzną powoduje zmiany na powierzchni włókien aramidowych. Usunięta została preparacja, co spowodowało niewielkie zmiany temperatur degradacji i wpłynęło na wzrost ciepła degradacji i zmniejszenie się ubytku

masy. Zastosowany czas obróbki wpływa na zawartość wody w obu przędzach (Rys. 13a, 13b). Spadek ubytku masy wody wynosi od około 6% do około 2% dla przędz meta-aramidowych i od około 5% do około 3% dla przędz para-aramidowych.

2.1.5. Badanie właściwości mechanicznych

Wytrzymałość właściwa przędzy mAr/0 wynosi 32 cN/tex (Rys. 14) i jest 4 razy niższa niż dla przędzy pAr/0 (130 cN/tex). W celu weryfikacji, czy zmiany wartości wytrzymałości właściwej po obróbce w plazmie są istotne statystycznie, przeprowadzono analizę istotności różnic za pomocą testu t-Studenta. Eksperymentalne wartości t (Tabela 11) oblicza się dla $p=0,05$ i $t_{(0,05; 9)}=2,26$ (wartości t w tabelach statystycznych) dla średnich wartości wytrzymałości właściwej.

W przypadku przędzy meta-aramidowej, po obróbce w plazmie, wartość wytrzymałości właściwej nieznacznie wzrasta do około 34 cN/tex (6%) po 10 min i pozostaje bez zmian po kolejnych czasach. Po 90 min wartość wytrzymałości właściwej jest porównywalna z przędzą niemodyfikowaną mAr/0. Istotny statystycznie wzrost nastąpił po 30 i 60 min obróbki w plazmie (Tabela 11).

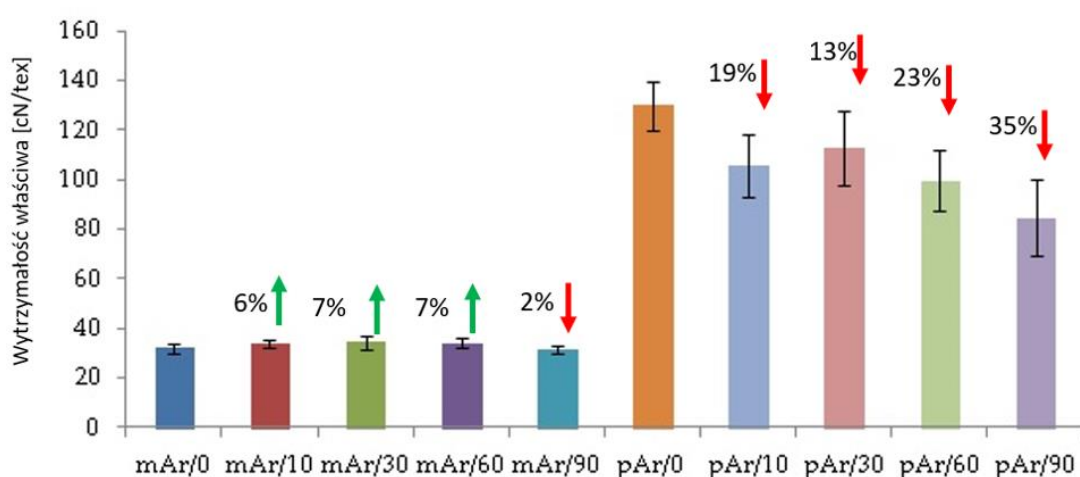
W przypadku przędzy para-aramidowej, wartość wytrzymałości właściwej jest maleje do 105 cN/tex (19%), 113 cN/tex (13%), 100 cN/tex (23%) i 85 cN/tex (35%), odpowiednio po 10, 30, 60 i 90 min. Zmiany te są istotne statystycznie po 10, 60 i 90 min obróbki.

Niewielki wzrost wytrzymałości właściwej przędz meta-aramidowych oraz jej spadek dla przędz para-aramidowych, po obróbce w plazmie, spowodowany jest różnicą w budowie i krystaliczności obu rodzajów aramidów. Nieuporządkowana struktura meta-aramidu, znacznie niższy stopień krystaliczności powoduje, że włókna przędzy meta-aramidowej są mniej podatne na działanie plazmy. Łańcuchy mogą zmieniać swoje położenie w strukturze i stają się bardziej wytrzymałe. Z kolei uporządkowana i wysokokrystaliczna struktura para-aramidu powoduje, że ulega on większym uszkodzeniom wywołanym działaniem plazmy. Jego struktura jest bardzo sztywna, a łańcuchy pod wpływem plazmy nie mogą swobodnie zmieniać swojego położenia w strukturze włókien.

Jia i wsp. (Jia i wsp. 2011) stwierdzili również spadek wytrzymałości na rozciąganie włókien para-aramidowych po obróbce plazmą DBD. Niewielki spadek wytrzymałości na rozerwanie włókien para-aramidowych obserwowali również Biswas

i wsp. (Biswas i wsp. 2013). W przeciwieństwie do tych badań, Liu i wsp. (Liu i wsp. 2006) nie zaobserwowali istotnych zmian w wytrzymałości na rozciąganie przędzy para-aramidowej po obróbce plazmą APPJ. Z kolei Hwang i wsp. (Hwang i wsp. 2003) zarejestrowali nieznaczny wzrost wytrzymałości na rozciąganie dla przędzy para-aramidowej po obróbce plazmą pod ciśnieniem atmosferycznym w atmosferze helu.

W porównaniu z naszą pracą, obserwowane przez innych autorów różnice w wytrzymałości włókien aramidowych mogą wynikać z różnic w trawieniu powierzchni utlenionego włókna na skutek zastosowania różnych rodzajów plazmy. Dlatego warunki obróbki plazmowej mają istotny wpływ na uzyskiwane wyniki.



Rys. 14. Wytrzymałość właściwa przędz meta- i para-aramidowych, niemodyfikowanych i po obróbce w plazmie

Tabela 11. Analiza istotności statystycznej (t) zmian wytrzymałości właściwej na podstawie testu t-Studenta dla $t_{(0,05; 9)} = 2,26$ (wartości $t_{(0,05; 9)}$ pochodzi z tabel statystycznych)

Eksperymentalna wartość t			
mAr/0 vs mAr/10	mAr/0 vs mAr/30	mAr/0 vs mAr/60	mAr/0 vs mAr/90
2,00	2,28	2,36	0,47
pAr/0 vs pAr/10	pAr/0 vs pAr/30	pAr/0 vs pAr/60	pAr/0 vs pAr/90
4,48	2,10	5,73	2,33

2.1.6. Podsumowanie wyników badań przygotowania przędz aramidowych do modyfikacji

Obróbka przędzy meta- i para-aramidowej w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF, spowodowała wzrost zwilżalności powierzchni włókien. Przędze stały się bardziej hydrofilowe. Wartość swobodnej energii powierzchniowej obu niemodyfikowanych przędz jest porównywalna i wynosi około 44 mJ/m^2 . Dla przędzy meta-aramidowej po 10 i 90 min obróbki wartość swobodnej energii powierzchniowej wzrosła odpowiednio do 50 mJ/m^2 i 60 mJ/m^2 , a dla przędzy para-aramidowej, odpowiednio do 47 mJ/m^2 i 58 mJ/m^2 . Wzrost hydrofilowości powierzchni włókien związany jest ze zrywaniem wiązań amidowych, pod wpływem plazmy i tworzeniem się nowych grup funkcyjnych, m.in. grup hydroksylowych, nitrozowych lub karboksylowych. Włókna stają się bardziej hydrofilowe, o czym świadczy obniżenie wartości kąta zwilżania wodą oraz wzrost wartości składowej polarnej. Dla obu rodzajów przędz wartość składowej polarnej wzrosła w większym stopniu niż składowej dyspersyjnej. Właściwości termiczne obu przędz uległy nieznacznej poprawie. Wzrost początkowej temperatury degradacji termicznej, ciepła rozkładu oraz obniżenie wartości ubytku masy spowodowane są usunięciem preparacji z powierzchni włókien. Po 10 min aktywacji wytrzymałość właściwa przędzy meta-aramidowej wzrosła z 32 cN/tex do 34 cN/tex , a po 90 min była porównywalna z wartością dla przędzy niemodyfikowanej. Dla przędzy para-aramidowej wytrzymałość właściwa zmniejszyła się ze 130 cN/tex odpowiednio do 105 cN/tex i 85 cN/tex .

Niskociśnieniowa plazma powietrzna RF oraz parametry modyfikacji, zostały zastosowane po raz pierwszy do obróbki aramidowych materiałów włókienniczych. Ten rodzaj plazmy daje przewagę nad innymi rodzajami plazmy, ponieważ zmienia powierzchnię włókien aramidowych, powoduje osłabienie przędzy para-aramidowej oraz brak istotnych zmian wytrzymałości przędzy meta-aramidowej. Niskociśnieniowa plazma powietrzna RF powoduje wzrost swobodnej energii powierzchniowej dla przędzy para-aramidowej, wynikający z większego wzrostu składowej polarnej, związanej z generowaniem dipoli na powierzchni włókien, niż niewielkim wzrostem składowej dyspersyjnej i związanymi z nią siłami Van der Waalsa. W przypadku przędzy meta-aramidowej wzrost swobodnej energii powierzchniowej związany jest z większym wzrostem składowej dyspersyjnej, niż niewielkim wzrostem składowej polarnej. Dla obu

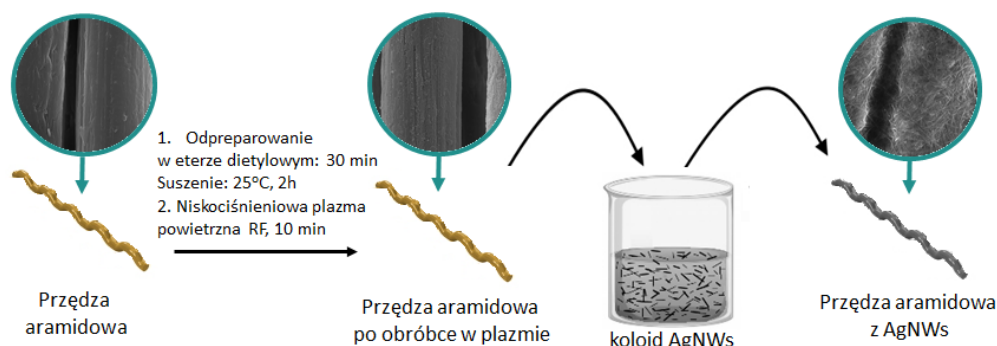
rodzajów przędz, 10 min obróbki w plazmie jest wystarczające do przygotowania ich powierzchni do planowanej nanomodyfikacji, ze względu na wzrost wytrzymałości właściwej dla przędzy meta-aramidowej i jej najmniejszy spadek dla przędzy para-aramidowej. Również zmiany w topografii powierzchni i wzrost hydrofilowości są wystarczające dla najkrótszego czasu obróbki.

2.2. Funkcjonalizacja przędz za pomocą AgNWs i ich charakterystyka

Na podstawie wyników badań opisanych w Podrozdziale 2.1. „Przygotowanie przędz aramidowych do modyfikacji i ich charakterystyka” oceniono, że dla obu rodzajów przędz, 10 min obróbki w plazmie jest wystarczające do przygotowania powierzchni do planowanej nanomodyfikacji. Wynika to ze wzrostu wytrzymałości właściwej dla przędzy meta-aramidowej i jej niewielkiego spadku dla przędzy para-aramidowej oraz odpowiednich zmian topografii powierzchni i wzrostu hydrofilowości.

2.2.1. Modyfikacja przędz za pomocą AgNWs

Po odpreparowaniu przędz w eterze dietylowym i 10 min obróbki w plazmie, przędze zanurzano w koloidzie AgNWs na 1 min., a następnie suszono w stanie rozwieszonym w 25 °C do stałej masy (Rys. 15). Aplikację koloidu AgNWs powtarzano 1, 5 i 10 razy.



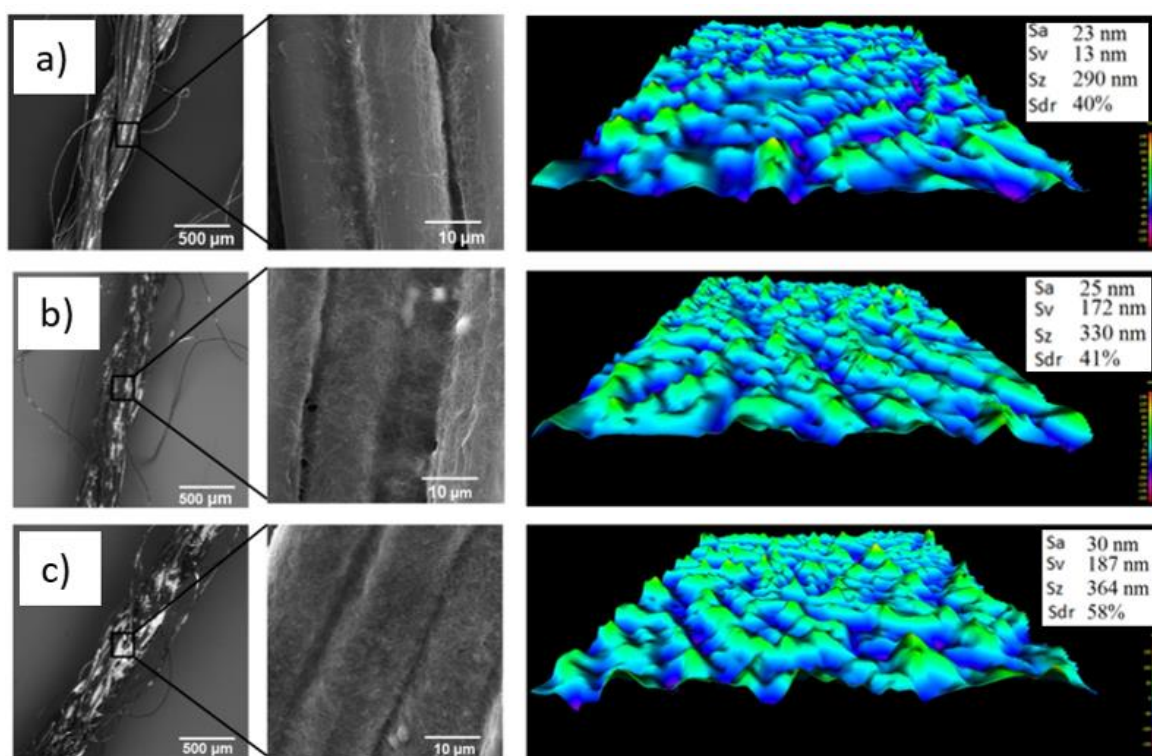
Rys. 15. Schemat modyfikacji przędzy aramidowej za pomocą AgNWs

2.2.2. Ocena efektów modyfikacji przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

2.2.2.1. Analiza SEM/EDS

Aby ocenić zmiany w topografii powierzchni włókien po aplikacji AgNWs, wykonano obrazy 3D SEM przędz meta- i para-aramidowych modyfikowanych za pomocą AgNWs (Rys. 16a-c, 17a-c).

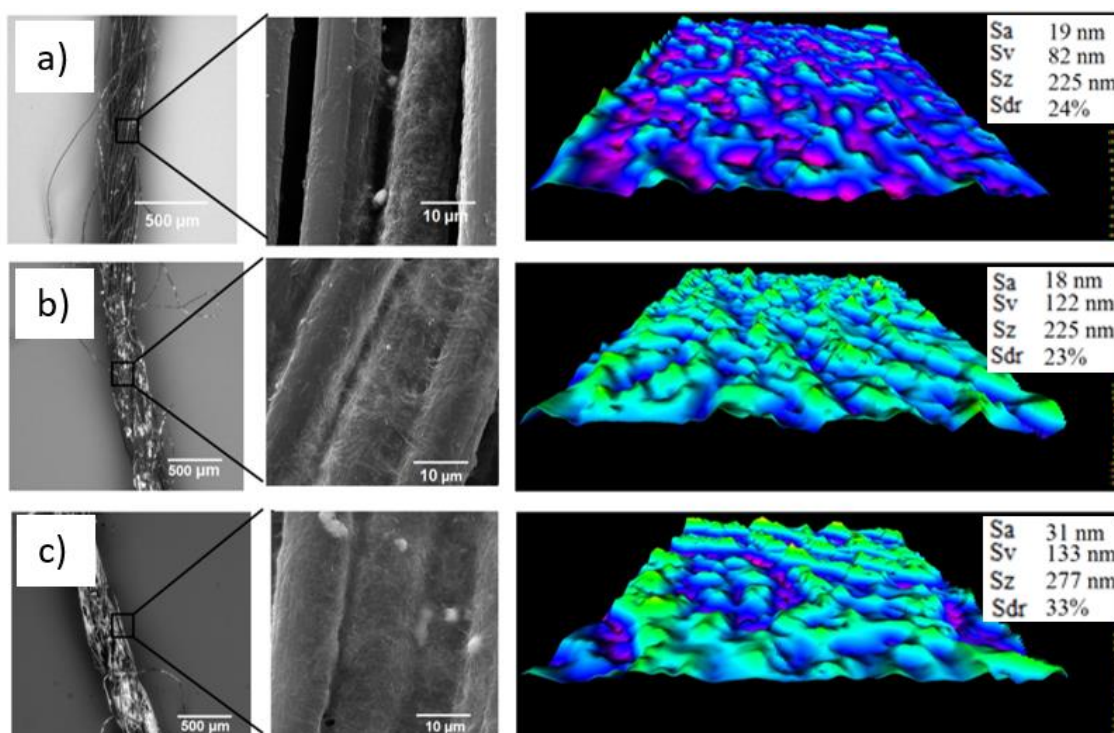
Dla przędzy meta-aramidowej, wartości parametrów S_a , S_v , S_z i S_{dr} rosną wraz ze wzrostem krotności aplikacji. Wartość S_a dla przędzy po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs nie uległa zmianie w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej, a po 10-krotnej jest wyższa i wynosi 30 nm (30%) (Rys. 14). Wartość S_v dla przędzy mAr/RF/1Ag (Rys. 16a) wynosi 136 nm i jest porównywalna z wartością dla przędzy niemodyfikowanej (133 nm) (Rys. 5a) oraz niższa o 11% w stosunku do przędzy po 10 min obróbki w plazmie (157 nm) (Rys. 5b), co może być spowodowane wypełnieniem przez koloid AgNWs szczelin i nierówności związanych z obróbką w plazmie, i w efekcie wygładzeniem powierzchni. Wartość S_v dla przędzy mAr/RF/5Ag (Rys. 16b) i mAr/RF/10Ag (Rys. 16c) wzrosła, odpowiednio do 172 nm (21%) i 187 nm (38%). Wartość S_z wzrosła z 245 nm dla przędzy niemodyfikowanej, odpowiednio do 290 nm (18%), 330 nm (35%) i 364 nm (49%), po 1-, 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs. Wartość S_{dr} dla przędzy mAr/RF/1Ag i mAr/RF/5Ag wynosi około 40%, a dla przędzy mAr/RF/10Ag, 58% i jest odpowiednio 2- i 3-krotnie wyższa niż dla przędzy niemodyfikowanej ($S_{dr}=18\%$).



Rys. 16. Obrazy SEM i 3D SEM przędzy meta-aramidowej po: a) 1-, b) 5- oraz c) 10-krotnej aplikacji AgNWs

Wartość S_a po 1-krotnej aplikacji obniżyła się z 23 nm dla przędzy niemodyfikowanej, do 19 nm (Rys. 17a) i nie uległa zmianie dla przędzy pAr/RF/5Ag

(Rys. 17b). Po 10-krotnej aplikacji (Rys. 17c) wartość S_a jest wyższa w porównaniu do przędzy niemodyfikowanej i wynosi 31 nm (35%). Wartość S_v dla przędzy pAr/RF0/1Ag wynosi 82 nm i jest niższa o 46% w stosunku do przędzy po obróbce w plazmie (137 nm). Po 5- i 10-krotnej aplikacji wartość S_v jest wyższa odpowiednio o 49% (122 nm) i 62% (133 nm) w stosunku do przędzy pAr/RF/1Ag. Dla przędzy pAr/RF/1Ag i pAr/RF/5Ag wartość S_z wynosi 225 nm, a dla pAr/RF/10Ag, 277 nm i jest niższa w porównaniu do przędzy niemodyfikowanej (317 nm). Wartość S_{dr} dla przędzy po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs wynosi około 24% i jest 2-krotnie wyższa niż dla przędzy niemodyfikowanej ($S_{dr}=12\%$). Dla przędzy pAr/RF/10Ag, wartość S_{dr} wzrosła do 33%. Obniżenie wartości parametrów stechiometrycznych dla przędzy pAr/RF/1Ag w stosunku do przędzy po 10 min obróbce w plazmie, może być spowodowane znacznym wnikiem koloidu AgNWs w szczeliny i nierówności na powierzchni i jej wygładzeniem.



Rys. 17. Obrazy SEM i 3D SEM przędzy para-aramidowej po: a) 1-, b) 5- oraz c) 10-krotnej aplikacji AgNWs

Tabela 12. Średnie wartości procentowych udziałów wagowych pierwiastków dla przędz meta- i para-aramidowych po modyfikacji AgNWs (*wartość średnia $\pm$ odchylenie standardowe)

Przędza	Procentowy udział wagowy pierwiastków [% wag.]		
	C	O	Ag
mAr/RF/1Ag	64 $\pm$ 1	34 $\pm$ 1	2 $\pm$ 1
mAr/RF/5Ag	51 $\pm$ 1	36 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1
mAr/RF/10Ag	44 $\pm$ 2	33 $\pm$ 2	23 $\pm$ 2
pAr/RF/1Ag	59 $\pm$ 1	38 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1
pAr/RF/5Ag	50 $\pm$ 3	40 $\pm$ 3	10 $\pm$ 1
pAr/RF/10Ag	36 $\pm$ 4	42 $\pm$ 4	22 $\pm$ 1

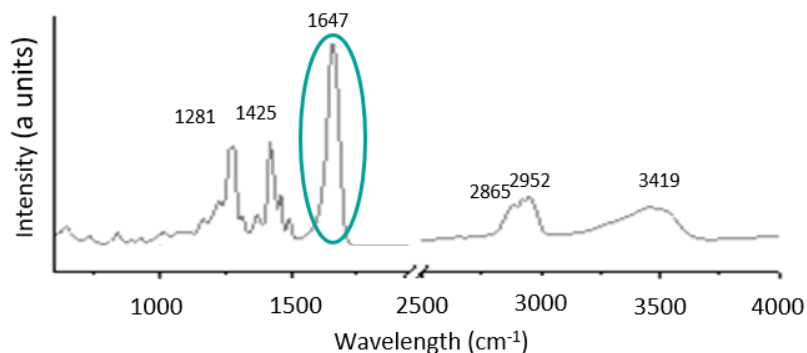
Analiza EDS dla niemodyfikowanej przędzy meta- i para-aramidowej została omówiona w Rozdziale 2.1. Wykazała ona, że zawartość C, N i O wynosi 68% wag., 13% wag. i 19% wag. oraz 68% wag., 11% wag. i 20% wag. odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej (Tabela 4).

Dla przędz meta-aramidowych aplikacja AgNWs spowodowała spadek zawartości C wraz ze wzrostem krotności aplikacji, odpowiednio do 64% wag., 51% wag. i 44% wag. oraz nie zanotowano obecności N w porównaniu z przędzą niemodyfikowaną, co świadczy o efektywnym pokryciu powierzchni włókien za pomocą AgNWs (Tabela 12). Zawartość O wzrosła do 34% wag. dla mAr/RF/1Ag i nie zmieniła się po kolejnych aplikacjach AgNWs. Po 1-krotnej aplikacji udział Ag wynosi 2% wag., a po kolejnych krotnościach naniesienia wzrósł około 6- i 12-krotnie, odpowiednio do 13% wag. i 23% wag..

W przypadku przędz para-aramidowych, po modyfikacji koloidem AgNWs, zawartość C jest niższa w stosunku do przędzy niemodyfikowanej i wynosi 59% wag., 50% wag. i 36% wag., odpowiednio po 1-, 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs. Podobnie jak dla przędz meta-aramidowych, nie stwierdzono obecności N. Zawartość O jest wyższa dla wszystkich modyfikowanych przędz w stosunku do przędzy niemodyfikowanej i wynosi od 38% wag. dla pAr/RF/1Ag do 42% wag. dla pAr/RF/10Ag. Dla przędzy pAr/RF/1Ag zawartość Ag wynosi 3% wag. i wzrasta odpowiednio do 10% wag. i 22% wag. po kolejnych aplikacjach.

2.2.2.2. Analiza FTIR

W widmie FTIR proszku PVP (Rys. 18) pasmo przy 3419 cm^{-1} i cztery piki z maksimum przy 2952 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio drganiom rozciągającym O-H i C-H. Pik przy 1647 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C=O. Piki przy 1281 cm^{-1} i 1425 cm^{-1} odnoszą się do drgań rozciągających C-N i grup $-\text{CH}_2$ w pierścieniu pirolowym PVP.



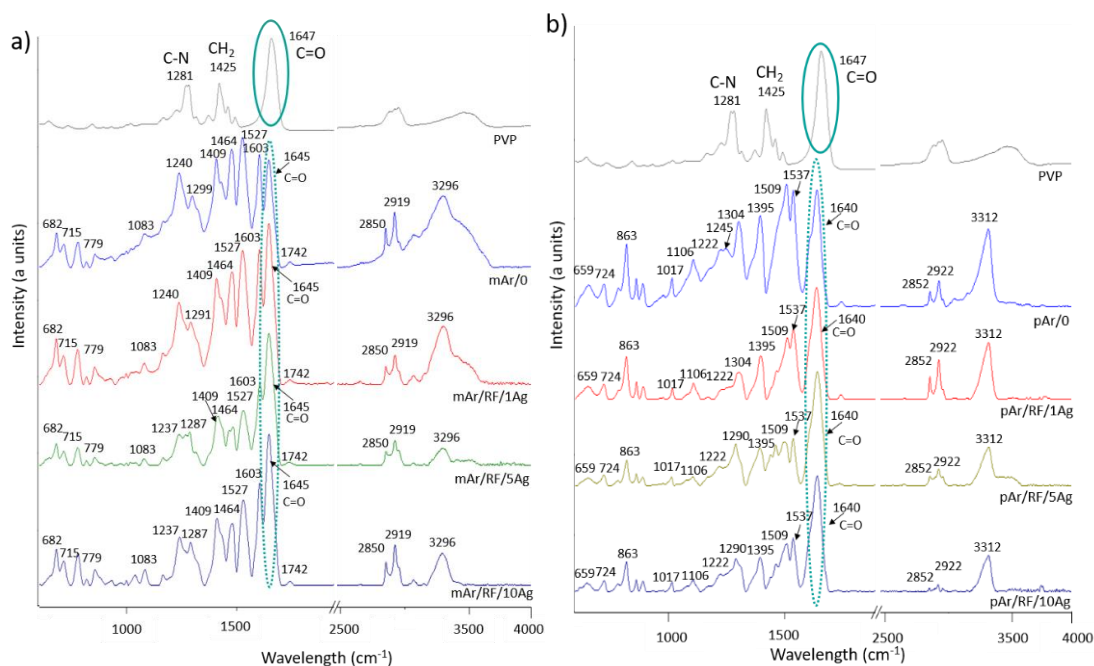
Rys. 18. Widmo FTIR proszku PVP

W widmie FTIR dla niemodyfikowanej przędzy meta- i para-aramidowej i po kolejnych aplikacjach koloidu AgNWs zaobserwowano przesunięcia charakterystycznych pasm (Rys. 19a, 19b). Na widmie przędzy mAr/RF/5Ag i mAr/RF/10Ag nastąpiło przesunięcie pasma wiązania C-N, N-H i C-C z 1240 do 1237 cm^{-1} oraz z 1299 do 1287 cm^{-1} , a dla mAr/RF/1Ag do 1291 cm^{-1} dla pasma N-H.

Dla widm przędz mAr/RF/5Ag i mAr/RF/10Ag widoczne są przesunięcia pasm wiązania C-N z 1304 cm^{-1} do 1290 cm^{-1} .

W przypadku obu rodzajów przędz przesunięcia pasm spowodowane są oddziaływaniem między aramidem, PVP i nanodrutami srebra.

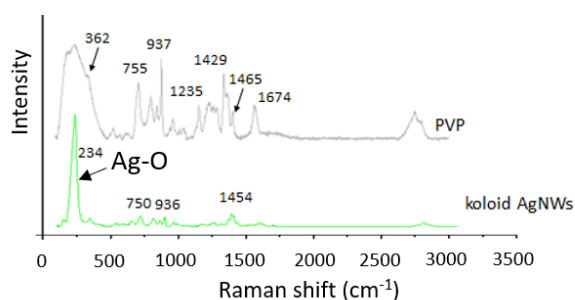
Dla obu rodzajów przędz wraz ze wzrostem krotności aplikacji AgNWs wzrasta intensywność pasma wiązania C=O przy 1645 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} , odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej, w stosunku do pozostałych pasm. Świadczy to o pokryciu włókien za pomocą AgNWs z PVP.



Rys. 19. Widma FTIR przędzy a) meta-, b) para-aramidowej niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs

2.2.2.3. Analiza spektroskopowa Ramana

W widmie Ramana dla proszku PVP (Rys. 20) obecne są pasma przy 755 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C–N, przy 937 cm^{-1} , odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C–C, pasma przy 1235 i 1429 cm^{-1} odpowiadające odpowiednio pasmom drgań rozciągających wiązania C–N i drganiom zginającym wiązania C–H. W widmie koloidu AgNWs obecne są charakterystyczne pasma pochodzące od PVP przy 750 cm^{-1} , 937 cm^{-1} . Obecne jest też pasmo przy 234 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających/zginających Ag–O, świadczących o oddziaływaniu między srebrem a zaadsorbowanymi na jego powierzchni cząsteczkami tlenu.

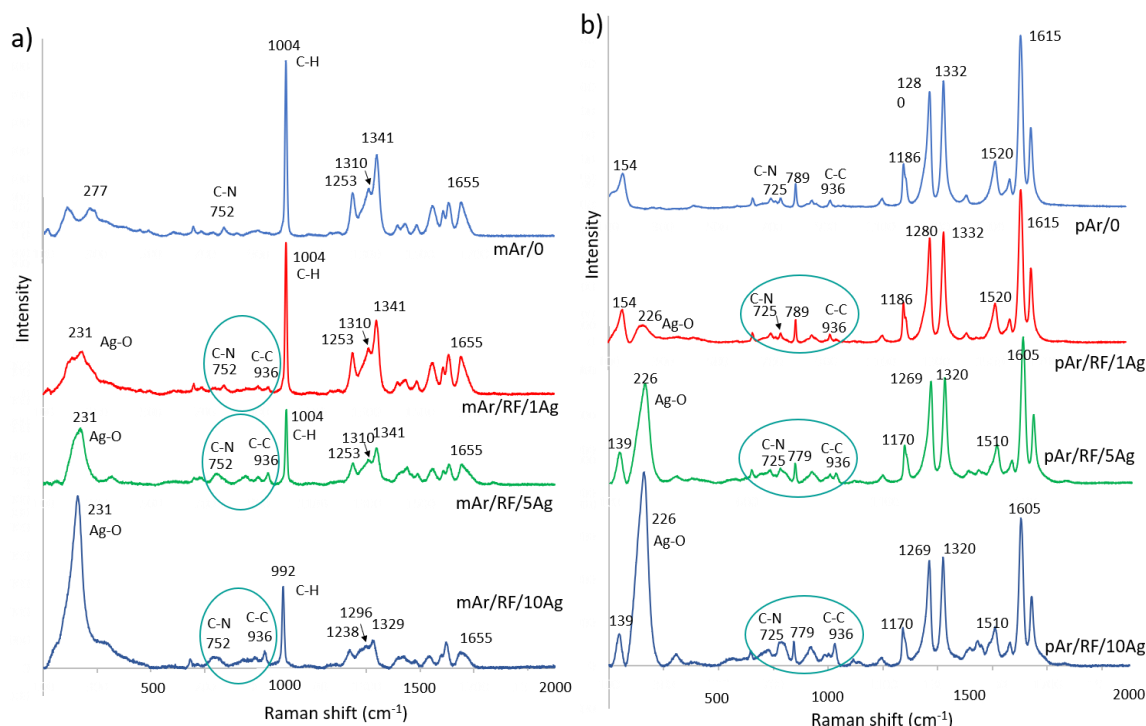


Rys. 20. Widmo Ramana proszku PVP i koloidu AgNWs

W Tabeli 13 zestawiono charakterystyczne pasma oraz liczby falowe (Edwards i Hakiki 1989; Shebanov i wsp. 2016) dla niemodyfikowanej przędzy meta- i para-aramidowej.

Tabela 13. Zestawienie pasm widm Ramana dla przędzy meta- i para-aramidowej

Przędza meta-aramidowa		Przędza para-aramidowa	
Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Edwards i Hakiki 1989)	Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Edwards i Hakiki 1989; Shebanov i wsp. 2016)
661	Wibracje drgań pierścienia	789	C-H deformacyjne poza płaszczyzną C-C-C wibracje deformacyjne pierścienia
688	Drgania zginające pierścienia poza płaszczyzną,	916	Drgania zginające poza płaszczyzną pierścienia
772	Drgania deformacyjne pierścienia, C-H deformacyjne poza płaszczyzną	1186	C-H deformacyjne pierścienia
1004	C-H deformacyjne pierścienia	1280	N-H zginające, C-N rozciągające
1253	N-H zginające i C-N rozciągające	1332	C-H zginające pierścienia
1310	C-H zginające w płaszczyźnie pierścienia	1415	C-H aromatyczne zginające w płaszczyźnie
1341	C-H zginające w płaszczyźnie pierścienia	1520	C-H zginające pierścienia
1547	N-H zginające w płaszczyźnie	1575	C-C rozciągające pierścienia, N-H zginające
1610	Drgania pierścienia aromatycznego C-C	1615	C-C rozciągające (pierścień aromatyczny)
1656	C=O drgania rozciągające (Amid I)	1652	C=O rozciągające (Amid I)



Rys. 21. Widma Ramana przędzy: a) meta- i b) para-aramidowej niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs

W widmie Ramana dla modyfikowanych przędz meta- i para-aramidowych po kolejnych aplikacjach koloidu AgNWs występuje pasmo drgań rozciągających/zginających Ag-O odpowiednio przy 231 cm^{-1} dla (Rys. 21a) oraz przy 226 cm^{-1} (Rys. 21b). W widmie przędzy mAr/RF/10Ag charakterystyczne pasm wiązania C-H pierścienia jest przesunięte z 1004 do 992 cm^{-1} , pasmo N-H i C-N z 1253 do 1238 cm^{-1} , pasmo wiązania C-H z 1310 do 1296 cm^{-1} i z 1341 do 1329 cm^{-1} . Dla niższych krotności modyfikacji nie zaobserwowano przesunięć pasm.

W przypadku przędz para-aramidowych, przesunięcia pasm stwierdzono po 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs. Pasma wiązania C-H uległo przesunięciu z 1186 do 1170 cm^{-1} , pasma wiązań N-H i C-N z 1280 do 1269 cm^{-1} , pasmo wiązania C-H pierścienia z 1332 do 1320 cm^{-1} oraz z 1520 do 1510 cm^{-1} , pasmo wiązania C-C z 1615 do 1605 cm^{-1} . Zmiany te są spowodowane oddziaływaniem pomiędzy aramidem, PVP i nanodrutami srebra, co potwierdza również analiza FTIR.

Dla obu rodzajów aramidów wraz ze wzrostem krotności aplikacji AgNWs nastąpił wzrost intensywności pasma przy Ag-O oraz pasm wiązań C-N i C-C, w zakresie 600-950 cm^{-1} , pochodzących od PVP, czemu towarzyszy spadek intensywności pozostałych pasm. Świadczy to o pokryciu włókien AgNWs z PVP.

2.2.2.4. Badanie właściwości termicznych

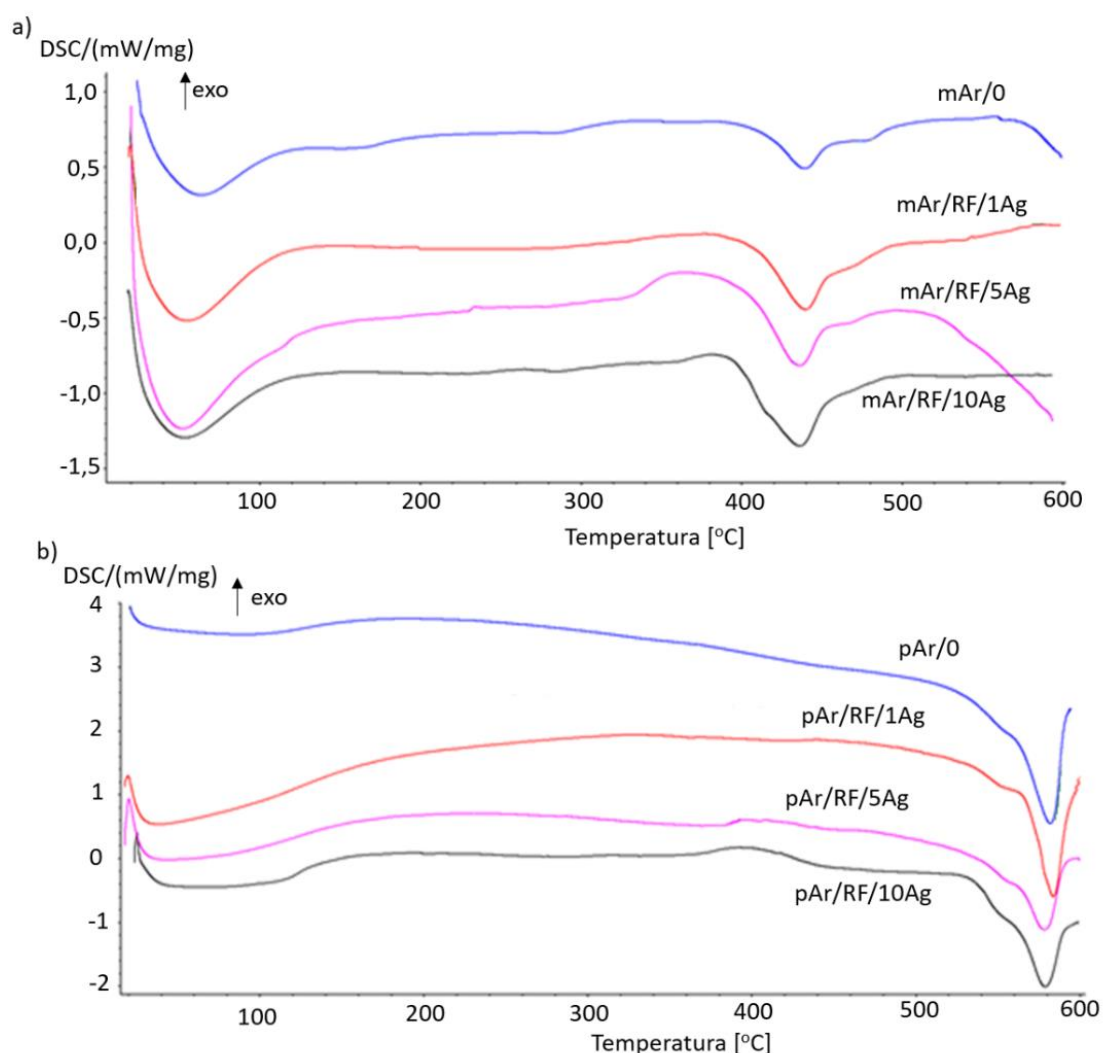
2.2.2.4.1. Analiza DSC

Po 1-krotnej aplikacji AgNWs początkowa temperatura rozkładu termicznego przędzy meta-aramidowej wynosi 412 °C i jest wyższa o 6 °C w stosunku do niemodyfikowanej przędzy mAr/0 (Tabela 14, Rys. 22a). Kolejne krotności aplikacji AgNWs spowodowały obniżenie początkowej temperatury, odpowiednio do 408 °C oraz 400 °C. Temperatura końcowa jest niższa w stosunku do niemodyfikowanej przędzy mAr/0 (491 °C) i wynosi 489 °C, 480 °C odpowiednio dla mAr/RF/1Ag, mAr/RF/5Ag, a dla mAr/RF/10Ag wzrosła do 494 °C. Temperatura w maksimum pików 1, nie zmieniła się po 1-krotnej modyfikacji, a po 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs jest niższa w stosunku do przędzy mAr/0 i wynosi 436 °C. Temperatura w maksimum pików 2, dla przędzy mAr/RF/1Ag, obniżyła się do 468 °C i nie uległa zmianie dla kolejnych krotności naniesienia. Ciepło rozkładu termicznego wzrasta wraz ze wzrostem krotności aplikacji z 95 J/g dla przędzy niemodyfikowanej do 116 J/g, 124 J/g i 147 J/g, odpowiednio dla mAr/RF/1Ag, mAr/RF/5Ag i mAr/RF/10Ag.

Dla modyfikowanych przędzy para-aramidowych (Rys. 22b), początkowa temperatura rozkładu, wzrosła z 527 °C dla przędzy niemodyfikowanej, do 539 °C, 542 °C i 537 °C po 1-, 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs (Tabela 14). Temperatura końcowa po kolejnych aplikacjach AgNWs wynosi około 590 °C i nie zmieniła w stosunku do przędzy pAr/0. Temperatura w maksimum pików 1 dla przędzy pAr/RF/1Ag wzrosła z 552 °C do 554 °C i nie uległa zmianie po 5-krotnej aplikacji w stosunku do 1-krotnie modyfikowanej przędzy, a po 10-krotnej aplikacji AgNWs, temperatura jest porównywalna z przędzą niemodyfikowaną. Temperatura w maksimum pików 2, dla przędzy mAr/RF/1Ag, jest wyższa w stosunku do przędzy pAr/0 i wynosi 584 °C, dla przędzy pAr/RF/5Ag obniżyła się do 578 °C, a dla przędzy pAr/RF/10Ag nie uległa zmianie w stosunku do 5-krotnie modyfikowanej. Wartość ciepła rozkładu termicznego jest obniżona w stosunku do przędzy pAr/0 (271 J/g) do 275 J/g, 280 J/g i 285 J/g, odpowiednio dla pAr/RF/1Ag, pAr/RF/5Ag i pAr/RF/10Ag.

Tabela 14. Wyniki DSC dla przędzy niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs (*średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe, **dane z Podrozdziału 2.1.4.1.)

Przędza	T_{Onset} [°C]	T_{End} [°C]	T_{Peak1} [°C]	T_{Peak2} [°C]	ΔH_{Deg} [J/g]
mAr/0**	$406 \pm 2^*$	491 ± 1	439 ± 1	478 ± 1	95 ± 2
mAr/RF/1Ag	412 ± 2	489 ± 1	440 ± 1	468 ± 1	116 ± 3
mAr/RF/5Ag	408 ± 1	480 ± 1	436 ± 1	468 ± 1	124 ± 1
mAr/RF/10Ag	400 ± 2	494 ± 1	436 ± 1	468 ± 1	147 ± 2
pAr/0**	527 ± 1	591 ± 1	552 ± 1	582 ± 1	271 ± 2
pAr/RF/1Ag	539 ± 1	590 ± 1	554 ± 1	584 ± 1	275 ± 2
pAr/RF/5Ag	542 ± 1	590 ± 1	555 ± 1	578 ± 1	280 ± 4
pAr/RF/10Ag	537 ± 1	590 ± 1	551 ± 1	579 ± 1	285 ± 2



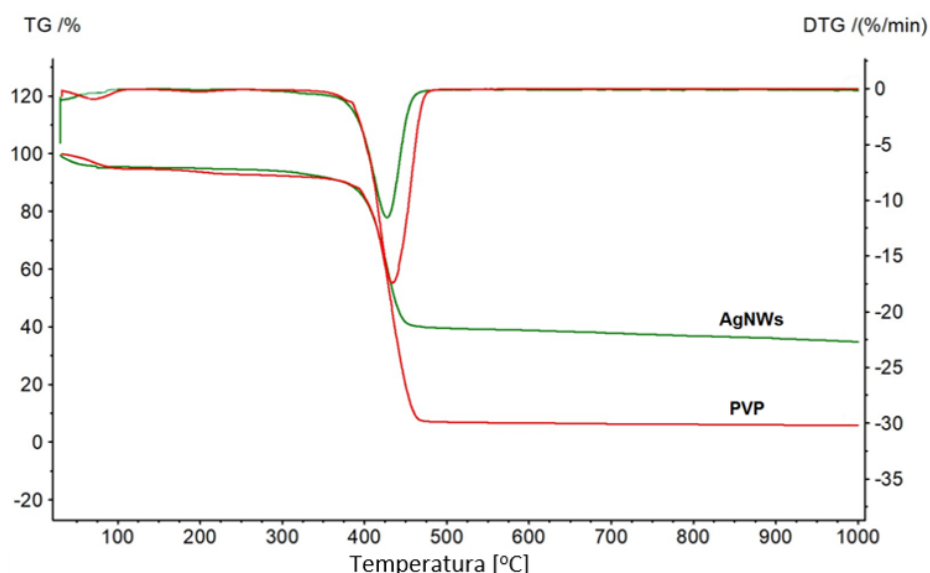
Rys. 22. Termogramy DSC rozkładu termicznego przędzy a) meta-, b) para-aramidowej niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs

2.2.2.4.2. Analiza TG/DTG

Degradacja termiczna koloidu AgNWs zachodzi w zakresie temperatur 390–455 °C, z maksimum w temperaturze 422 °C (Tabela 15). Pik ten na krzywej DTG odpowiada degradacji PVP, który stabilizuje koloid (Rys. 23). Początkowa temperatura rozkładu termicznego PVP wynosi 390 °C. W oparciu o ubytek masy czystego PVP i koloidu AgNWs (odpowiednio 98% i 65%), obliczono, że zawartość AgNWs w koloidzie wynosi 33%.

Tabela 15. Dane TG/DTG procesu rozkładu termicznego PVP i koloidu AgNWs

Próba	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	Ubytek masy w 1000 °C [%]
AgNWs	390 ± 4	455 ± 2	427 ± 1	65 ± 2
PVP	398 ± 2	470 ± 1	432 ± 1	98 ± 1



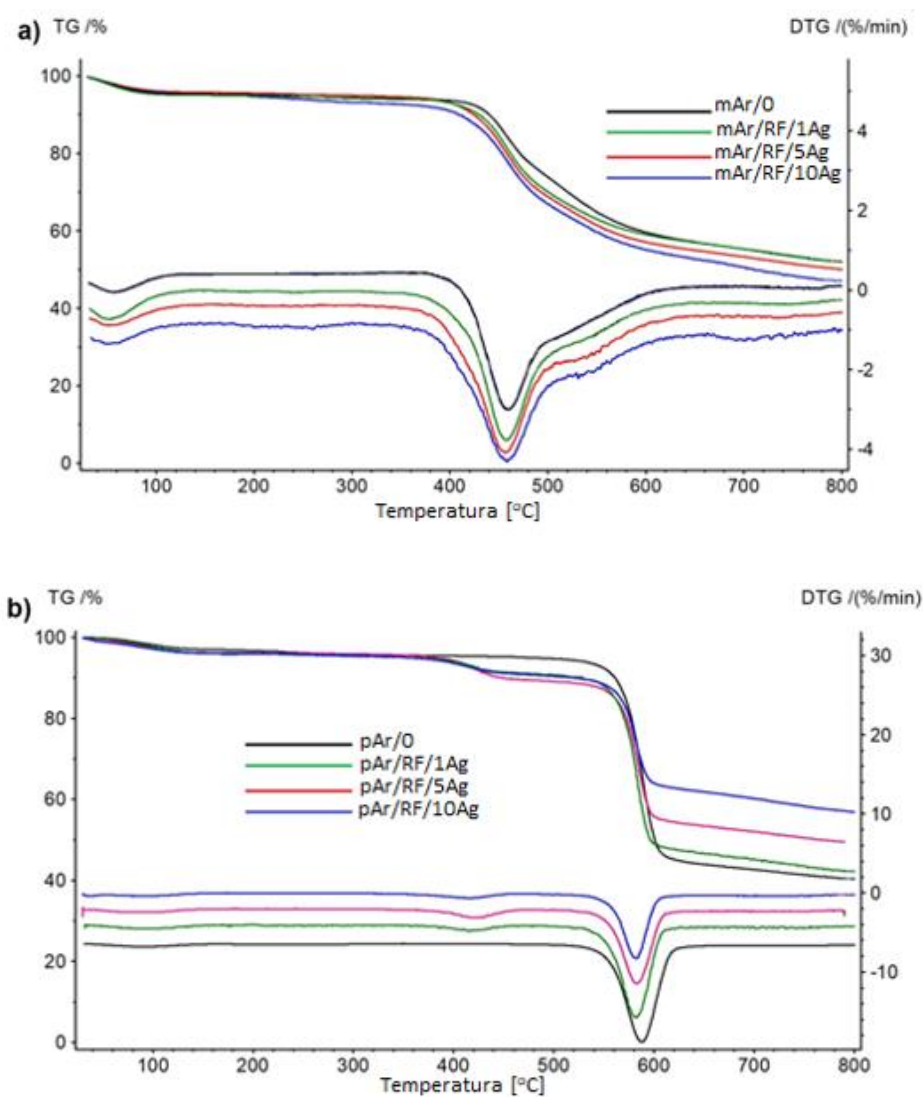
Rys. 23. Termogramy TG/DTG dla PVP i koloidu AgNWs

Dla przędzy meta-aramidowej, 1-krotna aplikacja AgNWs (Rys. 24a) nie spowodowała zmian początkowej temperatury degradacji termicznej w stosunku do przędzy mAr/0 (414 °C) (Tabela 16). Przesunięcie początkowej temperatury degradacji termicznej w kierunku wartości niższych, do 398 °C i 384 °C, nastąpiło po 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs. Wartość ubytku masy w zakresie temperatur degradacji termicznej meta-aramidu nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem krotności aplikacji AgNWs z 39% dla przędzy mAr/0 do 42% dla mAr/RF/10Ag. Wynika to z rosnącej zawartości PVP, która ulega degradacji w tym samym zakresie temperatur co meta-aramid. Wartość

całkowitego ubytku masy w temperaturze 800 °C dla przędzy mAr/RF/10Ag jest wyższa niż dla niemodyfikowanej przędzy mAr/0 (49%) i wynosi 55%.

Na termogramie dla modyfikowanej przędzy para-aramidowej występuje niewielki pik powyżej 380°C, świadczący o obecności PVP (Rys. 24b). Po modyfikacji za pomocą AgNWs wartość początkowej temperatury degradacji termicznej nie ulega zmianie dla przędzy pAr/RF/1Ag i pAr/RF/5Ag w porównaniu do przędzy niemodyfikowanej, a dla pAr/RF/10Ag jest wyższa i wynosi 566 °C. Temperatura końcowa po 1-krotnej aplikacji obniżyła się do 597 °C, a po 5- i 10-krotnej aplikacji jest wyższa w stosunku do przędzy niemodyfikowanej i wynosi 604 °C. Temperatura w maksimum pików po modyfikacjach nie zmieniła się w stosunku do przędzy pAr/0 (582 °C). Ubytek masy para-aramidu znacznie maleje ze wzrostem krotności aplikacji AgNWs od 40% dla przędzy pAr/0 do 28% dla przędzy pAr/RF/10Ag. Wartość całkowitego ubytku masy, w temperaturze 800 °C, maleje wraz ze wzrostem krotności naniesienia AgNWs z 62% dla przędzy pAr/0 do 58%, 50% i 43%.

Aplikacja AgNWs powoduje niewielkie pogorszenie właściwości termicznych przędzy meta-aramidowych i poprawę dla przędzy para-aramidowych. Modyfikowane przędzie meta-aramidowe mają wyższe ubytki masy oraz niższe temperatury degradacji termicznej niż niemodyfikowane. Może być to spowodowane pokrywaniem się procesu degradacji termicznej meta-aramidu i PVP, którego początkowa temperatura rozkładu termicznego jest niższa, co powoduje jej przesunięcie w kierunku niższych wartości temperatur. Ubytek masy PVP w koloidzie srebra wynosi 65%, co również może wpływać na wzrost ubytku masy meta-aramidowych struktur włókienniczych. W przypadku przędzy para-aramidowych rozkład termiczny PVP zachodzi w niższych temperaturach niż para-aramidu. W wyniku rozkładu termicznego, PVP może tworzyć warstwę ochronną, barierę termiczną dla włókien para-aramidowych, co może powodować przesunięcie się początkowej temperatury degradacji termicznej para-aramidu w kierunku wyższych wartości.



Rys. 24. Termogramy TG/DTG przędzy a) meta-, b) para-aramidowej niemodyfikowanej oraz po modyfikacji AgNWs

Tabela 16. Wyniki TG/DTG przędzy meta- i para-aramidowej niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs (*średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe, **dane z Rozdziału 2.1.4.2.)

Przędza	PVP				Aramidy					
	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	Ubytek masy PVP [%]	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	T _{Peak2} [°C]	Ubytek masy aramidu [%]	Ubytek masy w 800 °C [%]
mAr/0**	-	-	-	-	414 $\pm$ 1 *	583 $\pm$ 1	455 $\pm$ 1	521 $\pm$ 1	39 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1
mAr/RF/1Ag	-	-	-	-	415 $\pm$ 1	595 $\pm$ 1	458 $\pm$ 1	543 $\pm$ 1	39 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1
mAr/RF/5Ag	-	-	-	-	398 $\pm$ 1	594 $\pm$ 1	457 $\pm$ 1	543 $\pm$ 1	40 $\pm$ 1	52 $\pm$ 1
mAr/RF/10Ag	-	-	-	-	384 $\pm$ 1	597 $\pm$ 1	458 $\pm$ 1	543 $\pm$ 1	42 $\pm$ 1	55 $\pm$ 1
pAr/0	-	-	-	-	560 $\pm$ 1	599 $\pm$ 1	582 $\pm$ 2	-	40 $\pm$ 1	62 $\pm$ 1
pAr/RF/1Ag	381 $\pm$ 1	441 $\pm$ 1	415 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	558 $\pm$ 2	597 $\pm$ 1	583 $\pm$ 1	-	44 $\pm$ 2	58 $\pm$ 1
pAr/RF/5Ag	397 $\pm$ 1	440 $\pm$ 1	419 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	560 $\pm$ 1	604 $\pm$ 1	584 $\pm$ 1	-	36 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1
pAr/RF/10Ag	386 $\pm$ 2	456 $\pm$ 1	415 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	566 $\pm$ 1	604 $\pm$ 1	583 $\pm$ 1	-	28 $\pm$ 2	43 $\pm$ 1

2.2.2.5. *Badanie właściwości elektrycznych*

Niemodyfikowane przędze mAr/0 i pAr/0 nie wykazują właściwości przewodzących, ponieważ wartości liniowej rezystancji elektrycznej (R_p) wynoszą odpowiednio $8,7 \times 10^{12} \Omega$ i $1,4 \times 10^{12} \Omega$ (Tabela 17). Dla obu rodzajów przędz po 1-krotnej aplikacji AgNWs wartość liniowej rezystancji elektrycznej jest niższa o 2 rzędy wielkości. Po 5-krotnej aplikacji wartości liniowej rezystancji elektrycznej są niższe w stosunku do przędz niemodyfikowanych o 7 i 8 rzędów wielkości i wynoszą $1,9 \times 10^5 \Omega$ i $4,9 \times 10^4 \Omega$, odpowiednio dla przędzy mAr/RF/5Ag i pAr/RF/5Ag i obie przędze mają właściwości przewodzące. Po 10-krotnej aplikacji wartość liniowej rezystancji elektrycznej dla obu modyfikowanych przędz jest niższa w stosunku do 5-krotnie modyfikowanych i wynosi $2,0 \times 10^4 \Omega$ i $2,2 \times 10^4 \Omega$, odpowiednio dla przędzy meta- i paraaramidowej. Po praniu przędze mAr/RF/10Ag i pAr/RF/10Ag utraciły właściwości przewodzące, a wartość liniowej rezystancji elektrycznej jest rzędu $10^{10} \Omega$.

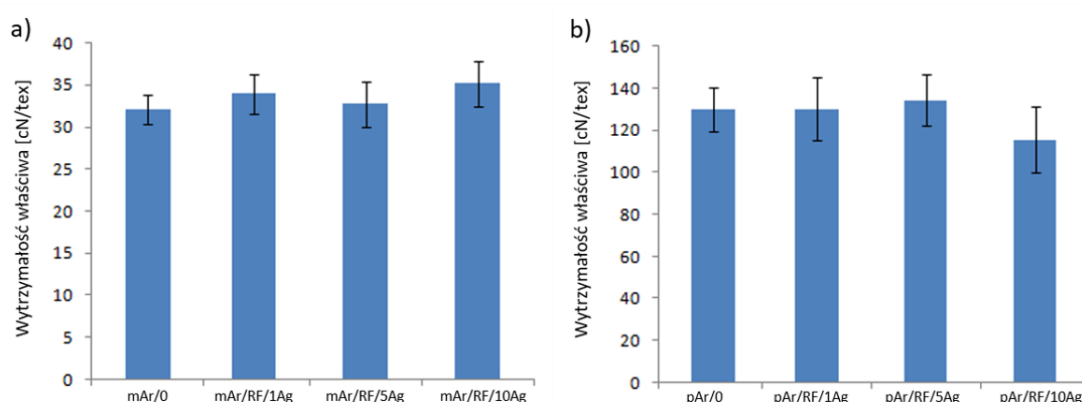
Przędze aramidowe, już po 5-krotnej aplikacji nanodrutów srebra, mają właściwości przewodzące. Po praniu, wartość liniowej rezystancji elektrycznej jest wyższa niż $10^6 \Omega$, a modyfikowane przędze utraciły właściwości przewodzące. Świadczy to o tym, że nanodrut srebra zostały usunięte z powierzchni włókien przędz, a zastosowana modyfikacja AgNWs nie jest odporna na pranie.

Tabela 17. Liniowa rezystancja elektryczna R_p prędków niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs

Liniowa rezystancja elektryczna R_p [Ω]				
mAr/0	mAr/RF/1Ag	mAr/RF/5Ag	mAr/RF/10Ag	mAr/RF/10Ag/prana
$1,2 \times 10^{12} \pm 0,2 \times 10^{12}$	$8,7 \times 10^{10} \pm 2,2 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^5 \pm 1,4 \times 10^5$	$2,0 \times 10^4 \pm 0,4 \times 10^4$	$8,7 \times 10^{10} \pm 2,2 \times 10^{10}$
pAr/0	pAr/RF/1Ag	pAr/RF/5Ag	pAr/RF/10Ag	pAr/RF/10Ag/prana
$1,4 \times 10^{12} \pm 0,1 \times 10^{12}$	$2,7 \times 10^{10} \pm 0,4 \times 10^{10}$	$4,9 \times 10^4 \pm 1,2 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4 \pm 1,7 \times 10^4$	$2,7 \times 10^{10} \pm 0,4 \times 10^{10}$

2.2.2.6. Badanie właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

Wytrzymałość właściwa przędzy mAr/0 wynosi 32 cN/tex (Rys. 25a) i jest 4 razy niższa w porównaniu do wytrzymałości właściwej przędzy pAr/0, która wynosi 130 cN/tex (Rys. 25b). Dla przędzy meta-aramidowej po modyfikacji AgNWs wartości wytrzymałości właściwej nie zmieniły się. W przypadku przędzy para-aramidowej wartość wytrzymałości właściwej po 1- i 5-krotnej aplikacji nie uległa zmianie, a po 10-krotnej obniżyła 114 cN/tex.

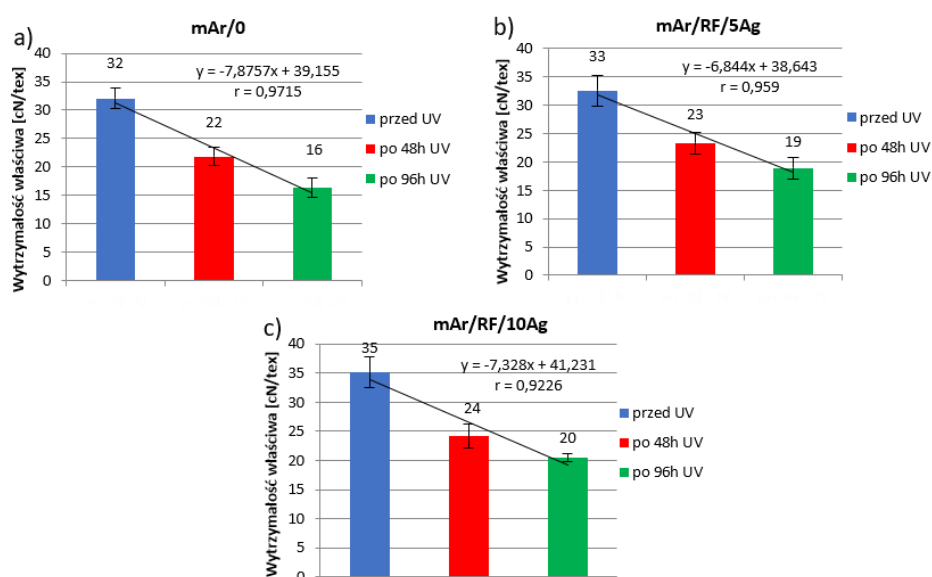


Rys. 25. Wytrzymałość właściwa przędzy a) meta- i b) para-aramidowych, niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs

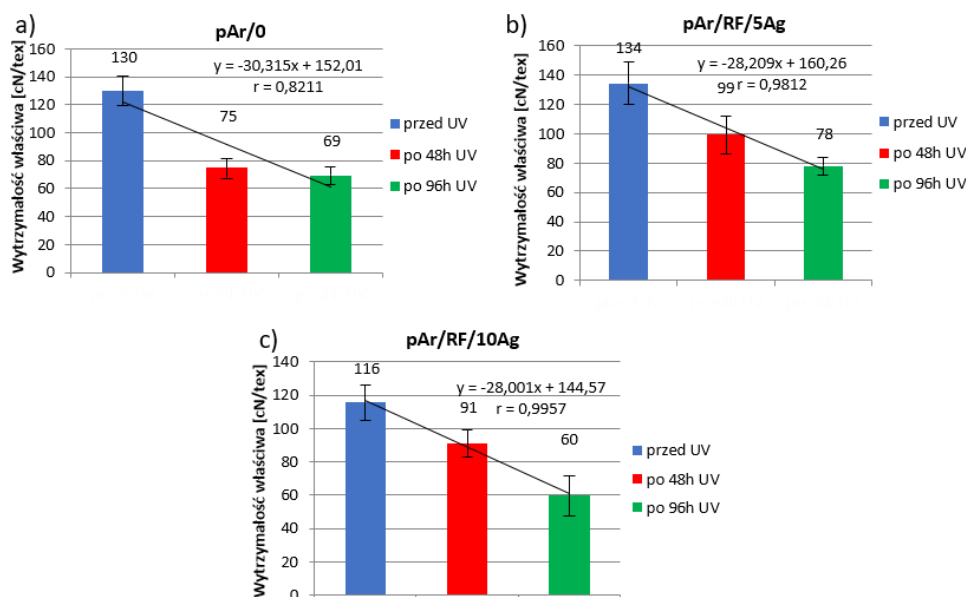
Ekspozycja na promieniowanie UV (365 nm) niemodyfikowanych przędzy mAr/0 i pAr/0 spowodowała obniżenie wytrzymałości właściwej wraz ze wzrostem czasu naświetlania (Rys. 26, 27). Po 48 h i 96 h naświetlania wartość wytrzymałości właściwej obniżyła się do 22 cN/tex (32%) i 16 cN/tex (49%) dla przędzy mAr/0 (Rys. 24a) i do 75 cN/tex (42%) i 69 cN/tex (47%) dla przędzy pAr/0 (Rys. 27a). Dla obu rodzajów aramidów, naświetlano przędzie po 5- i 10-krotnej aplikacji AgNWs. Zmiany wytrzymałości właściwej mają charakter liniowy. Największa zmiana zachodzi dla przędzy niemodyfikowanych. Współczynnik nachylenia prostej wynosi odpowiednio -7,8757 dla przędzy mAr/0 i -30,315 dla przędzy pAr/0. Przędzie modyfikowane są bardziej odporne na promieniowanie UV, o czym świadczą wyższe wartości wytrzymałości właściwej po naświetlaniu. Dla przędzy mAr/RF/5Ag po 48 h i 96 h wytrzymałość właściwa jest wyższa w stosunku do naświetlanej przędzy mAr/0 i wynosi 23 cN/tex (7%) i 19 cN/tex (19%) (Rys. 26b), a dla przędzy mAr/RF/10Ag, 24 cN/tex

(10%) i 20 cN/tex (25%) (Rys. 26c). Dla przędzy pAr/RF/5Ag wytrzymałość właściwa po 48 h i 96 h naświetlania UV jest wyższa w porównaniu do naświetlanej przędzy pAr/0 i wynosi odpowiednio 99 cN/tex (33%) i 78 cN/tex (13%) (Rys. 27b), a dla przędzy pAr/RF/5Ag, 91 cN/tex (21%) po 48h (Rys. 27c). Wyjątek stanowi przędza pAr/RF/10Ag, której wytrzymałość właściwa po 96 h naświetlania jest niższa o 14% w stosunku do naświetlanej przędzy mAr/0 i wynosi 60 cN/tex.

Wyniki badań dla przędz modyfikowanych nanodrutami srebra wykazały, że dla funkcjonalizowanych przędz poprawie uległa odporność na promieniowanie UV w stosunku do przędz niemodyfikowanych. Wytrzymałość właściwa przędz modyfikowanych AgNWs po naświetlaniu promieniowaniem UV jest wyższa niż przędz niemodyfikowanych. Wyjątek stanowi modyfikowana 10-krotnie AgNWs przędza para-aramidowa, dla której wytrzymałość właściwa po naświetlaniu była niższa niż dla przędzy niemodyfikowanej.



Rys. 26. Wytrzymałość właściwa przędzy meta-aramidowej a) niemodyfikowanej, b) po 5-krotnej i c) po 10-krotnej aplikacji AgNWs, przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm)



Rys. 27. Wytrzymałość właściwa przędzy para-aramidowej a) niemodyfikowanej, b) po 5-krotnej i c) po 10-krotnej aplikacji AgNWs, przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm)

2.2.2.7. Badanie właściwości antybakteryjnych

Przędze niemodyfikowane mAr/0 i pAr/0 nie wykazują aktywności antybakteryjnej wobec dwóch szczepów bakterii *Staphylococcus aureus* (Gram+) oraz *Klebsiella pneumoniae* (Gram-). W Tabeli 18 zestawiono wartości aktywności antybakteryjnej A, dla przędz po 10-krotnej aplikacji AgNWs, wobec obu szczepów bakterii. Przędze mAr/RF/10Ag i pAr/RF/10Ag wykazują silny efekt aktywności antybakteryjnej, ponieważ wartość $A > 3$.

Tabela 18. Wartość aktywności antybakteryjnej (A) przędzy meta- i para-aramidowej po 10-krotnym naniesieniu AgNWs wobec bakterii *Staphylococcus aureus* (Gram+) oraz *Klebsiella pneumoniae* (Gram-)

Przędza	Wartość aktywności antybakteryjnej, A	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
mAr/RF/10Ag	4,30	3,12
pAr/RF/10Ag	5,97	6,38

Modyfikacja za pomocą nanodrutów srebra umożliwiła nadanie przędom aramidowym właściwości antybakteryjnych.

2.2.3. Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji przędz za pomocą AgNWs

W pierwszym etapie badań, modyfikowano przędzę meta- i para-aramidową, poprzez wstępną obróbkę w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF, a następnie 1-, 5- i 10-krotną aplikację koloidu nanodrutów srebra. Udało się osiągnąć cel niniejszej rozprawy doktorskiej, opracowano metodę modyfikacji przędz za pomocą nanodrutów srebra, co wzmocniło odporność na promieniowanie UV oraz umożliwiło nadanie dodatkowych funkcji: przewodzących, antybakteryjnych.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają słuszność założonej tezy:

- **Poprawie uległa odporność na promieniowanie UV, przędz meta- i para-aramidowych modyfikowanych nanodrutami srebra, w stosunku do przędz niemodyfikowanych.** Ekspozycja na promieniowanie UV przędz niemodyfikowanych spowodowała obniżenie wartości wytrzymałości właściwej z 32 cN/tex do 16 cN/tex (49%) po 96 h naświetlania. Wytrzymałość właściwa naświetlanych, modyfikowanych przędz meta-aramidowych, po 5-krotnej aplikacji AgNWs była wyższa o 19% (19 cN/tex), a po 10-krotnej aplikacji o 25% (20 cN/tex). Dla niemodyfikowanej przędzy para-aramidowej wytrzymałość właściwa obniżyła się ze 130 cN/tex do 69 cN/tex (47%). Wytrzymałość właściwa naświetlanej przędzy para-aramidowej, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, była wyższa o 13% (78 cN/tex). Jedynie dla przędzy para-aramidowej, po 10-krotnej aplikacji, wytrzymałość właściwa była niższa niż dla niemodyfikowanej o 14% (60 cN/tex).
- **Modyfikowane AgNWs przędze uzyskały właściwości antybakteryjne** (wartość aktywności antybakteryjnej była wyższa od 3).
- **Modyfikowane AgNWs przędze aramidowe, uzyskały właściwości przewodzące już po 5-krotnej aplikacji koloidu nanodrutów srebra.** Wartość liniowej rezystancji elektrycznej wynosiła $1,9 \times 10^5 \Omega$ i $4,9 \times 10^4 \Omega$, odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej. Po 10-krotnej aplikacji, liniowa rezystancja obniżyła się o 1-rząd wielkości dla przędzy meta-aramidowej, a dla przędzy para-aramidowej była prawie 2-krotnie niższa.

Modyfikacja przędz, poprzez wstępną obróbkę w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF, a następnie aplikację AgNWs, jest nietrwała w środowisku wodnym. Modyfikowane przędze utraciły właściwości przewodzące ($R_p > 10^6 \Omega$), co może świadczyć o wypłukiwaniu się nanodrutów srebra z powierzchni włókien.

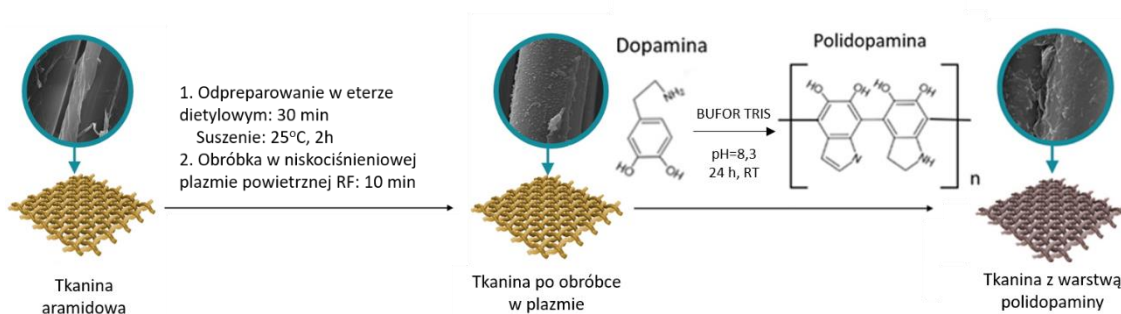
- **Poprawie uległy właściwości termiczne modyfikowanych AgNWs przędz para-aramidowych, a dla przędz meta-aramidowych uległy one niewielkiemu pogorszeniu.** Wyniki analizy DSC i TG/DTG wykazały, że temperatury degradacji termicznej dla modyfikowanych przędz meta-aramidowych uległy niewielkiemu obniżeniu, a ubytki masy są nieco większe, niż dla przędz niemodyfikowanych. Może być to spowodowane pokrywaniem się procesu degradacji termicznej meta-aramidu i PVP, który pokrywa AgNWs. Początkowa temperatura rozkładu termicznego PVP w koloidzie AgNWs jest niższa (390 °C) niż meta-aramidu (ponad 400 °C). Powoduje to przesunięcie początkowej temperatury rozkładu meta-aramidu, w kierunku niższych wartości. Ubytek masy PVP w koloidzie AgNWs wynosi 65%, a meta-aramidu 39%, co również może wpływać na niewielki wzrost ubytku masy modyfikowanych przędz meta-aramidowych. **Pomimo niewielkiego obniżenia się początkowej temperatury rozkładu termicznego (7%) i wzrostu ubytku masy (3%) dla modyfikowanych przędz meta-aramidowych, w stosunku do przędz niemodyfikowanych, zachowały one bardzo wysoką odporność termiczną.** W przypadku przędz para-aramidowych, rozkład termiczny PVP zachodzi w dużo niższych temperaturach niż para-aramidu (ponad 520 °C). PVP, które uległo rozkładowi termicznemu mogło utworzyć warstwę ochronną, która stanowi barierę termiczną i powoduje przesunięcie temperatury rozkładu termicznego para-aramidu w kierunku niższych wartości.

3. TKANINY

3.1. Przygotowanie tkanin do modyfikacji i ich charakterystyka

Kolejnym etapem badań była modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą koloidu AgNWs. Podobnie jak dla przędzy, tkaniny odpreparowywano przez 30 min w eterze dietylowym i suszono w temperaturze 25 °C przez 2h (Rys. 28). Następnie zastosowano 10 min obróbkę w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF.

W przypadku przędzy stwierdzono, że zastosowana modyfikacja poprzez wstępną obróbkę w plazmie, a następnie aplikację koloidu nanodrutów srebra, nie zapewnia odporności na pranie, ze względu na spieranie AgNWs. Dlatego też w przypadku tkanin, w celu zwiększenia adhezji, zastosowano aplikację roztworu dopaminy i utworzono powłokę z polidopaminy poprzez polimeryzację oksydacyjną. Po obróbce w plazmie, tkaniny zanurzano na 24 h w roztworze chlorowodoru dopaminy o stężeniu 2 g/l, do którego dodano bufor Tris/Glicyna w celu uzyskania pH roztworu 8,3. Po 24 h tkaniny wyjęto z roztworu i wysuszono przez 24 h w temperaturze 25 °C.



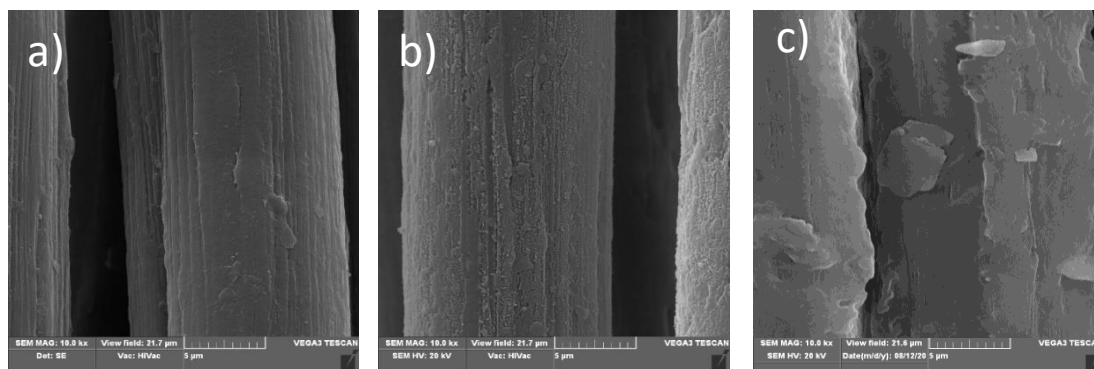
Rys. 28. Schemat obróbki tkanin w plazmie i modyfikacji za pomocą polidopaminy

3.1.1. Analiza SEM/EDS

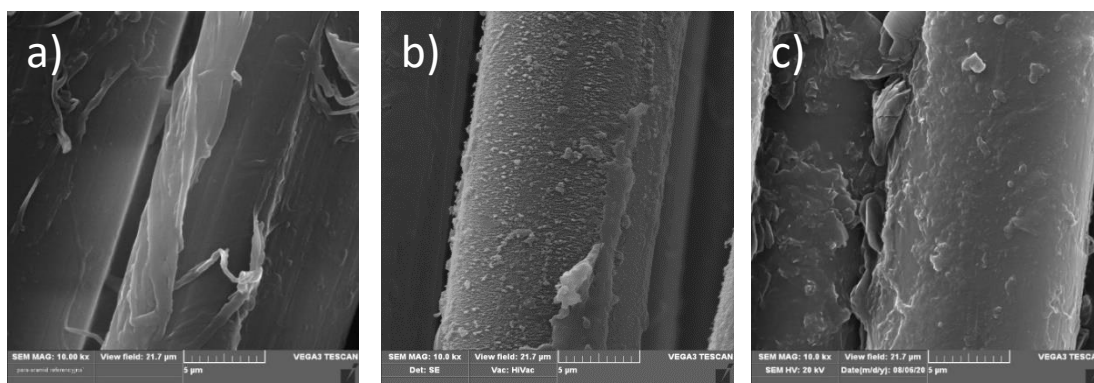
Powierzchnia włókien meta- (Rys. 29a) i para-aramidowych (Rys. 30a) jest gładka z widocznymi wzdłużnymi pęknięciami. Włókna para-aramidowe mają strukturę fibrylarną. Obróbka w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF powoduje wzrost nierównomierności i chropowatości powierzchni (Rys. 29b, 29b).

Roztwór dopaminy przygotowany do aplikacji na tkaninach był bezbarwny i przezroczysty. Podczas oksydacyjnej autopolimeryzacji dopaminy kolor roztworu

zmienił się na różowy, na skutek utleniania katecholu do benzochinonu. Następnie kolor różowy powoli zmienił się na ciemnobrązowy, świadczący o tym, że podczas polimeryzacji zachodzi reakcja tworzenia melaniny, w wyniku której powstaje polidopamina (PD) (Wang i wsp. 2013). Po modyfikacji polidopamina utworzyła powłokę na powierzchni włókien obu rodzajów tkanin aramidowych (Rys. 29c, 30c).



Rys. 29. Obrazy SEM tkaniny meta-aramidowej a) referencyjnej, b) po obróbce w plazmie, c) z powłoką z polidopaminy (powiększenie 10000×)



Rys. 30. Obrazy SEM tkaniny para-aramidowej a) referencyjnej, b) po obróbce w plazmie, c) z powłoką z polidopaminy (powiększenie 10000×)

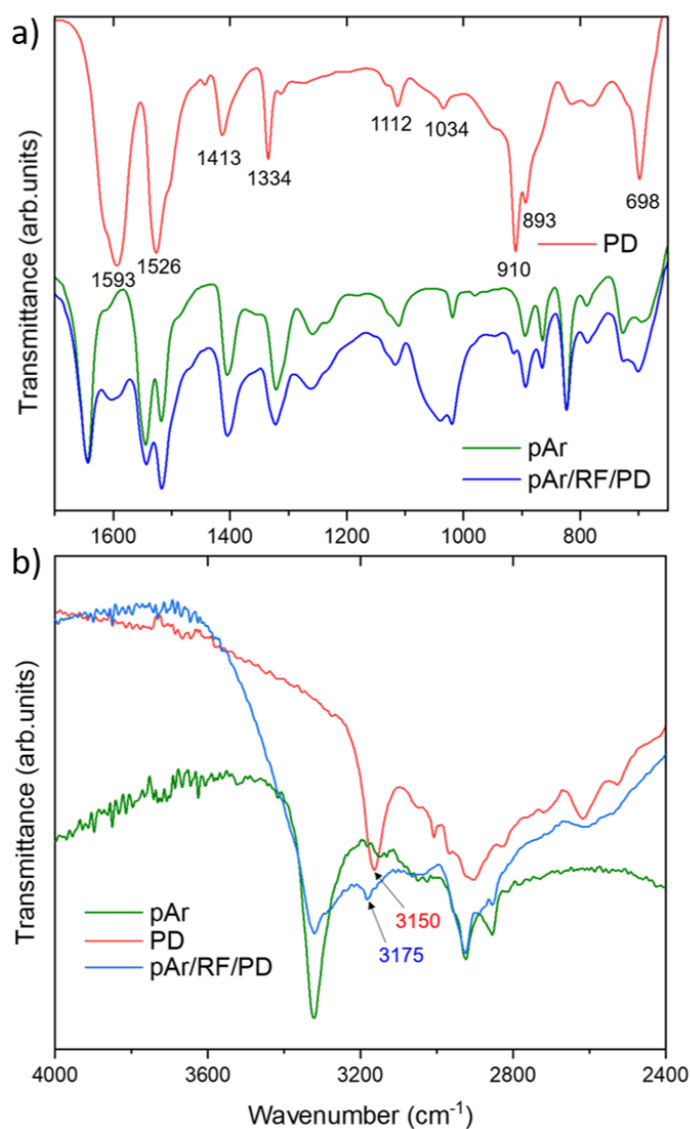
3.1.2. Analiza FTIR

Obecność powłoki z polidopaminy na powierzchni włókien aramidowych potwierdziła analiza mikroskopowa SEM i wyniki spektroskopii FTIR (Rys. 31). W Tabeli 19 zestawiono charakterystyczne pasma i ich liczby falowe dla polidopaminy, niemodyfikowanej tkaniny pAr. W widmie dla tkaniny pAr z polidopaminą zaobserwowano wzrost intensywności pasma przy 698 cm^{-1} , odpowiadającego wiązaniu

C-H poza płaszczyznę podstawionego pierścienia aromatycznego i przy 1513 cm^{-1} , odpowiadającego wiązaniu C=N drgań rozciągających pierścienia aromatycznego (Rys. 29). W widmie dla tkaniny pAr/RF/PD występują pasma, które są obecne w widmie dla polidopaminy, ale nie występują one w widmie dla niemodyfikowanej tkaniny pAr. Są to pasma przy 911 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań zginających wiązania CONH i pasma drgań rozciągających wiązania CN, pasmo przy 1440 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania C=C pierścienia aromatycznego (Rys. 31a) oraz pasmo przy 3175 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania N-H (Rys. 31b). Obecność tych pasm wskazuje na pokrycie włókien za pomocą polidopaminy.

Tabela 19. Pasm FTIR dla tkaniny pAr i polidopaminy

Tkanina pAr		Polidopamina	
Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Biro i wsp. 1993; Jia i wsp. 2010; Shebanov i wsp. 2016)	Pasmo [cm ⁻¹]	Opis (Sa i wsp. 2014)
698	C-H poza płaszczyznę podstawionego pierścienia aromatycznego	698	C-H poza płaszczyznę podstawionego pierścienia aromatycznego
821	para- podstawiony fenyl	910	CONH zginające, C-N rozciągające
1306	C-N rozciągające	1034	C-O rozciągające
1509	C=C rozciągające	1112	C-H zginające
1538	N-H zginające	1334	C-N rozciągające
1637	C=O rozciągające	1413	C=O rozciągające
1740	C=O rozciągające	1440	C=C rozciągające pierścienia aromatycznego
3323	N-H rozciągające	1526	C=N rozciągające pierścienia aromatycznego
		1593	C=C rozciągające pierścienia aromatycznego, C-N rozciągające
		3150	N-H rozciągające



Rys. 31. Widma FTIR: polidopaminy (PD), tkanin para-aramidowych: niemodyfikowanej (pAr) oraz po obróbce w plazmie i modyfikacji polidopaminą (pAr/RF/PD): a) w zakresie 650-1700 cm⁻¹, (b) 2400-4000 cm⁻¹

3.1.3. Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni

W Tabeli 20 zestawiono wartości kątów zwilżania dla wody (Θ_w), formamidu (Θ_F) i diiodometanu (Θ_{DIM}) dla tkanin niemodyfikowanych, po obróbce w plazmie oraz po modyfikacji polidopaminą.

Tabela 20. Kąty zwilżania tkaniny niemodyfikowanej, po obróbce w plazmie oraz modyfikacji polidopaminą dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i diiodometanu (Θ_{DIM})

Tkanina	Kąt zwilżania [deg]		
	Θ_W	Θ_F	Θ_{DIM}
mAr	64 ± 2	58 ± 2	63 ± 2
mAr/RF	19 ± 3	36 ± 3	27 ± 3
mAr/RF/PD	0 ± 0	36 ± 1	90 ± 0
pAr	77 ± 4	33 ± 2	14 ± 3
pAr/RF	12 ± 5	18 ± 5	5 ± 1
pAr/RF/PD	0 ± 0	19 ± 1	68 ± 1

Dla tkaniny mAr wartość Θ_W wynosi 64 deg, a po obróbce w plazmie jest niższa i wynosi 19 deg. Dla tkaniny pAr, w wyniku obróbki w plazmie wartość Θ_W obniżyła się z 77 deg do 12 deg. Obniżenie wartości Θ_W dla tkaniny pAr/RF jest większe niż dla tkaniny mAr/RF. Jest to spowodowane różnicami w budowie chemicznej obu aramidów oraz wyższym stopniem krystaliczności para-aramidu, którego struktura jest sztywniejsza i bardziej uporządkowana niż w przypadku meta-aramidu. Różnice w budowie oraz uporządkowana struktura para-aramidu powoduje, że grupa amidowa i pierścień fenylowy są bardziej dostępne niż w nieuporządkowanej strukturze meta-aramidu, w której grupa amidowa znajduje się między pierścieniami fenylowymi, co ogranicza jej dostępność dla plazmy. Dlatego też, więcej grup amidowych w para-aramidzie ulega rozerwaniu pod wpływem plazmy, a utworzone nowe grupy funkcyjne na powierzchni włókien aramidowych, m.in. grupy hydroksylowe, nitrozowe lub karboksylowe powodują większy wzrost hydrofilowości i spadek wartości kąta zwilżania wodą niż dla meta-aramidu (Nejman i wsp. 2020).

Dla tkanin mAr/RF/PD i pAr/RF/PD wartość Θ_W wynosi 0 deg. Wynika to z obecności aktywnych polarnych grup funkcyjnych, takich jak: -OH, =NH lub =N- (Rys. 31), które oddziałują z cieczą polarną. Wpływ polidopaminy na obniżenie wartości Θ_W (ze 138,9 deg do 74,1 deg) zaobserwowali również Sanbhal i wsp. (Sanbhal i wsp. 2019). Modyfikowali siatki polipropylenowe (PP) poprzez zanurzenie ich w 10 mM roztworze dopaminy z buforem TRIS o pH 8,5 na 24h, płukanie w wodzie destylowanej i wysuszenie w 40°C. Jiang i wsp. (Jiang i wsp. 2013) modyfikowali membranę PP w 1,0 g/L wodnym roztworze dopaminy, do którego dodali 1 M roztwór NaOH w celu uzyskania pH 9. Wartość Θ_W obniżyła się ze 117,5 deg do 54,3 deg. Chen i wsp. (Chen i wsp. 2018) zaobserwowali spadek wartości Θ_W ze 143,7 deg do 134,2 deg po

modyfikacji włókniny PP w wodnym roztworze chlorowodoru dopaminy o stężeniu 2 g/L buforowanym TRIS (pH = 8,5) przez 24h w 60°C, obróbce wodą w płuczce ultradźwiękowej i wysuszeniu w próżni w 60°C. Obniżenie wartości kąta Θ_w wynika z obecności grup hydroksylowych i aminowych w polidopaminie, co skutkuje poprawą zwilżalności wodą.

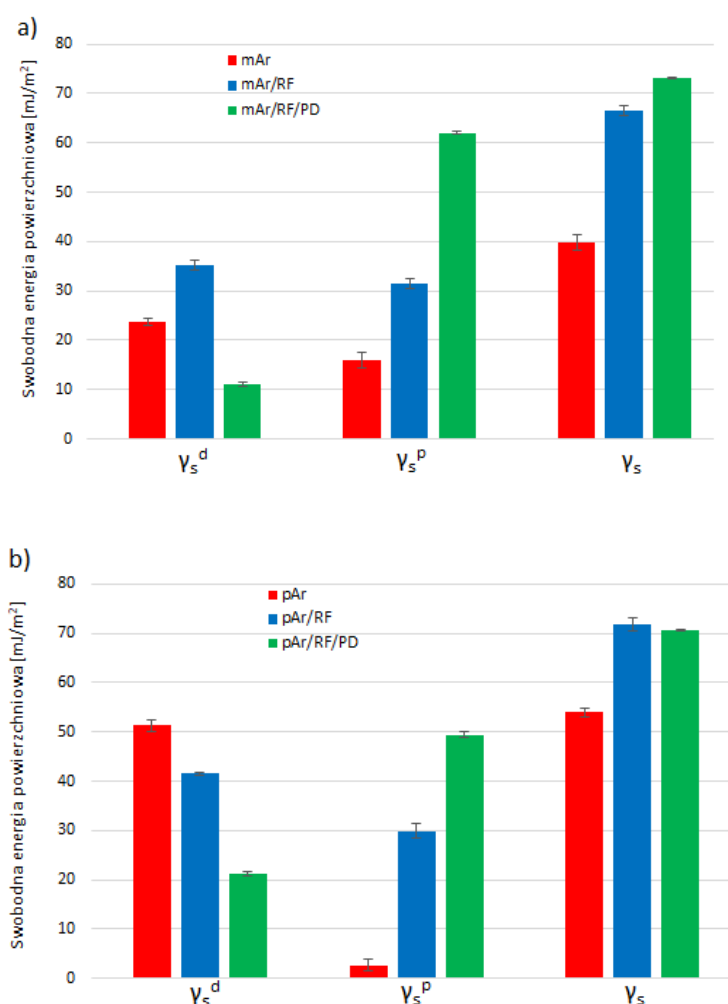
Wartość swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) dla tkaniny mAr wynosi 40 mJ/m², a dla pAr 54 mJ/m² (Rys. 32a-b). Obróbka w plazmie i modyfikacja polidopaminą spowodowała znaczny wzrost wartości γ_s odpowiednio do 67 mJ/m² (68%) i 73 mJ/m² (84%) dla tkaniny meta-aramidowej oraz do 72 mJ/m² (87%) i 71 mJ/m² (83%) dla tkaniny para-aramidowej.

Wartość składowej dyspersyjnej (γ_s^d) dla tkaniny mAr wynosi 24 mJ/m², a dla tkaniny pAr 51 mJ/m². Obróbka w plazmie spowodowała wzrost wartości składowej γ_s^d do 31 mJ/m² (52%) dla tkaniny mAr/RF i obniżenie wartości γ_s^d do 42 mJ/m² (21%) dla tkaniny pAr/RF. Obniżenie wartości γ_s^d dla pAr/RF w porównaniu z mAr/RF związane jest z podatnością tkaniny pAr do fibrylizacji i odmienną topografią powierzchni niż dla mAr. Fibryle wystające na powierzchni włókien pAr powodują, że jest ona nierównomierna, a wartość γ_s^d jest wysoka. Pod wpływem obróbki plazmą fibryle ulegają trawieniu i są usuwane z powierzchni włókien, co powoduje obniżenie wartości składowej dyspersyjnej (Rys. 32b). W przypadku włókien mAr po obróbce w plazmie obserwuje się wzrost chropowatości i nierównomierności powierzchni (Rys. 29b) w porównaniu do niemodyfikowanych włókien, co powoduje wzrost wartości składowej dyspersyjnej (Rys. 32a). Po modyfikacji polidopaminą wartość składowych γ_s^d obniżyła się do 11 mJ/m² i 21 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD i pAr/RF/PD, co może być spowodowane pokryciem przez warstwę polidopaminy nierównomierności i chropowatości powstałych w wyniku obróbki w plazmie (Rys. 29c, 30c).

Wartość składowej polarnej (γ_s^p) dla tkaniny mAr wynosi 16 mJ/m², a dla tkaniny pAr 3 mJ/m². Wyższa wartość składowej polarnej dla mAr związana jest z większym generowaniem dipoli na powierzchni włókien niż z oddziaływaniami Van der Waalsa odpowiadającymi za wartość składowej dyspersyjnej. Odwrotnie jest w przypadku pAr, co wynika z większej nierównomierności powierzchni, spowodowanej fibrylizacją włókien. W związku z tym oddziaływania Van der Waalsa są większe, wyższa jest też wartość składowej dyspersyjnej, a składowej polarnej niższa. Po obróbce w plazmie wartości γ_s^p wzrosły do około 30 mJ/m² dla obu tkanin aramidowych, a po

modyfikacji polidopaminą do 62 mJ/m² i 50 mJ/m², odpowiednio dla mAr/RF/PD i pAr/RF/PD.

Tkaniny niemodyfikowane mają gładką powierzchnię, z licznymi wzdłużnymi pęknięciami i fibrylami (dla pAr), powierzchnia jest chemicznie obojętna i nie ma aktywnych grup funkcyjnych. Wzrost swobodnej energii powierzchniowej γ_s po modyfikacji polidopaminą związany jest w większym stopniu ze znacznym wzrostem składowej polarnej γ_s^p , w stosunku do składowej γ_s^d . Spowodowane jest to wzrostem polarności powierzchni, wynikającym z obecności na powierzchni włókien aktywnych grup funkcyjnych: -OH, =NH, =N- (Rys. 31), co wpływa na poprawę adhezji pomiędzy modyfikatorem a powierzchnią włókien oraz wygładzeniem powierzchni włókien poprzez aplikację powłoki polidopaminy.



Rys. 32. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s) tkanin meta- i para-aramidowych (γ_s^d – składowa dyspersyjny, γ_s^p – składowa polarny) niemodyfikowanych, po obróbce w plazmie oraz po modyfikacji polidopaminą

3.1.4. Podsumowanie wyników badań przygotowania tkanin aramidowych do modyfikacji

Modyfikacja przędz, poprzez obróbkę w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF i aplikację nanodrutów srebra, jest nietrwała w środowisku wodnym. Dlatego też, w celu zwiększenia adhezji AgNWs do powierzchni włókien, po obróbce w plazmie, zastosowano oksydacyjną polimeryzację dopaminy, tworząc powłokę z polidopaminy.

Obróbka tkanin w plazmie spowodowała wzrost zwilżalności powierzchni włókien. Kąt zwilżania wodą obniżył się z 64 deg do 19 deg dla tkanin meta- oraz z 77 deg do 12 deg dla para-aramidowej. Wzrosła swobodna energia powierzchniowa z 40 mJ/m² do 67 mJ/m² dla tkaniny meta- i z 54 mJ/m² do 73 mJ/m² dla para-aramidowej. Nastąpił wzrost składowej dyspersyjnej z 24 mJ/m² do 31 mJ/m² dla tkaniny meta- oraz spadek z 51 mJ/m² do 42 mJ/m². Wzrost składowej dyspersyjnej dla tkaniny meta-aramidowej spowodowany był wzrostem chropowatości powierzchni włókien. W przypadku tkaniny para-aramidowej wysoka wartość składowej dyspersyjnej związana była z procesem fibrylizacji włókien niemodyfikowanych. Fibryle wystają ponad powierzchnię włókien. Fibryle zostały usunięte podczas obróbki w plazmie, co spowodowało obniżenie składowej dyspersyjnej. Składowa polarna wzrosła z 16 mJ/m² i 3 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, do około 30 mJ/m² dla obu tkanin.

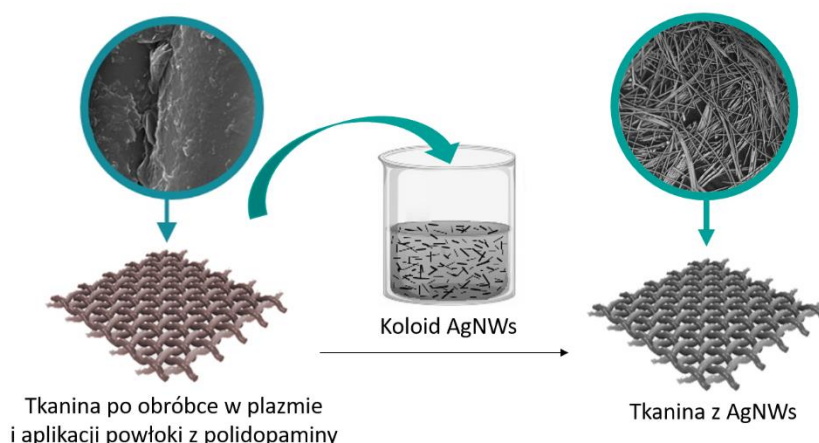
Po modyfikacji polidopaminą, analiza FTIR potwierdziła jej obecność na powierzchni włókien aramidowych. Nastąpił wzrost zwilżalności wodą, dzięki obecności grup funkcyjnych, takich jak aminowa, katecholowa i hydroksylowa. Kąt zwilżania dla wody obniżył się do 0 deg, dla obu tkanin aramidowych. Swobodna energia powierzchniowa wzrosła do 72 mJ/m² i 71 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, a składowa polarna do 62 mJ/m² i 50 mJ/m². Składowa dyspersyjna była niższa i wynosiła 11 mJ/m² i 21 mJ/m². Wzrost swobodnej energii powierzchniowej, po aplikacji polidopaminy, wynika z większego wzrostu składowej polarnej związanej z generowaniem dipoli na powierzchni włókien, a mniej z sił Van der Waalsa, związanymi z niewielkim wzrostem składowej dyspersyjnej. Nastąpił wzrost polarności powierzchni, związany z obecnością polarnych grup funkcyjnych, co sprzyja adhezji nanomodyfikatora do powierzchni włókien.

3.2. Funkcjonalizacja tkanin za pomocą AgNWs i ich charakterystyka

Kolejnym etapem badań była modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą koloidu nanodrutów srebra. Funkcjonalizacja ta miała na celu nadanie tkaninom właściwości przewodzących, antybakteryjnych oraz poprawę odporności na promieniowanie UV.

3.2.1. Modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs

Po obróbce w plazmie oraz aplikacji powłoki z polidopaminy, tkaniny aramidowe zanurzano w koloidzie AgNWs na 1 min, a następnie wysuszono w temperaturze 25 °C (Rys. 33). Zastosowano 1-krotną (mAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/1Ag) i 5-krotną (mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag) aplikację koloidu.



Rys. 33. Schemat modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs

W Tabeli 21 przedstawiono wartości mas powierzchniowych tkanin niemodyfikowanych, modyfikowanych AgNWs i powłok z AgNWs. Masa powierzchniowa tkanin modyfikowanych AgNWs oraz powłok z AgNWs rośnie wraz ze wzrostem krotności aplikacji koloidu nanodrutów srebra. Masa powierzchniowa powłoki z AgNWs, po 5-krotnej aplikacji, jest niższa dla tkaniny pAr niż mAr. Jest to spowodowane różnicami w strukturze (Rys. 2) i parametrach (Tabela 2) wytworzonych tkanin. Masa liniowa przędzy meta-aramidowej jest większa (25×2 tex) niż

para-aramidowej (20×2 tex) (Tabela 1,2), co powoduje, że jest ona grubsza niż przędza para-aramidowa. Na 10 cm tkaniny meta-aramidowej przypada 230 nitek w osnowie i 160 nitek w wątku, a dla tkaniny para-aramidowej, odpowiednio 240 i 150 nitek. Mniejsza liczba nitek w osnowie oraz ich większa grubość dla tkaniny meta-aramidowej (Rys. 2) skutkuje luźniejszą strukturą tkaniny meta-aramidowej niż para-aramidowej. Powoduje to, że więcej nanodrutów srebra osadza się zarówno na powierzchni włókien jak w przestrzeniach pomiędzy nimi, w stosunku do tkaniny para-aramidowej, której struktura jest bardziej zwarta, co ogranicza depozycję AgNWs.

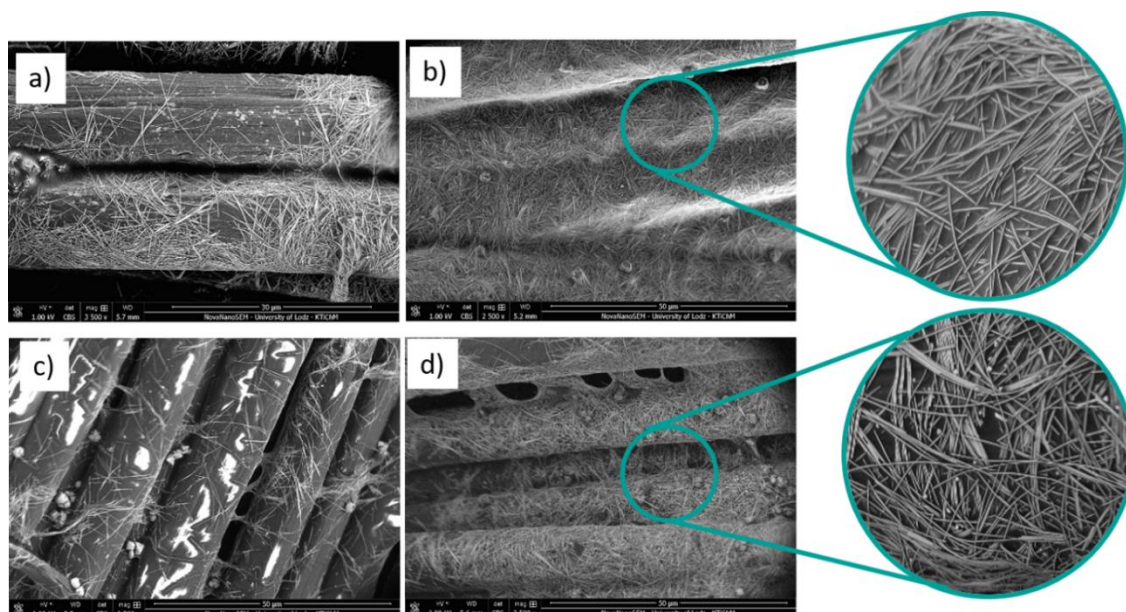
Tabela 21. Masa powierzchniowa tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs

Tkanina	Masa powierzchniowa [g/m ²]	Masa powierzchniowa powłoki z AgNWs, [g/m ²]
mAr	205 ± 2	
mAr/RF/PD/1Ag	214 ± 6	9 ± 3
mAr/RF/PD/5Ag	248 ± 7	43 ± 2
pAr	165 ± 3	
pAr/RF/PD/1Ag	171 ± 4	6 ± 1
pAr/RF/PD/5Ag	200 ± 1	35 ± 3

3.2.2. Ocena efektów modyfikacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs

3.2.2.1. Analiza SEM/EDS

Analiza SEM wykazała, że powierzchnia obu rodzajów włókien aramidowych po 1-krotnej aplikacji AgNWs (mAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/1Ag) jest pokryta nierównomiernie (Rys. 34a, c). Po 5-krotnej aplikacji powłoka jest jednolita dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag (Rys. 34b), a dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag widoczne są nieliczne obszary bez AgNWs (Rys. 34d). AgNWs znajdują się zarówno na powierzchni włókien, jak i wewnątrz struktury tkaniny.



Rys. 34. Obrazy SEM powierzchni modyfikowanych włókien meta-aramidowych: a) po 1- i b) 5-krotnej aplikacji AgNWs oraz para-aramidowych, c) po 1- i d) 5-krotnej aplikacji AgNWs (powiększenie 2500 $\times$, 20000 $\times$ wstawka).

Tabela 22. Średnie wartości procentowych udziałów wagowych pierwiastków dla tkanin niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs (*średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe)

Tkanina	Procentowy udział wagowy pierwiastków [% wag.]			
	C	N	O	Ag
mAr**	68 $\pm$ 1*	10 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1	
mAr/RF/PD/1Ag***	68 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1
mAr/RF/PD/5Ag***	56 $\pm$ 2	7 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1	18 $\pm$ 2
pAr**	66 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1	
pAr/RF/PD/1Ag***	66 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1
pAr/RF/PD/5Ag***	54 $\pm$ 3	5 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1	21 $\pm$ 3

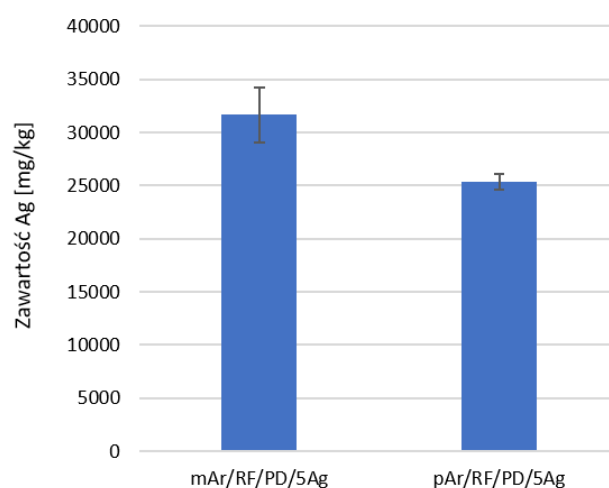
** Całkowity procent wagowy pierwiastków jest mniejszy niż 100% wag., ze względu na śladowe ilości Na i S (tylko S dla tkaniny pAr), których zawartość jest mniejsza niż 1% wag. i nie są zawarte w Tabeli 22. Obecność Na i S wynika z technologii produkcji włókien aramidowych opisanej w Rozdziale 1.1 w CZĘŚCI TEORETYCZNEJ.

*** W przypadku wszystkich tkanin modyfikowanych AgNWs, obecne są śladowe ilości Cl (<1% wag.), który pochodzi od chlorku srebra jako produktu ubocznego syntezy koloidu AgNWs. Cl nie został ujęty w Tabeli 22.

Analiza SEM/EDS niemodyfikowanej tkaniny mAr i pAr wykazała obecność C, N, O (Tabela 22). W przypadku niemodyfikowanej tkaniny mAr zawartość C, N i O wynosi odpowiednio 68% wag., 11% wag. i 20% wag. Dla tkaniny mAr/RF/PD/1Ag zawartość Ag wynosi 3% wag., a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag 18% wag. (Tabela 22). Zawartość C, N i O dla niemodyfikowanej tkaniny pAr wynosi odpowiednio 66% wag., 13% wag., 19% wag. W przypadku pAr/RF/PD/1Ag zawartość Ag wynosi 6% wag., a po 5-krotnej aplikacji 21% wag. Dla obu rodzajów tkanin aramidowych zawartość C, N i O maleje wraz ze wzrostem krotności aplikacji AgNWs, co wskazuje na efektywne pokrycie włókien za pomocą AgNWs.

3.2.2.2. Analiza ASA

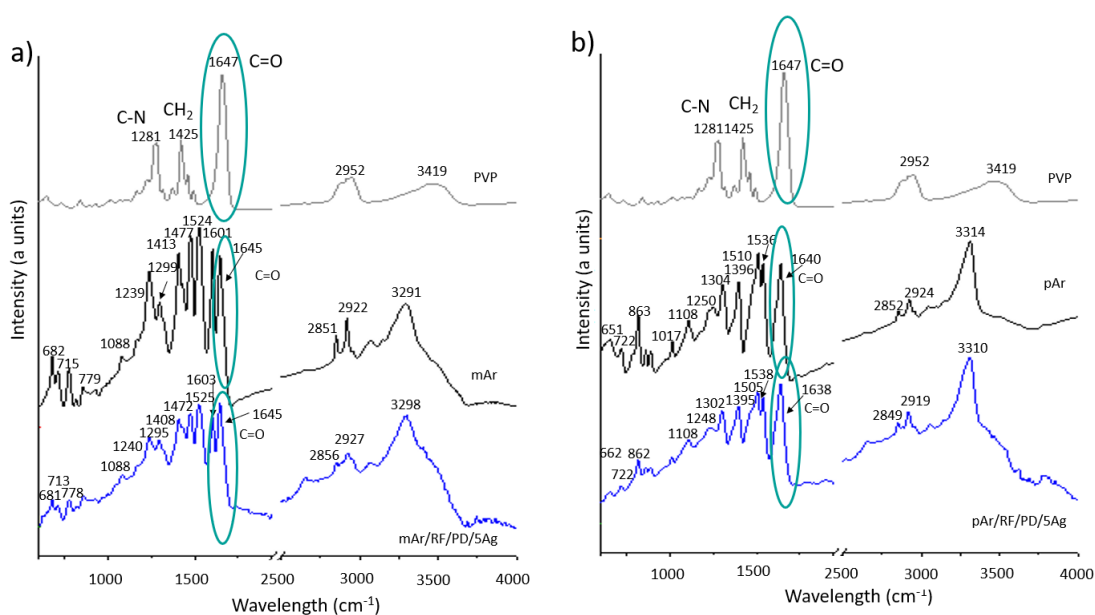
Analiza ASA tkanin po 5-krotnej aplikacji AgNWs wykazała, że zawartość Ag w tkaninie mAr/RF/PD/5Ag wynosi 31656 mg/kg, a w tkaninie pAr/RF/PD/5Ag 25344 mg/kg (Rys. 35). Większa zawartość srebra w tkaninie meta-aramidowej, niż w para-aramidowej, wynika z różnic w strukturze obu tkanin, co zostało szczegółowo omówione w Podrozdziale 3.2.1. „Modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs”. Luźniejsza struktura tkaniny meta-aramidowej (Rys. 2) umożliwiła aplikację na powierzchni, jak i pomiędzy włóknami większej ilości nanodrutów srebra, w porównaniu do zwartej struktury tkaniny para-aramidowej.



Rys. 35. Zawartość srebra w tkaninie meta- i para-aramidowej po 5-krotnej aplikacji AgNWs

3.2.2.3. Analiza FTIR

W celu oceny efektywności aplikacji AgNWs wykonano widma FTIR (Rys. 36) dla PVP, oraz tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs. Za pomocą analizy FTIR nie można zidentyfikować obecności nanodrutów srebra, dlatego ocena ma charakter pośredni poprzez analizę obecności PVP, którym pokryte są nanodruity srebra. W widmie FTIR dla PVP obecne jest intensywne pasmo przy 1647 cm^{-1} , odpowiadające grupie karbonylowej C=O. Pasma to obecne jest także w widmach tkanin niemodyfikowanych przy 1645 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} , odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr. W przypadku tkanin modyfikowanych za pomocą AgNWs w widmach FTIR (Fig. 36a, b) nastąpił wzrost intensywności tego pasma przy 1645 cm^{-1} i 1638 cm^{-1} , odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Świadczy to o pokryciu włókien nanodrutami srebra z PVP.



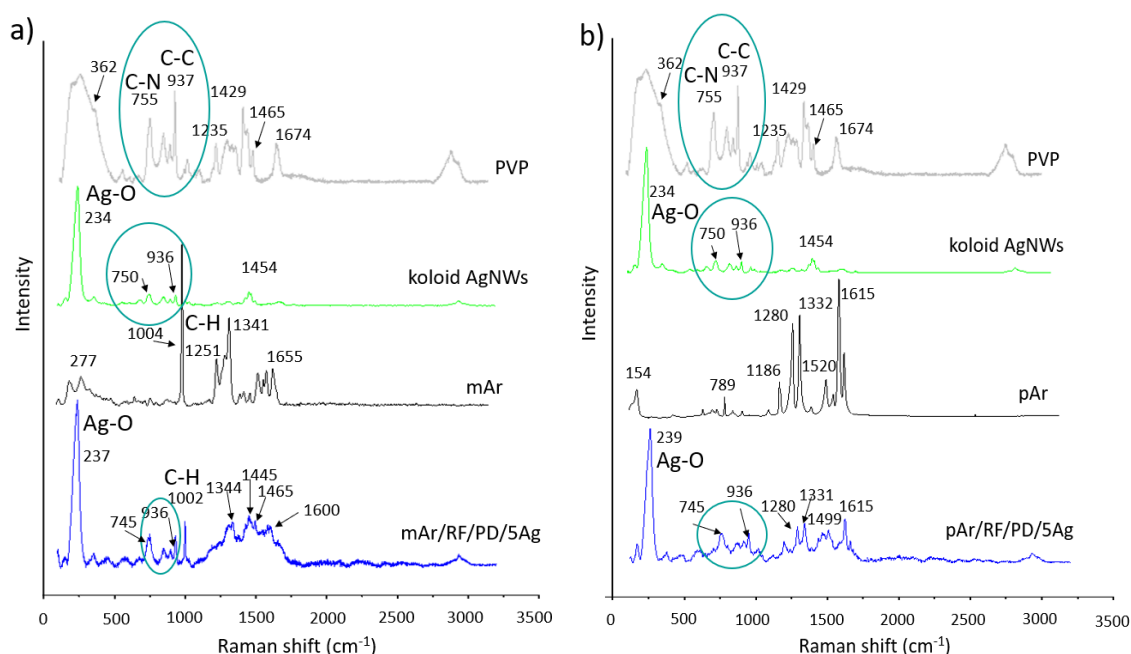
Rys. 36. Widma FTIR tkanin: a) meta- (mAr) i b) para-aramidowych (pAr) niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs (mAr/RF/PD/5Ag, pAr/RF/PD/5Ag) oraz widmo PVP (PVP)

3.2.2.4. Analiza spektroskopowa Ramana

W celu oceny efektywności aplikacji AgNWs wykonano także analizę spektroskopową Ramana (Rys. 37) dla PVP, koloidu AgNWs oraz niemodyfikowanych

i modyfikowanych tkanin. Widmo Ramana dla PVP i koloidu AgNWs zostało opisane szczegółowo w Podrozdziale 2.3.2.3.. W skrócie, w widmie Ramana dla proszku PVP obecne są pasma wiązania C–N przy 755 cm^{-1} , wiązania C–C przy 937 cm^{-1} oraz wiązań C–N i C–H, odpowiednio przy 1235 i 1429 cm^{-1} . W widmie dla koloidu AgNWs obecne są pasma przy 750 cm^{-1} i 937 cm^{-1} pochodzące od PVP. Pasma przy 234 cm^{-1} wskazuje na obecność srebra.

W widmie dla tkaniny mAr obecne jest charakterystyczne pasmo wiązania C–H w pierścieniu aromatycznym przy 1004 cm^{-1} (Rys. 37a), a dla tkaniny pAr pasmo wiązania N–H i C–N przy 1280 cm^{-1} , wiązania C–H i C–C pierścienia aromatycznego, odpowiednio przy 1332 cm^{-1} i 1615 cm^{-1} (Rys. 37b). W widmie tkanin modyfikowanych nanodrutami srebra występuje, podobnie jak dla koloidu AgNWs, silne pasmo przy 237 cm^{-1} , wskazujące na obecność srebra oraz pasma przy 745 cm^{-1} i 936 cm^{-1} , charakterystyczne dla PVP, których nie ma w widmach niemodyfikowanych tkanin aramidowych. Maleje intensywność pozostałych pasm, m.in. bardzo charakterystyczne dla meta-aramidu pasmo wiązania C–H w pierścieniu aromatycznym przy 1002 cm^{-1} (Rys. 37a), czy wiązań w zakresie 1200 do 1700 cm^{-1} dla para-aramidu (Rys. 37b). Świadczy to o efektywnym pokryciu powierzchni tkanin koloidem nanodrutów srebra.



Rys. 37. Widma Ramana tkanin: a) meta- (mAr) i b) para-aramidowych (pAr) niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs (mAr/RF/PD/5Ag, pAr/RF/PD/5Ag) oraz widmo PVP i koloidu AgNWs

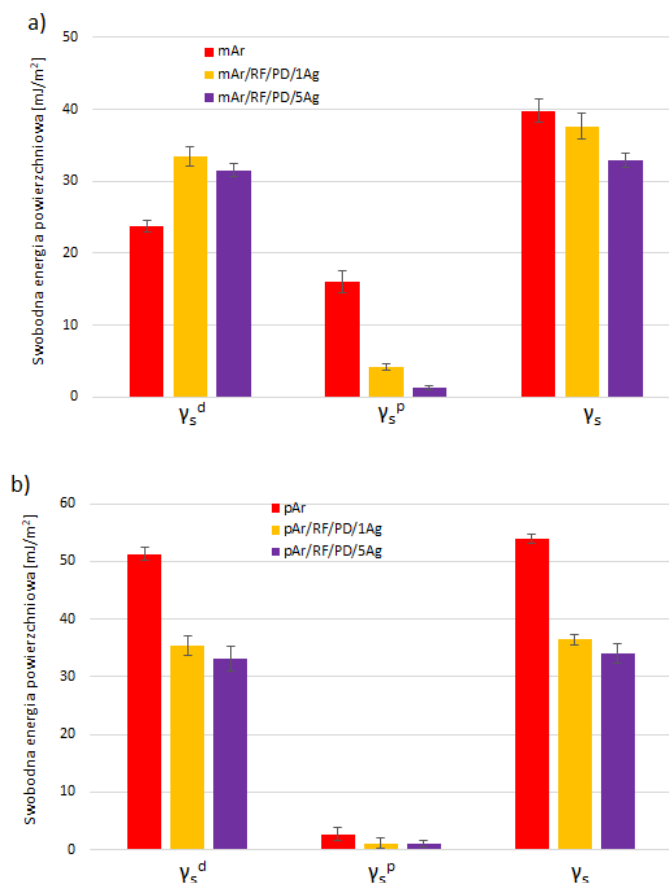
3.2.2.5. *Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni*

W Tabeli 23 zestawiono wartości kątów zwilżania dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i diiodometanu (Θ_{DIM}) dla tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs.

Opisane w Podrozdziale 3.1.3. i ponownie przytoczone w Tabeli 23 wartości kątów zwilżania Θ_W , dla niemodyfikowanych tkanin mAr i pAr, wynoszą odpowiednio 64 deg i 77 deg. Dla tkaniny mAr, po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs, wartość kąta zwilżania wzrosła i wynosi odpowiednio 77 deg i 87 deg. W przypadku tkaniny pAr, wartości kąta Θ_W wzrosły do 84 deg i 89 deg, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Wartość kąta Θ_F tkaniny mAr wynosi 58 deg i jest niemal 2-krotnie wyższa niż dla tkaniny pAr. Aplikacja AgNWs spowodowała wzrost wartości kąta Θ_F do 74 deg i 90 deg, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/1Ag i mAr/RF/PD/5Ag oraz do 77 deg i 85 deg, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Wartość kąta zwilżania Θ_{DIM} dla tkaniny mAr wynosi 63 deg, a dla pAr 14 deg. Dla tkaniny mAr/RF/PD/1Ag nastąpiło obniżenie, a dla pAr/RF/PD/1Ag wzrost wartości kątów Θ_{DIM} w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Dla obu rodzajów tkanin po 1-krotnej aplikacji AgNWs wartość kąta Θ_{DIM} jest taka sama i wynosi 36 deg, a po 5-krotnej modyfikacji 54 deg i 68 deg, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag.

Tabela 23. Wartości kątów zwilżania tkaniny niemodyfikowanej i po modyfikacji AgNWs dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i diiodometanu (Θ_{DIM})

Tkanina	Kąt zwilżania [deg]		
	Θ_W	Θ_F	Θ_{DIM}
mAr	64 ± 2	58 ± 2	63 ± 2
mAr/RF/PD/1Ag	77 ± 2	74 ± 3	36 ± 4
mAr/RF/PD/5Ag	87 ± 1	90 ± 2	54 ± 3
pAr	77 ± 4	33 ± 2	14 ± 3
pAr/RF/PD/1Ag	84 ± 4	77 ± 2	36 ± 3
pAr/RF/PD/5Ag	89 ± 3	85 ± 2	68 ± 4



Rys. 38. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s) dla tkanin: niemodyfikowanych a) meta- i b) para-aramidowych oraz po modyfikacji AgNWs (γ_s^d – składowa dyspersyjna, γ_s^p – składowa polarna)

Opisana w Podrozdziale 3.1.3., analiza właściwości fizyko-chemicznych powierzchni niemodyfikowanych tkanin, wykazała, że wartość swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) dla tkaniny mAr wynosi 40 mJ/m², a dla tkaniny pAr 54 mJ/m² (Rys. 38a, b). Wartość składowej dyspersyjnej (γ_s^d) tkaniny mAr wynosi 24 mJ/m², a dla tkaniny pAr 51 mJ/m². Wartość składowej polarnej γ_s^p dla mAr wynosi 16 mJ/m², a dla tkaniny pAr 3 mJ/m².

Po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs, wartość γ_s jest niższa niż dla tkanin niemodyfikowanych i wynosi odpowiednio 38 mJ/m² i 33 mJ/m² dla tkanin meta-aramidowych (Rys. 38a) oraz 36 mJ/m² i 34 mJ/m² dla tkanin para-aramidowych (Rys. 38b).

Dla modyfikowanych tkanin meta-aramidowych nastąpił wzrost wartości γ_s^d do 33 mJ/m² i 32 mJ/m², odpowiednio po 1- i 5-krotnej modyfikacji, a dla tkaniny para-aramidowej obniżenie wartości γ_s^d do 35 mJ/m² i 33 mJ/m² (Rys. 38a,b). Niższa

wartość γ_s^d dla pAr/RF/PD/1Ag w porównaniu z tkaniną niemodyfikowaną wynika z fibrylizacji włókien niemodyfikowanych, która znacząco wpływa na wartość składowej dyspersyjnej, zależnej między innymi od topografii powierzchni. Fibryle zostały usunięte podczas obróbki w plazmie, dlatego po aplikacji AgNWs nastąpiło obniżenie wartości γ_s^d . Dla tkanin modyfikowanych 5-krotnie wartości γ_s^d są porównywalnie niższe niż po 1-krotnej aplikacji AgNWs, co może być związane z wygładzeniem powierzchni powłoki po kolejnych aplikacjach AgNWs w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej. Wzrost składowej dyspersyjnej dla tkaniny meta-aramidowej wynika ze wzrostu nierównomierności na powierzchni po aplikacji powłoki z AgNWs.

Składowe polarne składowej polarnej γ_s^p dla obu rodzajów tkanin są znacznie niższe po kolejnych aplikacjach koloidu AgNWs. Dla tkanin meta-aramidowych wynoszą 4 mJ/m² i 1 mJ/m², odpowiednio po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs, a dla tkaniny para-aramidowej 1 mJ/m² dla obu krotności naniesienia.

Wpływ na wartość swobodnej energii powierzchniowej, ma wartość składowej dyspersyjnej, wynikająca z większych oddziaływań Van der Waalsa i związana z topografią powierzchni po aplikacji AgNWs. Poza tym, powłoka utworzona z AgNWs pokrytych PVP jest niepolarna, dlatego też wartości składowych polarnych dla tkanin, po aplikacji AgNWs są znacznie niższe niż składowych dyspersyjnych.

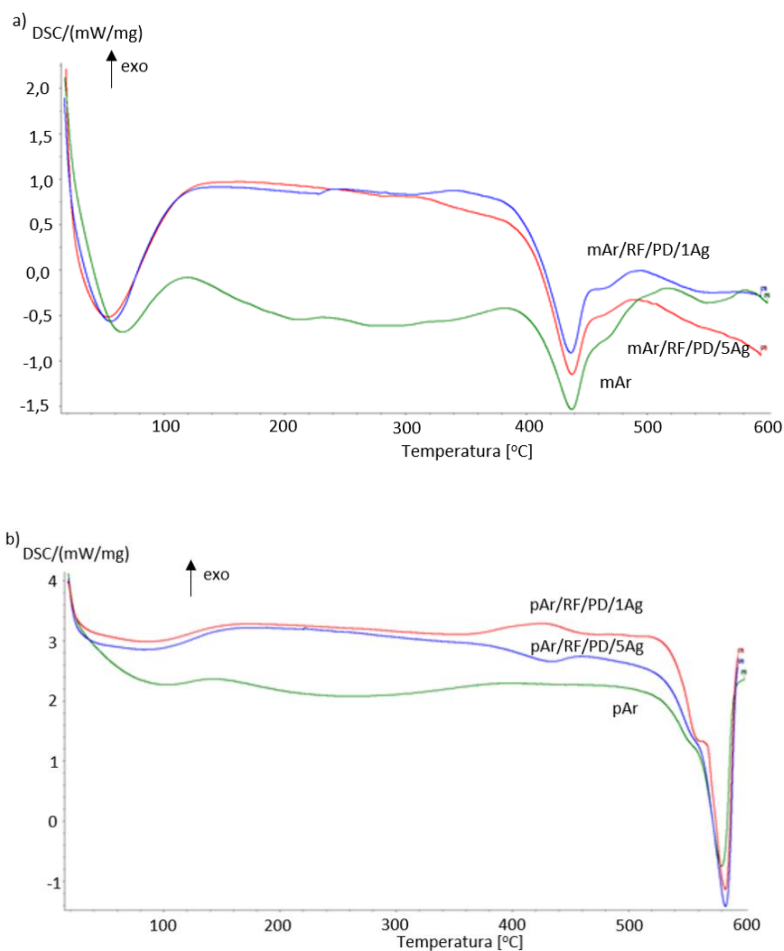
3.2.2.6. Badanie właściwości termicznych

3.2.2.6.1. Analiza DSC

Na krzywej DSC, dla tkaniny mAr (Rys. 39a), występuje endotermiczny pik w zakresie 20-120 °C, co wskazuje na desorpcję wody. Proces degradacji zachodzi dwuetapowo w zakresie 411–486 °C, z maksimum endotermicznych pików przy 439 °C (pierwszy etap) i 461 °C (drugi etap), a ciepło rozkładu termicznego wynosi 100 J/g (Tabela 24). Po modyfikacji tkanin meta-aramidowych początkowa temperatura degradacji termicznej jest niższa i wynosi 408 °C i 403 °C, odpowiednio po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs. Temperatura końcowa i w maksimum pików 1 nie zmieniła się w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej. Temperatura w maksimum pików 2 jest wyższa i po 5-krotnej aplikacji wynosi 465 °C. Wartość ciepła degradacji termicznej po kolejnych krotnościach modyfikacji jest wyższa i wynosi odpowiednio 120 J/g i 131 J/g.

Na termogramie DSC dla tkaniny pAr (Rys. 39b) również występuje endotermiczny pik desorpcji wody w zakresie 20-120 °C. Proces degradacji tkaniny pAr zachodzi dwuetapowo w zakresie 525–590 °C, z maksimum endotermicznych pików w temperaturze 549 °C (pierwszy etap) i 581 °C (drugi etap), a ciepło rozkładu termicznego wynosi 271 J/g.

Po modyfikacji nanodrutami srebra temperatura początkowa rozkładu termicznego wzrosła do 533 °C i 539 °C, odpowiednio po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs. Temperatura końcowa i w maksimum pików 2 nie zmienia się w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej. Temperatura w maksimum pików 1 jest wyższa i po 5-krotnej aplikacji wynosi 559 °C. Dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag, powyżej 380 °C, występuje pik w zakresie temperatur 386-456 °C z maksimum przy 430 °C wskazujący na obecność PVP. Ciepło degradacji termicznej PVP wynosi 18 J/g. Ciepło rozkładu termicznego modyfikowanych tkanin wzrosło i dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag wynosi 298 J/g, a dla pAr/RF/PD/5Ag 320 J/g.



Rys. 39. Termogramy DSC tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs

Tabela 24. Wyniki analizy DSC dla tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs

Tkanina	PVP				Aramid				
	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	ΔH _{deg} [J/g]	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	T _{Peak2} [°C]	ΔH _{deg} [J/g]
mAr	-	-	-	-	411 ± 1	486 ± 3	439 ± 1	461 ± 1	100 ± 1
mAr/RF/PD/1Ag	-	-	-	-	408 ± 1	487 ± 1	437 ± 1	467 ± 2	120 ± 1
mAr/RF/PD/5Ag	-	-	-	-	403 ± 2	488 ± 1	436 ± 1	465 ± 1	131 ± 2
pAr	-	-	-	-	525 ± 1	590 ± 1	549 ± 2	581 ± 1	271 ± 5
pAr/RF/PD/1Ag	-	-	-	-	533 ± 1	591 ± 1	558 ± 4	582 ± 2	298 ± 3
pAr/RF/PD/5Ag	386 ± 1	456 ± 1	430 ± 1	18 ± 2	539 ± 1	591 ± 1	559 ± 2	583 ± 1	320 ± 3

3.2.2.6.2. Analiza TG/DTG

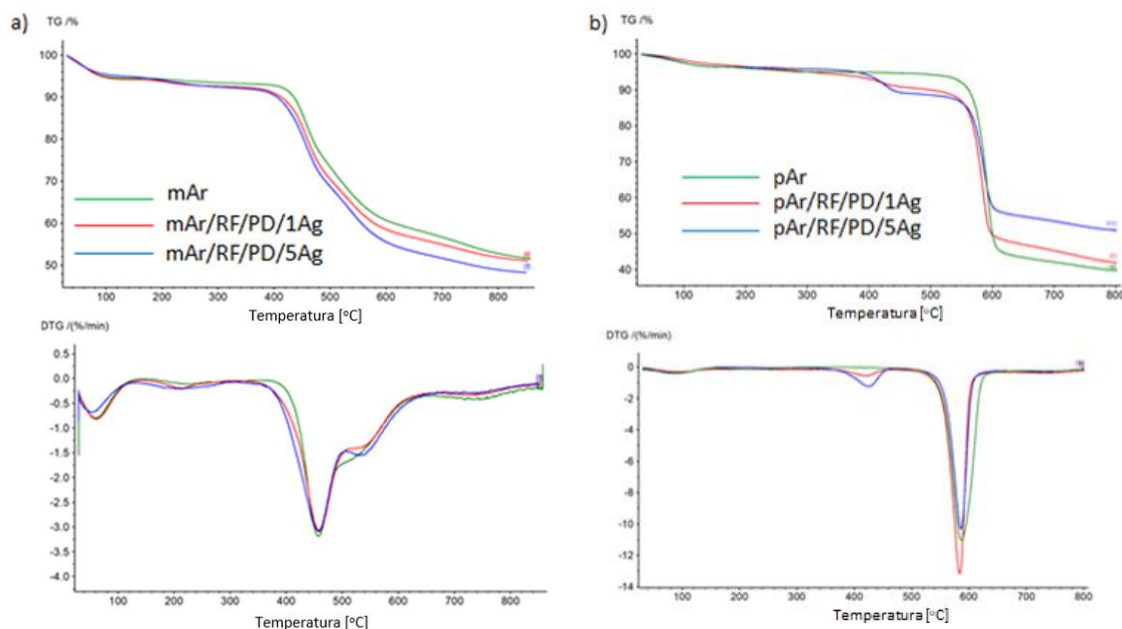
Analiza TG wykazała, że w początkowym etapie procesu ogrzewania tkaniny mAr (Rys. 40a) nastąpił niewielki ubytek masy w zakresie temperatur 30-120 °C, co odpowiada pikowi desorpcji wody na krzywej DTG. Proces rozkładu termicznego zachodzi dwuetapowo w zakresie temperatur 417-629 °C z maksimami w temperaturze 457 °C i 512 °C (Tabela 25). Ubytek masy tkaniny mAr w zakresie temperatur degradacji termicznej wynosi 36%. W temperaturze 800 °C wartość całkowitego ubytku masy tkaniny wynosi 47%.

Dla tkaniny mAr, po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs, początkowa temperatura degradacji termicznej jest niższa i wynosi odpowiednio 411 °C i 389 °C. Temperatura końcowa obniżyła się i po 5-krotnej aplikacji AgNWs wynosi 625 °C. Temperatura w maksimum pików 1 nie zmienia się, a dla pików 2 wzrosła do 528 °C i 537 °C, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/1Ag i mAr/RF/PD/5Ag. Ubytek masy w zakresie temperatur rozkładu tkaniny meta-aramidowej, po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs jest wyższy w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej i wynosi odpowiednio 38% i 41%. Całkowity ubytek masy w temperaturze 800 °C, po 5-krotnej modyfikacji wzrósł do 51%.

W przypadku tkaniny pAr, na krzywej TG (Rys. 40b), ubytek masy w zakresie temperatur 30-120 °C wskazuje na desorpcję wody, czemu odpowiada pik na krzywej DTG. Proces rozkładu termicznego zachodzi jednoetapowo w zakresie temperatur 554–621 °C z maksimum w temperaturze 587 °C. Ubytek masy w zakresie temperatur degradacji termicznej tkaniny para-aramidowej wynosi 52%, a całkowity ubytek masy w temperaturze 800 °C wynosi 60%.

Dla modyfikowanych tkanin, ogrzewanie powyżej 360 °C skutkuje pojawieniem się na krzywej TG ubytku masy świadczącego o rozkładzie termicznym PVP, w zakresie temperatur 368-458 °C z maksimum pików w 419 °C dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag oraz w zakresie 377-449 °C z maksimum pików w 416 °C dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag. Ubytek masy PVP wynosi 4% i 6%, odpowiednio po 1- i 5-krotnej aplikacji AgNWs. Powyżej 550 °C rozpoczyna się rozkład termiczny tkaniny para-aramidowej. Wartość początkowej temperatury rozkładu termicznego jest wyższa niż dla tkaniny niemodyfikowanej i wynosi 558 °C i 563 °C, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Wartość temperatury końcowej jest niższa i porównywalna dla obu krotności modyfikacji i po 5-krotnej modyfikacji wynosi 603 °C. Temperatura w maksimum pików nie zmieniła się. Ubytek masy w zakresie temperatur rozkładu termicznego tkaniny para-aramidowej

jest niższy i wynosi 45% i 34%, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/1Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Całkowity ubytek masy w temperaturze 800 °C nie zmienił się po 1-krotnej aplikacji, a po 5-krotnej jest niższy niż dla tkaniny niemodyfikowanej i wynosi 49%.



Rys. 40. Termogramy TG/DTG tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs

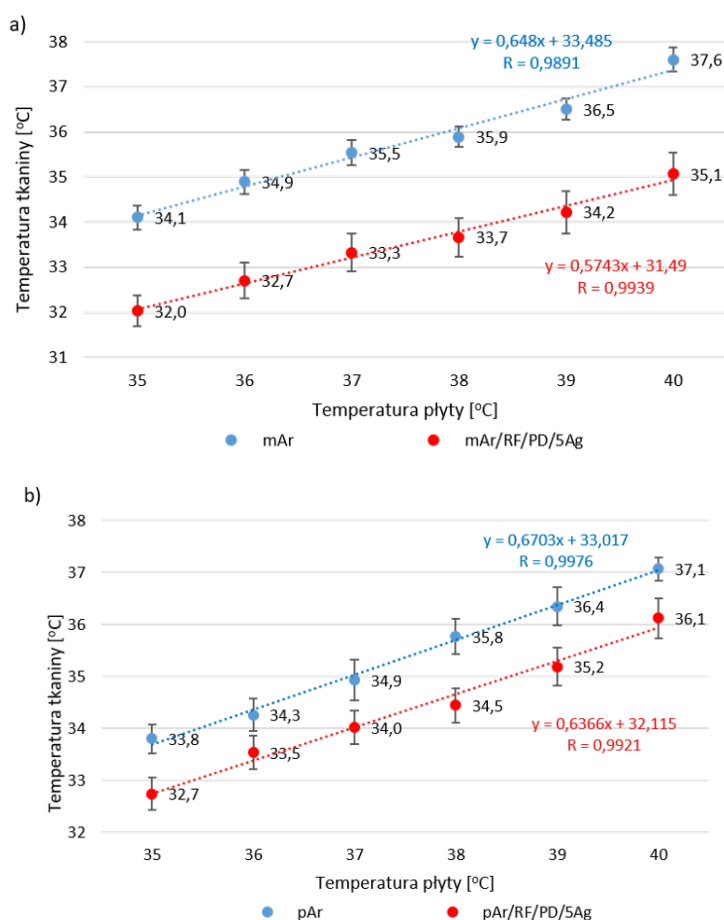
Modyfikacja tkanin nanodrutami srebra, podobnie jak w przypadku przędz, pogarsza nieco właściwości termiczne tkanin meta-aramidowych, a poprawia tkanin para-aramidowych. Wyższe ubytki masy oraz niższe temperatury degradacji termicznej modyfikowanych tkanin meta-aramidowych w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej są również związane z nakładaniem się procesu degradacji termicznej meta-aramidu i PVP. W przypadku tkanin para-aramidowych, z tworzeniem się na powierzchni włókien warstwy ochronnej, po rozkładzie termicznym PVP, która stanowi barierę termiczną i powoduje rozkład para-aramidu w wyższych temperaturach, w stosunku do niemodyfikowanej tkaniny.

Tabela 25. Wyniki analizy TG/DTG dla tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs

Tkanina	PVP				Aramid					
	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak} [°C]	Ubytek masy PVP [%]	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak1} [°C]	T _{Peak2} [°C]	Ubytek masy aramidu [%]	Ubytek masy w 800 °C [%]
mAr	-	-	-	-	417 ± 2	629 ± 3	457 ± 3	512 ± 2	36 ± 4	47 ± 4
mAr/RF/PD/1Ag	-	-	-	-	411 ± 2	624 ± 1	459 ± 2	528 ± 2	38 ± 3	48 ± 2
mAr/RF/PD/5Ag	-	-	-	-	389 ± 3	625 ± 3	458 ± 1	537 ± 1	41 ± 2	51 ± 1
pAr	-	-	-	-	554 ± 2	621 ± 1	587 ± 3	-	52 ± 1	60 ± 3
pAr/RF/PD/1Ag	368 ± 2	458 ± 1	419 ± 4	4 ± 2	558 ± 2	601 ± 2	584 ± 2	-	45 ± 2	59 ± 4
pAr/RF/PD/5Ag	377 ± 3	449 ± 2	416 ± 3	6 ± 2	563 ± 2	603 ± 3	586 ± 1	-	34 ± 3	49 ± 2

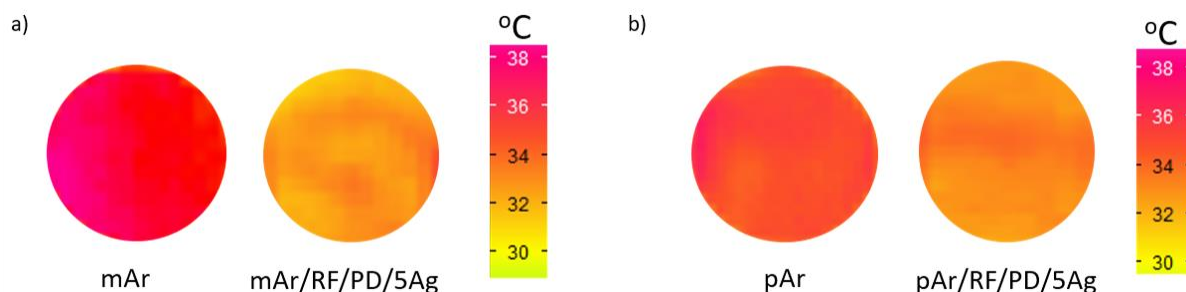
3.2.2.6.3. Termografia w podczerwieni

Wyniki termografii w podczerwieni (Rys. 41) pokazują porównanie wartości temperatur powierzchni tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs, po ich ogrzaniu w zakresie temperatur obejmującym temperatury ciała człowieka 35-40 °C. Analiza wykazała, że tkanina mAr ma wyższe wartości temperatur (34,1-37,6 °C) niż tkanina pAr (33,8-37,1 °C) o około 0,5 °C. Temperatuty modyfikowanych tkanin są niższe niż tkanin niemodyfikowanych, o około 2 °C (32,0-35,1 °C) dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag oraz około 1 °C (32,7-36,1 °C) dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag. Tkanina mAr/RF/PD/5Ag ma niższe temperatury o około 1 °C niż tkanina pAr/RF/PD/5Ag. Może to wynikać z większej zawartości srebra w tkaninie meta-aramidowej niż para-aramidowej, co potwierdzają wyniki analizy ASA (Podrozdział 3.2.2.2.). Większa jest masa powierzchniowa powłoki z AgNWs dla meta-aramidu (Tabela 2), co związane jest z luźniejszą strukturą tkaniny meta-aramidowej, co umożliwiło aplikację większej ilości nanodrutów srebra.



Rys. 41. Zmiany temperatury tkanin: a) meta-, b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych AgNWs, po 20 s ogrzewania

Obrazy termowizyjne tkanin (Rys. 42) dla temperatury 36 °C pokazują, że temperatury tkanin niemodyfikowanych są wyższe niż modyfikowanych co oznaczono kolorem czerwonym.



Rys. 42. Obrazy z kamery termowizyjnej dla tkanin: a) meta-, b) para-aramidowych, niemodyfikowanych oraz po modyfikacji AgNWs, po 20 s ogrzewania w temperaturze 36 °C

Na podstawie wyników badań termowizji w podczerwieni można stwierdzić, że modyfikowane AgNWs tkaniny skuteczniej odbijają promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni. Wskazuje to na skuteczniejszą izolację termiczną modyfikowanych tkanin w stosunku do niemodyfikowanych, w całym wybranym zakresie temperatur.

3.2.2.7. Badanie właściwości antybakteryjnych

Tkaniny, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, wykazują właściwości antybakteryjne wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae*. Dla obu modyfikowanych tkanin redukcja wzrostu bakterii (R) wobec *Klebsiella pneumoniae* wynosi 99,9%, a wobec *Staphylococcus aureus* 90,9% i 72,0%, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag (Table 26). Modyfikowane tkaniny wykazują właściwości bakteriostatyczne, ponieważ wartość współczynnika biostatyczności jest wyższa od 2 oraz właściwości biobójcze, ponieważ wartość współczynnika biobójczości jest wyższa od 0.

Tabela 26. Właściwości antybakteryjne tkanin aramidowych modyfikowanych AgNWs

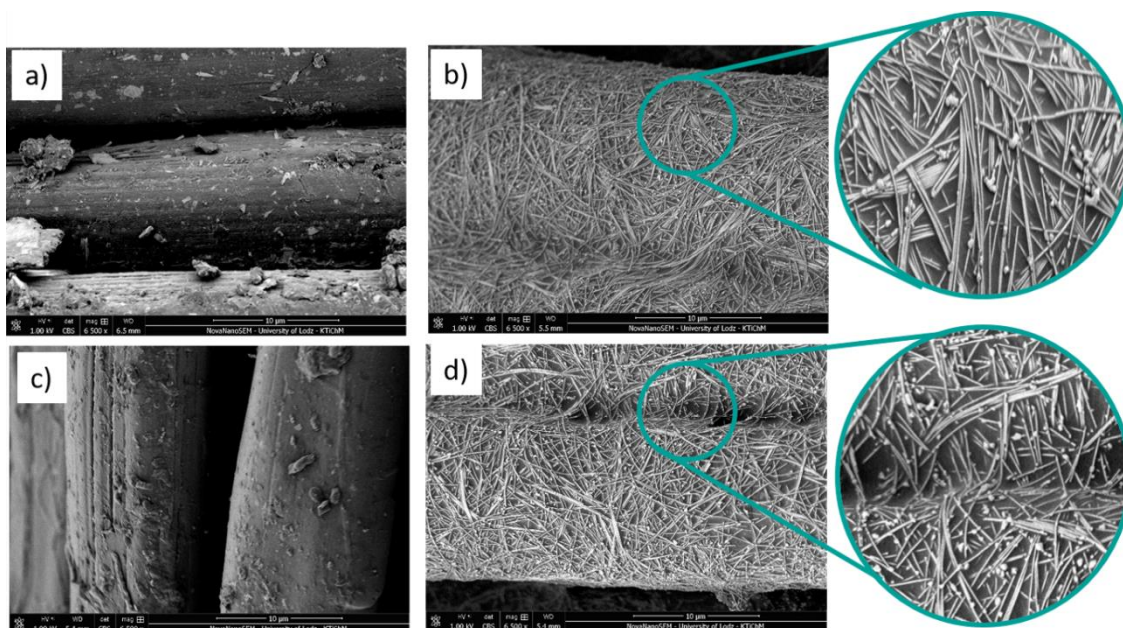
	mAr/RF/PD/5Ag		pAr/RF/PD/5Ag	
Oznaczone parametry	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Stężenie zawiesiny bakteryjnej [CFU/ml]	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$
% Redukcji wzrostu bakterii R	90,9%	99,9%	72,0%	99,9%
Wzrost aktywności antybakteryjnej A	7,8	7,7	5,5	7,9
Wzrost współczynnika bakteriostatyczności S	7,7	7,8	5,5	7,9
Wzrost współczynnika bakteriobójczości L	3,1	3,2	0,6	3,0

S > 2 Tkanina wykazuje właściwości bakteriostatyczne

L > 0 Tkanina wykazuje wartości bakteriobójcze

3.2.2.8. Badania SEM po naświetlaniu promieniowaniem UV

Niemodyfikowane i modyfikowane AgNWs tkaniny aramidowe naświetlano promieniowaniem UV (365 nm) przez 96 h. Na obrazach SEM dla niemodyfikowanej tkaniny mAr (Rys. 43a) i pAr (Rys. 43c) zaobserwowano wzrost chropowatości i nierównomierności powierzchni włókien. Dla tkanin po 5-krotnej aplikacji AgNWs, mAr/RF/PD/5Ag (Rys. 43b) i pAr/RF/PD/5Ag (Rys. 43d), promieniowanie UV spowodowało degradację nanodrutów srebra, o czym świadczą wytrącenia cząstek srebra na powierzchni nanodrutów (Rys. 43b wstawka, Rys. 43d wstawka).



Rys. 43. Obrazy SEM powierzchni włókien meta-aramidowych : a) tkaniny niemodyfikowanej, b) po 5-krotnej aplikacji AgNWs oraz para-aramidowych: c) tkaniny niemodyfikowanej, d) po 5-krotnej aplikacji AgNWs (powiększenie 2500 $\times$, 20000 $\times$ wstawka) po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm, 100 W, 96 h)

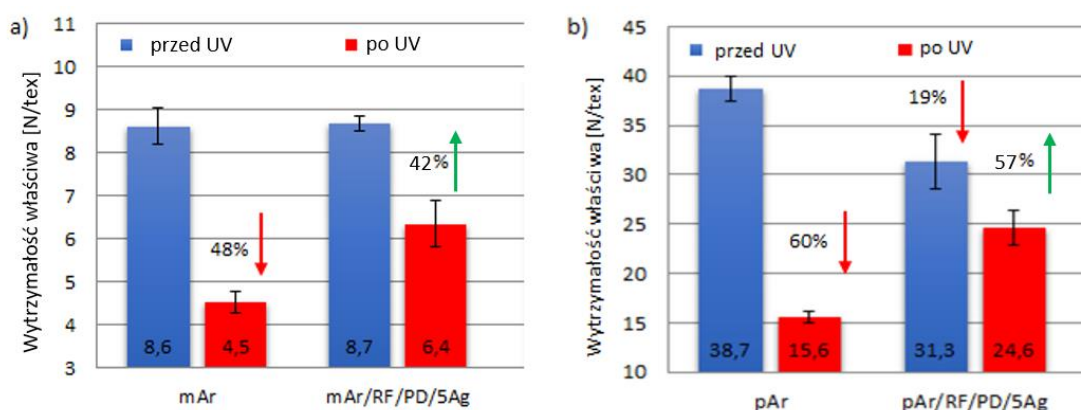
3.2.3. Ocena właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

3.2.3.1. Badanie wytrzymałości właściwej

Wytrzymałość właściwa niemodyfikowanej tkaniny mAr wynosi 8,6 N/tex (Rys. 44a), a tkaniny pAr 38,7 N/tex (Rys. 44b). Po modyfikacji, wytrzymałość właściwa dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag nie zmieniła się, a w przypadku tkaniny pAr/RF/PD/5Ag jest niższa i wynosi 31,3 N/tex.

Po 96h naświetlania promieniowaniem UV wartość wytrzymałości właściwej obniżyła się dla tkaniny mAr wynosi 4,5 N/tex (48%) (Rys. 44a), a dla tkaniny pAr 15,6 N/tex (60%) (Rys. 44b). Dla modyfikowanych tkanin, wartość wytrzymałości właściwej po naświetlaniu promieniowaniem UV, jest wyższa niż dla naświetlanych, niemodyfikowanych tkanin o 42% (6,4 N/tex) i 57% (24,6 N/tex), odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag.

Po naświetlaniu promieniowaniem UV, wyższe wartości wytrzymałości właściwej tkanin modyfikowanych, w stosunku do niemodyfikowanych tkanin, świadczą o skutecznym zabezpieczeniu tkanin aramidowych przez nanodruity srebra przed promieniowaniem UV.



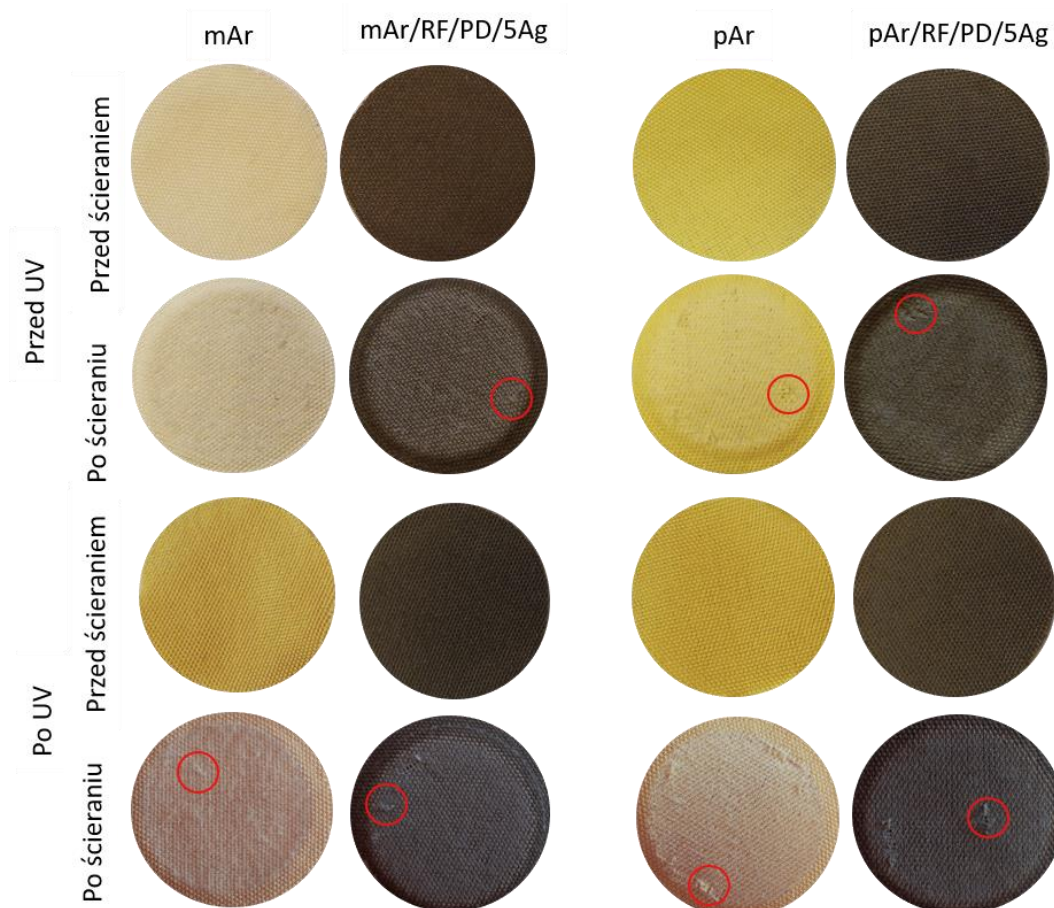
Rys. 44. Wytrzymałość właściwa tkanin: a) meta-, b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych AgNWs, przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm, 100W, 96 h)

3.2.3.2. Badanie odporności na ścieranie

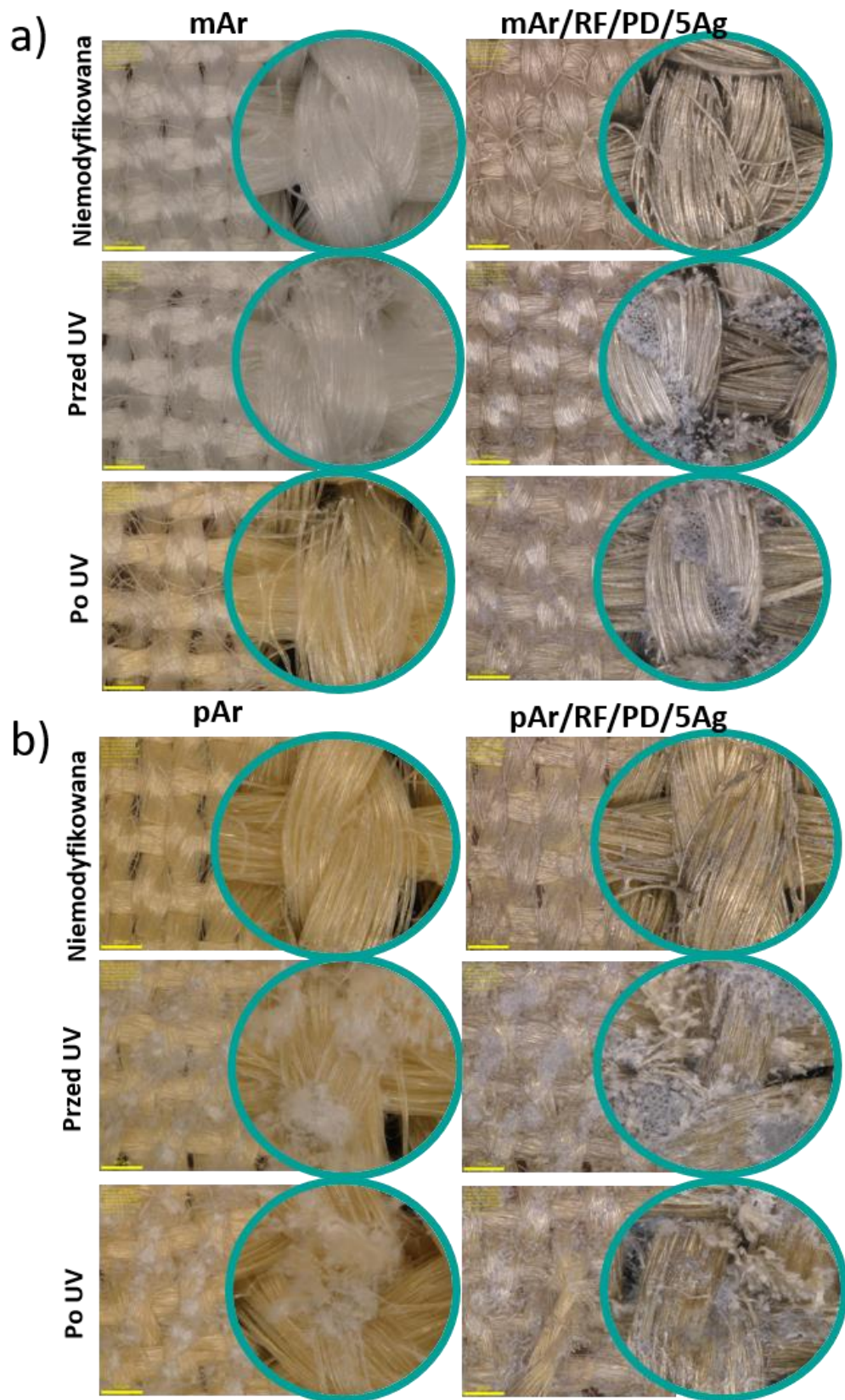
Na Rys. 45 i Rys. 46 przedstawiono zdjęcia powierzchni tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV, przed i po badaniu odporności na ścieranie. Tkanina mAr jest odporna na ścieranie. Po 100000 cykli (Rys. 47a) nie zaobserwowano uszkodzeń na powierzchni (Rys. 45) i zerwanej przędzy (Rys. 46a). W przypadku tkaniny pAr przetarcie przędzy (Rys. 45, 46b), nastąpiło po 5000 cyklach ścierania (Rys. 47b). Mniejsza odporność na ścieranie tkaniny pAr wynika prawdopodobnie z bardziej uporządkowanej struktury i wyższego stopnia krystaliczności para-aramidu, w stosunku do meta-aramidu, co powoduje, że jest on bardziej sztywny i podatny na uszkodzenia. Niemodyfikowane włókna para-aramidowe ulegają fibrylizacji, która pogarsza wytrzymałość włókien. Dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag przetarcie przędzy (Rys. 45, 46a), nastąpiło po 60000 cyklach ścierania, co świadczy o tym, że modyfikacja za pomocą AgNWs zmniejsza odporność na ścieranie tkaniny meta-aramidowej. W przypadku tkaniny pAr/RF/PD/5Ag aplikacja AgNWs poprawiła odporność na ścieranie, a przetarcie przędzy, nastąpiło po 14000 cyklach

ścierania (Rys. 47b). Mimo to, modyfikowana tkanina para-aramidowa jest mniej odporna na ścieranie, ponieważ przędza ulega przetarciu po prawie 4-krotnie mniejszej liczbie cykli ścierania niż modyfikowana tkanina meta-aramidowa. Wynika to prawdopodobnie z fibrylizacji włókien para-aramiowych, która jak wcześniej wspomniano, osłabia ich wytrzymałość.

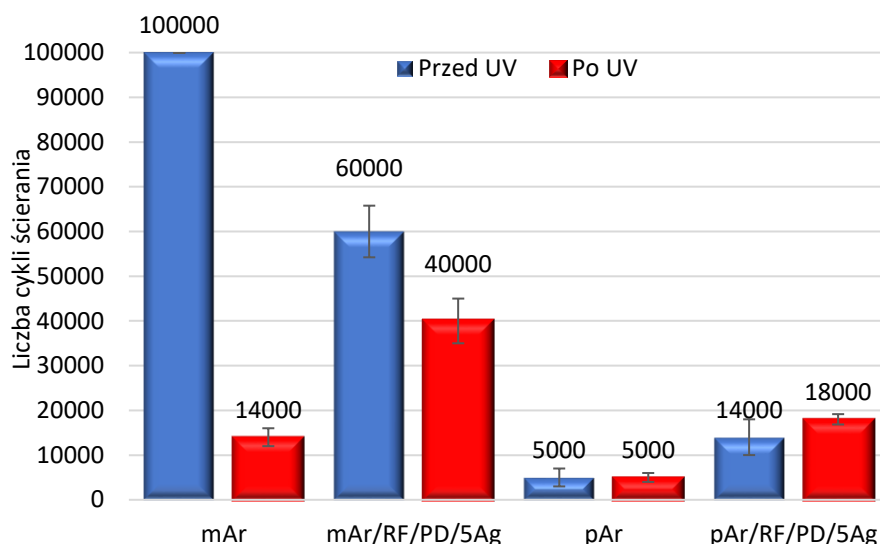
Po 96h naświetlania promieniowaniem UV odporność na ścieranie tkaniny mAr zmniejszyła się, przetarcie przędzy (Rys. 45, 46a) nastąpiło po 14000 cyklach ścierania. Dla naświetlanej tkaniny mAr/RF/PD/5Ag liczba cykli ścierania jest 3 razy większa w porównaniu do tkaniny mAr po naświetlaniu UV i wynosi 4000 cykli (Rys. 47a). W przypadku tkaniny pAr liczba cykli ścierania nie zmieniła się po ekspozycji na promieniowanie UV (Rys. 47b). Dla naświetlanej tkaniny pAr/RF/PD/5Ag, przetarcie przędzy (Rys. 45, 46b) zaobserwowano po prawie 4-krotnie wyższej liczbie cykli ścierania (18000 cykli), niż dla naświetlanej tkaniny pAr.



Rys. 45. Zdjęcia tkanin meta- i para-aramidowych, niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs, przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm, 100W, 96h), przed i po badaniu odporności na ścieranie



Rys. 46. Zdjęcia mikroskopowe tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs przed i po UV i po badaniu odporności na ścieranie (100×, 300×)



Rys. 47. Liczba cykli ścierania tkanin meta- i para-aramidowych, niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

Modyfikacja nanodrutami srebra, powoduje spadek odporności na ścieranie tkaniny meta-aramidowej i jej wzrost dla tkaniny para-aramidowej. Jednak odporność na ścieranie tkaniny para-aramidowej jest nadal niższa niż meta-aramidowej, co związane jest z fizrylizacją włókien para-aramidowych. Powłoka z AgNWs skutecznie zabezpiecza tkaniny aramidowe przed tarcie. Odporność na ścieranie modyfikowanych tkanin, po naświetlaniu proieniowaniem UV jest wyższa niż tkanin niemodyfikowanych.

3.2.4. Ocena właściwości elektrycznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie

Niemodyfikowane tkaniny mAr i pAr są nieprzewodzące, a ich elektryczna rezystancja powierzchniowa (R_s) wynosi odpowiednio $1,30 \times 10^{12} \Omega$ i $1,26 \times 10^{12} \Omega$ (Rys. 48a). Dla obu tkanin aramidowych, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, nastąpił istotny spadek wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej o 10 rzędów wielkości, do $9,9 \times 10^2 \Omega$ dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag oraz $9,8 \times 10^2 \Omega$ dla pAr/RF/PD/5Ag.

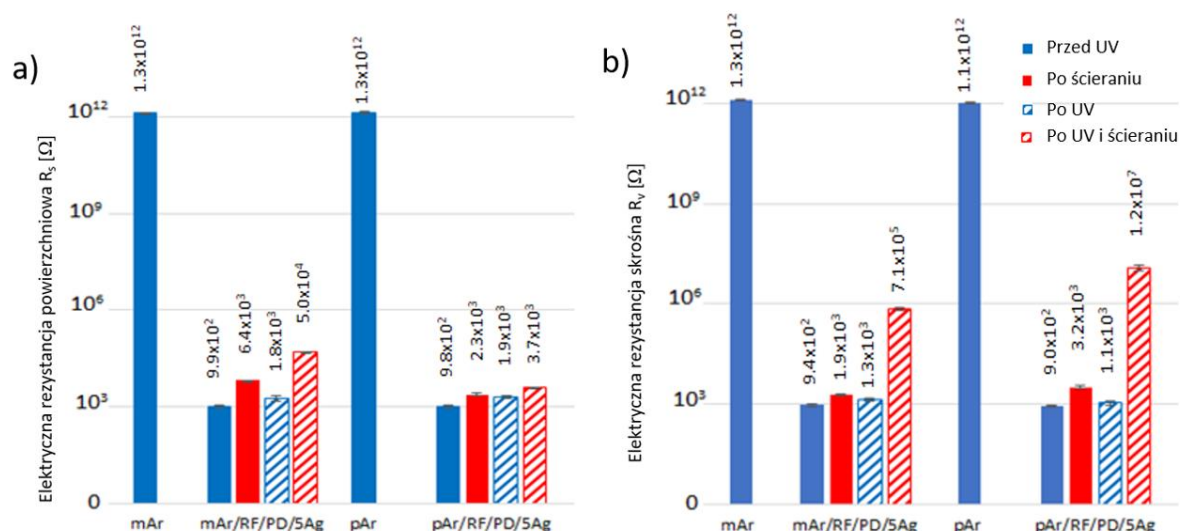
Wartość elektrycznej rezystancji skrośnej (R_v) wynosi $1,30 \times 10^{12} \Omega$ i $1,06 \times 10^{12} \Omega$ (Rys. 48b) odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr. Dla tkanin modyfikowanych AgNWs wartość elektrycznej rezystancji skrośnej jest niższa i wynosi $9,4 \times 10^2 \Omega$ dla mAr/RF/PD/5Ag oraz $9,0 \times 10^2 \Omega$ dla pAr/RF/PD/5Ag.

Niskie wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej i skrośnej, dla modyfikowanych tkanin, potwierdzają, że AgNWs znajdują się na powierzchni tkanin oraz wypełniają przestrzenie między włóknami i modyfikowane tkaniny są przewodzące.

Po badaniu odporności na ścieranie, modyfikowanych tkanin, nastąpił wzrost wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej do $6,4 \times 10^3 \Omega$ dla mAr/RF/PD/5Ag oraz $2,3 \times 10^3 \Omega$ dla pAr/RF/PD/5Ag, a elektrycznej rezystancji skrośnej, do $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag oraz $3,2 \times 10^3 \Omega$ dla pAr/RF/PD/5Ag. Wzrost wartości obu rezystancji może być spowodowany uszkodzeniem powłoki z AgNWs pod wpływem tarcia oraz zerwaniem połączeń pomiędzy nanodrutami.

Po naświetlaniu promieniowaniem UV, wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej i skrośnej są wyższe w stosunku do tkanin nienaświetlanych i wynoszą odpowiednio $1,8 \times 10^3 \Omega$ i $1,3 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag oraz $1,9 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag (Rys. 48). Wzrost ten może być spowodowany degradacją AgNWs, widoczną na obrazach SEM w postaci wytrąceń cząstek srebra na powierzchni nanodrutów (Rys. 43b, 43d).

Po badaniu odporności na ścieranie, naświetlanych tkanin modyfikowanych, nastąpił wzrost wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej do $5,0 \times 10^4 \Omega$ i $3,7 \times 10^3 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Wartość elektrycznej rezystancji skrośnej wzrosła do $7,1 \times 10^5 \Omega$ dla mAr/RF/PD/5Ag oraz $1,2 \times 10^7 \Omega$ dla pAr/RF/PD/5Ag. Zarówno po naświetlaniu promieniowaniem UV jak i po procesie ścierania, degradacja nanodrutów srebra oraz uszkodzenie powłoki z AgNWs, mogło doprowadzić do przerywania ścieżek perkolacji utworzonych przez AgNWs, co ograniczyło przepływ elektronów i spowodowało wzrost wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej i skrośnej. Tkanina mAr/RF/PD/5Ag zachowała właściwości przewodzące- zarówno powierzchniowe jak i skrośne, a tkanina pAr/RF/PD/5Ag tylko na powierzchni, ponieważ wartość elektrycznej rezystancji skrośnej jest wyższa od $10^6 \Omega$.



Rys. 48. Elektryczna rezystancja: a) powierzchniowa R_s i b) skrośna R_v tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych i po modyfikacji AgNWs, przed i po naświetlaniu UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie

Modyfikacja za pomocą AgNWs jest efektywna, ponieważ obie tkaniny wykazują właściwości przewodzące. Zastosowana powłoka z AgNWs jest odporna na naświetlanie promieniowaniem UV i ścieranie, ponieważ obie tkaniny zachowały właściwości przewodzące powierzchniowe i skrośne. Jedynie tkanina para-aramidowa utraciła właściwości przewodzące skrośne ($R_v > 10^6 \Omega$) po poddaniu jej naświetlaniu promieniowaniem UV, a następnie badaniu odporności na ścieranie. Może to ograniczać wykorzystanie modyfikowanej tkaniny para-aramidowej w aplikacjach, w których tkanina narażona jest na działanie zarówno promieniowania UV jak i procesu tarcia.

3.2.5. Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs

W drugim etapie badań, osiągnięto zakładany cel niniejszej rozprawy doktorskiej. Opracowano metodę modyfikacji tkaniny meta- i para-aramidowej, poprzez wstępną obróbkę w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF i modyfikację polidopaminą, a następnie 1-, 5-krotną aplikację nanodrutów srebra. Dzięki modyfikacji tkanin nanodrutami srebra, wzmocniono ich odporność na promieniowanie UV oraz zyskały one nowe właściwości funkcjonalne: antybakteryjne i przewodzące. Otrzymane tkaniny są słabo zwilżalne, ale nie są hydrofobowe.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają słuszność założonej tezy:

• **Po modyfikacji tkanin nanodrutami srebra, poprawie uległa ich odporność na promieniowanie UV, w stosunku do tkanin niemodyfikowanych.** Naświetlanie promieniowaniem UV, spowodowało obniżenie wytrzymałości właściwej tkanin niemodyfikowanych z 8,6 N/tex do 4,5 N/tex (48%) dla tkaniny meta- i z 38,7 N/tex do 15,6 N/tex (60%) dla para-aramidowej. Po naświetlaniu UV, wytrzymałość właściwa modyfikowanych tkanin, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, była wyższa niż naświetlanych tkanin niemodyfikowanych o 42% (6,4 N/tex) i 57% (24,6 N/tex), odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Modyfikacja nanodrutami srebra skutecznie zabezpiecza tkaniny przed tarciem. Odporność na ścieranie po naświetlaniu promieniowaniem UV również była wyższa dla tkanin modyfikowanych niż niemodyfikowanych. Liczba cykli ścierania dla niemodyfikowanej tkaniny meta-aramidowej wynosiła 100000, a po naświetlaniu obniżyła się do 14000. Dla tkaniny para-aramidowej odporność na ścieranie nie zmieniła się po naświetlaniu, liczba cykli ścierania wynosiła 5000. Po naświetlaniu UV liczba cykli ścierania dla modyfikowanych tkanin była niemal 4-krotnie wyższa, niż dla naświetlanych tkanin niemodyfikowanych. Modyfikowana tkanina para-aramidowa przed i po badaniu odporności na ścieranie, wykazywała mniejszą odporność, niż modyfikowana tkanina meta-aramidowa, co jest związane z fibrylizacją włókien para-aramidowych, która osłabia ich wytrzymałość.

• **Modyfikacja tkanin nanodrutami srebra obniżyła zwilżalność powierzchni.** Kąt zwilżania dla wody wzrósł z 64 deg do 87 deg dla tkaniny meta- i z 77 deg do 89 deg, dla para-aramidowej, po 5-krotnej aplikacji AgNWs. Swobodna energia powierzchniowa obniżyła się z 40 mJ/m² do 33 mJ/m² oraz z 54 mJ/m² do 34 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Jej wartość wynika ze zmian w wartości składowej dyspersyjnej, która wzrosła z 24 mJ/m² do 32 mJ/m² dla tkaniny meta- oraz obniżyła się z 51 mJ/m² do 33 mJ/m² dla tkaniny para-aramidowej. Spadek składowej dyspersyjnej dla tkaniny para-aramidowej, wynika z wygładzenia powierzchni po usunięciu fibryli z powierzchni włókien (po obróbce plazmą) oraz po aplikacji AgNWs. W przeciwieństwie do modyfikowanej tkaniny meta-aramidowej, dla której aplikacja AgNWs spowodowała wzrost nierównomierności powierzchni. Wpływ składowej dyspersyjnej na wartość swobodnej energii powierzchniowej, związany jest również ze wzrostem oddziaływań sił Van der Waasla. Składowa polarna obniżyła się z 16 mJ/m² i 3 mJ/m² do 1 mJ/m² dla obu tkanin. Powłoka z AgNWs jest niepolarna.

- **Tkaniny modyfikowane AgNWs mają właściwości antybakteryjne, wykazują działanie bakteriostatyczne** (wartość współczynnika biostatyczności $S > 2$) **i bakteriobójcze** (wartość współczynnika biobójczości $L > 0$).

- **Modyfikowane tkaniny aramidowe, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, mają właściwości przewodzące.** Wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej i skrośnej wynoszą odpowiednio $9,9 \times 10^2 \Omega$ i $9,4 \times 10^2 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $9,8 \times 10^2 \Omega$ i $9,0 \times 10^2 \Omega$ dla para-aramidowej. Po naświetlaniu promieniowaniem UV, badaniu odporności na ścieranie modyfikowane tkaniny nadal wykazywały właściwości przewodzące. Wyjątek stanowiła tkanina para-aramidowa, która po naświetlaniu promieniowaniem UV, a następnie badaniu odporności na ścieranie utraciła skrośne właściwości przewodzące ($R_v > 10^6 \Omega$).

- **Po 5-krotnej aplikacji AgNWs, właściwości termiczne tkaniny para-aramidowej uległy poprawie, a meta-aramidowej, są uległy niewielkiemu pogorszeniu w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych.** Wyniki analizy DSC i TG/DTG wykazały, podobnie jak dla przędz, że modyfikowana tkanina meta-aramidowa miała nieco niższą początkową temperaturę degradacji termicznej (o 7%) oraz większy ubytek masy (o 5%) niż niemodyfikowana tkanina. Prawdopodobnie dochodzi do nakładania się procesów degradacji termicznej meta-aramidu i PVP, który pokrywa AgNWs. Początkowa temperatura rozkładu termicznego PVP w koloidzie AgNWs wynosi 390°C , a meta-aramidu ponad 400°C . Powoduje to przesunięcie początkowej temperatury rozkładu meta-aramidu, w kierunku niższych wartości. Ubytek masy PVP w koloidzie AgNWs jest wyższy (65%) niż meta-aramidu (41%), co powoduje wzrost ubytku masy aramidu. **Pomimo niewielkiego obniżenia początkowej temperatury degradacji termicznej oraz wzrostu ubytku masy, tkanina meta-aramidowa, zachowała bardzo dobrą odporność termiczną.** Tkanina para-aramidowa ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze ponad 550°C , rozkład termiczny PVP zachodzi w dużo niższej temperaturze, co może powodować, że wcześniejszy rozkład PVP skutkuje powstawaniem warstwę ochronnej powłoki z rozłożonego PVP, która stanowi barierę termiczną i powoduje przesunięcie temperatury rozkładu termicznego para-aramidu w kierunku wyższych wartości.

- **Modyfikowane AgNWs tkaniny skuteczniej odbijają promieniowanie elektromagnetycznej z zakresu podczerwieni, zapewniając lepszą izolację termiczną niż tkaniny niemodyfikowane.** Lepszy efekt osiągnięto dla tkaniny meta-aramidowej,

co jest związane z większą zawartością nanodrutów srebra i większym naniesieniem powłoki z AgNWs. Wynika to z luźniejszej struktury tkaniny meta-aramidowej i spowodowało większą aplikację AgNWs w strukturę tkaniny meta-aramidowej.

3.3. Funkcjonalizacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs oraz polisiloksanu i ich charakterystyka

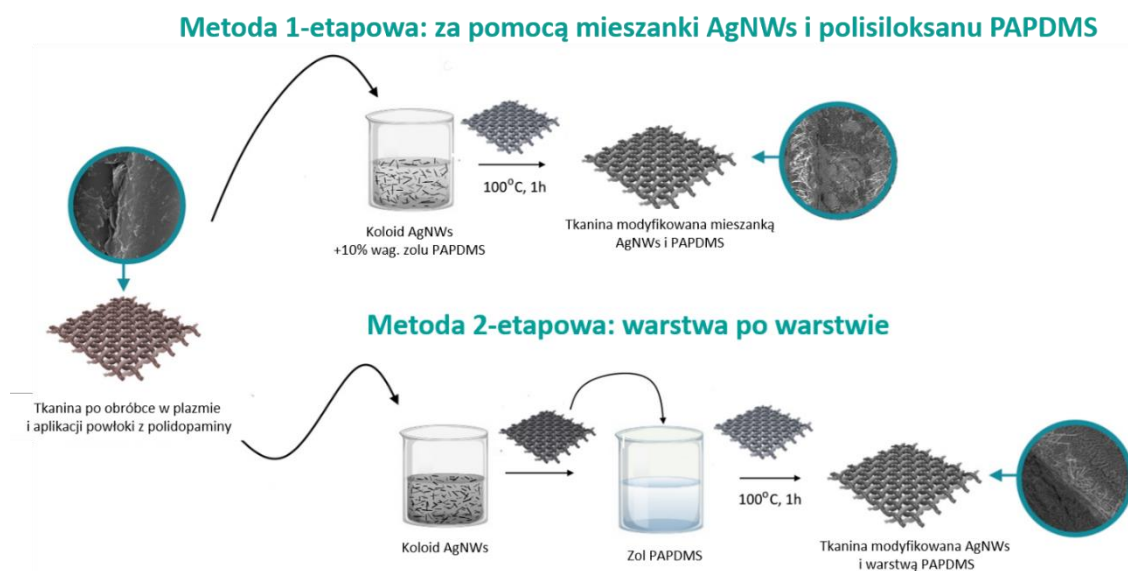
Powłoka z nanodrutów srebra poprawia odporność tkanin aramidowych na działanie promieniowania UV, o czym świadczą wyniki badań właściwości mechanicznych. Jednak, same nanodruły ulegają fotodegradacji pod wpływem promieniowania UV, co potwierdzają obrazy SEM, na których widoczne są wytrącenia cząstek srebra na powierzchni nanodrutów, oraz wzrost elektrycznej rezystancja powierzchniowej (R_s) i skrośnej (R_v). Skutkuje to przerwaniem połączeń pomiędzy nanodrutami srebra, ścieżek perkolacji utworzonych przez AgNWs. Dlatego też istotnym aspektem badawczym jest zabezpieczenie nanodrutów srebra przed skutkami promieniowania UV. W związku z tym kolejny etap badań obejmował modyfikację poprzez aplikację polisiloksanu, który po usieciowaniu absorbuje promieniowanie UV i zabezpiecza naniesione na tkaniny aramidowe nanodruły srebra. W celu doboru optymalnej metody zastosowano dwa sposoby modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs i polisiloksanu, które opisano w kolejnym podrozdziale. Zastosowane modyfikacje miały na celu przede wszystkim zabezpieczenie AgNWs, poprawę odporności na promieniowanie UV oraz trwałości, właściwości hydrofobowych, antybakteryjnych i przewodzących.

3.3.1. Modyfikacja tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i polisiloksanu

Po obróbce w plazmie oraz aplikacji powłoki z polidopaminy tkaniny aramidowe modyfikowano za pomocą AgNWs i polisiloksanu, poli-aminopropylo, dimetylosiloksanu (PAPDMS). Zastosowano metodę jednoetapową (*mieszanka*) i dwuetapową (*warstwa po warstwie*) (Rys. 46). W metodzie jednoetapowej tkaniny aramidowe zanurzano 5-krotnie w mieszanke koloidu AgNWs (Ag) z 10% wag. zolu PAPDMS (S) każdorazowa 1 min. Po każdej aplikacji mieszanki, tkaniny suszono w piecu w temperaturze 100°C przez 1h. Tkaniny po modyfikacji metodą *mieszanki* (Ag+S) oznaczono jako mAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag+S, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej.

W metodzie dwuetapowej tkaniny zanurzano w koloidzie AgNWs przez 1 min i wysuszono w 25 °C do stałej masy. Koloid AgNWs (Ag) aplikowano 5-krotnie.

Następnie tkaniny zanurzano jednokrotnie w zolu PAPDMS (S) i wysuszono w piecu, w temperaturze 100°C przez 1h. Tkaniny modyfikowane metodą *warstwa po warstwie* (Ag/S) oznaczane są jako mAr/RF/PD/5Ag/S i pAr/RF/PD/5Ag/S, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej.



Rys. 49. Schemat modyfikacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i PAPDMS

W Tabeli 27 przedstawiono wartości mas powierzchniowych tkanin niemodyfikowanych, modyfikowanych AgNWs i PAPDMS oraz powłoki z AgNWs, PAPDMS oraz mieszanki AgNWs i PAPDMS.

Masa powierzchniowa tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* jest wyższa dla tkaniny meta- niż dla tkaniny para-aramidowej. Jak opisano w Podrozdziale 3.2.1., na podstawie parametrów przędz i tkanin (Tabela 1, 2), tkanina meta-aramidowa ma luźniejszą strukturę niż para-aramidowa (Rys. 2), co powoduje, że więcej nanodrutów srebra i polisiloksanu mogło zostać naniesione na powierzchnię tkaniny oraz w przestrzenie pomiędzy włóknami.

W przypadku metody *wastwa po warstwie*, na powierzchnię tkanin modyfikowanych tylko AgNWs (opisanych w poprzednim Podrozdziale 3.2.1.), naniesiono warstwę polisiloksanu. Masa powierzchniowa polisiloksanu jest porównywalna dla obu rodzajów tkanin aramidowych, ponieważ została ona naniesiona na jednolitą powłokę z AgNWs.

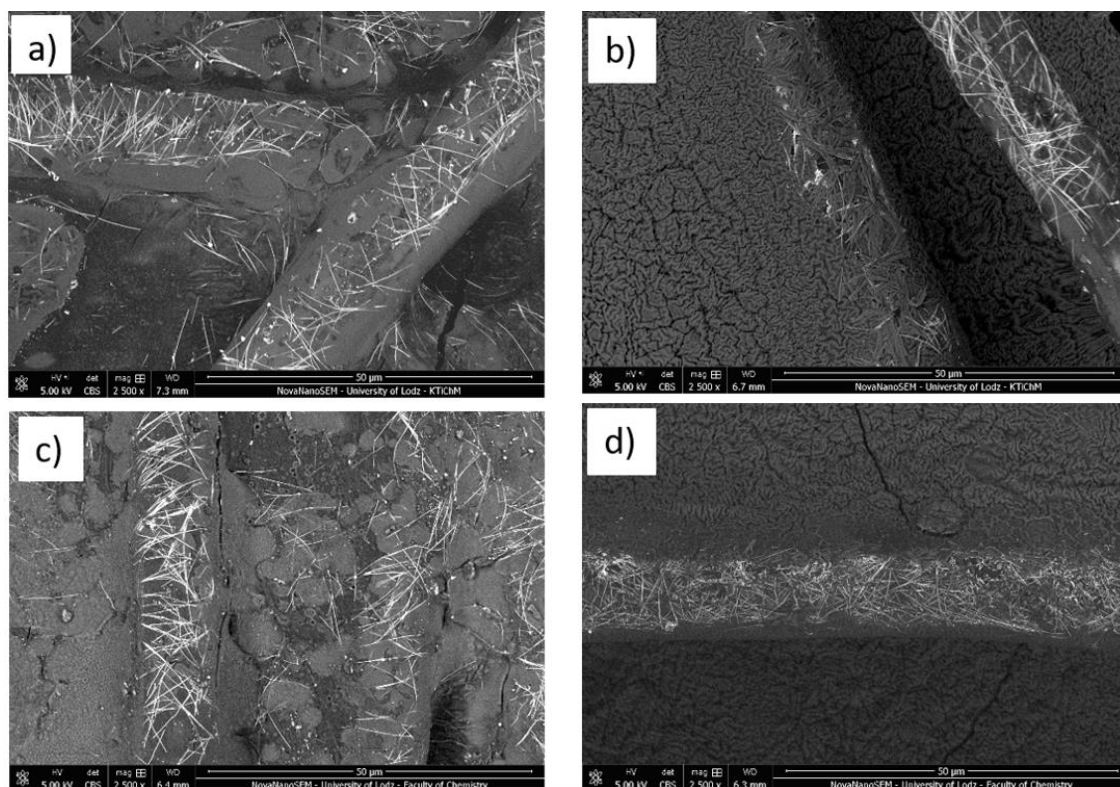
Tabela 27. Masa powierzchniowa tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS

Tkanina	Masa powierzchniowa [g/m ²]	Masa powierzchniowa powłoki z AgNWs [g/m ²]	Masa powierzchniowa powłoki z polisiloksanu [g/m ²]	Masa powierzchniowa powłoki AgNWs z polisiloksanem [g/m ²]
mAr	205 ± 2	-	-	
mAr/RF/PD/5Ag+S	273 ± 7	-	-	68 ± 5
mAr/RF/PD/5Ag/S	305 ± 9	43 ± 2	62 ± 1	105 ± 3
pAr	165 ± 3	-	-	
pAr/RF/PD/5Ag+S	222 ± 5	-	-	57 ± 2
pAr/RF/PD/5Ag/S	263 ± 4	35 ± 3	63 ± 5	98 ± 6

3.3.2. Ocena efektów modyfikacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i PAPDMS

3.3.2.1. Analiza SEM/EDS

Analiza SEM wykazała, że po modyfikacji metodą *mieszanki* AgNWs i PAPDMS (Ag+S) (Rys. 50a, 50c), nanodruły srebra obecne w powłoce polisiloksanowej są osadzone zarówno na powierzchni włókien, jak i w przestrzeniach między nimi. W przypadku metody *warstwa po warstwie* (Ag/S) (Rys. 50b, 50d) warstwa polisiloksanu pokrywa powierzchnię tkaniny z AgNWs. Na powierzchni znajdują się również włókna z AgNWs niepokryte polisiloksanem, które wystają ponad powierzchnię warstwy polisiloksanu.



Rys. 50. Obrazy SEM powierzchni po modyfikacji włókien meta-aramidowych metodą:

- a) *mieszanki*, b) *warstwa po warstwie* oraz włókien para-aramidowych, metodą:
c) *mieszanki* i d) *warstwa po warstwie* (powiększenie 2500×)

W Podrozdziale 3.2.2.1., omówiono wyniki analizy SEM/EDS niemodyfikowanych tkanin mAr i pAr, która wykazała obecność C, N, O, odpowiednio 68% wag., 11% wag. i 20% wag. oraz 66% wag., 13% wag., 19% wag.

Analiza SEM/EDS dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S wykazała, że zawartość C i N obniżyła się w stosunku do tkanin niemodyfikowanych i wynosi odpowiednio 54% wag. i 6% wag., a zawartość O wzrosła do 28% wag. (Tabela 27). Dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S zawartość C i N obniżyła się odpowiednio do 41% wag. i 8% wag., a zawartości O wzrosła do 31% wag.. Znaczny wzrost udziału O wynika z obecności polisiloksanu zawierającego grupy -Si-O-. Zawartość Ag po modyfikacji metodą *mieszanki* wynosi 6% wag., a *warstwa po warstwie* 12% wag.. Zawartość Si dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S wynosi 5% wag., a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S, 6 %wag..

W przypadku tkanin para-aramidowych zawartość C i N obniżyła się odpowiednio do 54% wag. i 5% wag. dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S oraz do 42% wag. i 7% wag. dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S. Zawartość O wynikająca z obecności wiązań -Si-O- wzrosła i wynosi 26 %wag. i 31 %wag., odpowiednio dla tkaniny

pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S. Dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S udział Ag wynosi 8% wag., a dla pAr/RF/PD/5Ag/S 12% wag.. Zawartość Si wynosi 5% wag. i 6% wag., odpowiednio dla tkaniny pA/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S.

Tabela 27. Średnie wartości procentowych udziałów wagowych pierwiastków z wartościami odchyłeń standardowych dla tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych (* średnia arytmetyczna $\pm$ odchylenie standardowe)

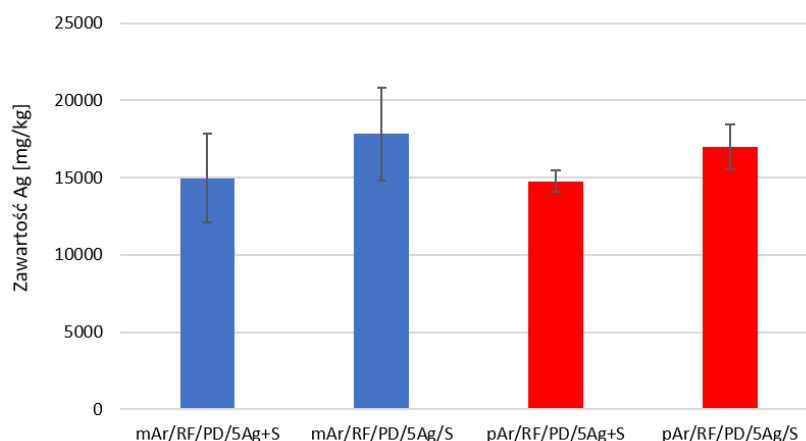
Tkanina	Procentowy udział wagowy pierwiastków [% wag.]				
	C	N	O	Si	Ag
mAr**	68 $\pm$ 1*	10 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1	-	-
mAr/RF/PD/5Ag+S***	54 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1
mAr/RF/PD/5Ag/S***	41 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1
pAr**	66 $\pm$ 1	13 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1	-	-
pAr/RF/PD/5Ag+S***	54 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	26 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1
pAr/RF/PD/5Ag/S***	42 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	12 $\pm$ 1

** Całkowity procent wagowy pierwiastków jest mniejszy niż 100 %wag., ze względu na śladowe ilości Na i S (tylko S dla tkaniny pAr), których zawartość jest mniejsza niż 1% wag. i nie są zawarte w Tabeli 27. Obecność Na i S wynika z technologii produkcji włókien aramidowych opisanej w Rozdziale 1.1. w CZĘŚCI TEORETYCZNEJ.

*** W przypadku wszystkich tkanin modyfikowanych AgNWs, obecne są śladowe ilości Cl (<1% wag.), który pochodzi od chlorku srebra jako produktu ubocznego syntezy koloidu AgNWs. Cl nie został ujęty w Tabeli 27.

3.3.2.2. Analiza ASA

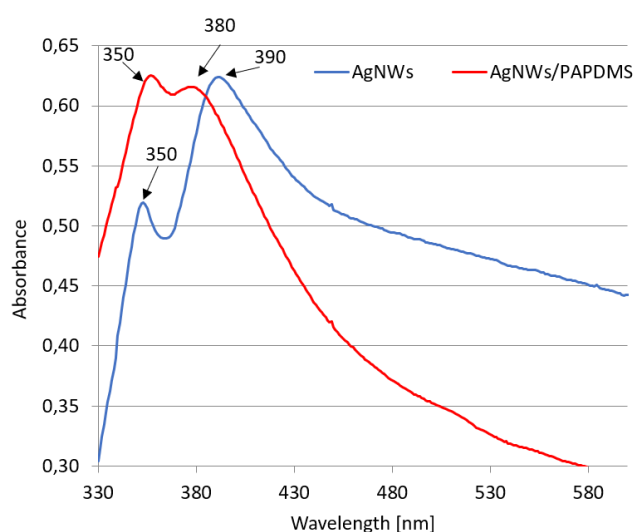
Analiza ASA tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki i warstwa po warstwie*, wykazała, że zawartość Ag, wynosi odpowiednio 14981 mg/kg i 17842 mg/kg dla tkaniny meta-aramidowej oraz 14777 mg/kg i 17000 mg/kg dla tkaniny para-aramidowej (Rys. 51). Zawartość srebra w tkaninach meta-aramidowych jest wyższa niż w tkaninach para-aramidowych. Struktura tkaniny meta-aramidowej jest luźniejsza, dzięki czemu więcej mieszanki nanodrutów srebra i polisiloksanu oraz samych nanodrutów srebra w metodzie warstwa po warstwie, zostało wprowadzonych w tkaninę.



Rys. 51. Zawartość srebra w tkaninie meta- i para-aramidowej po modyfikacji metodą *mieszanki i warstwa po warstwie*

3.3.2.3. Analiza UV-Vis

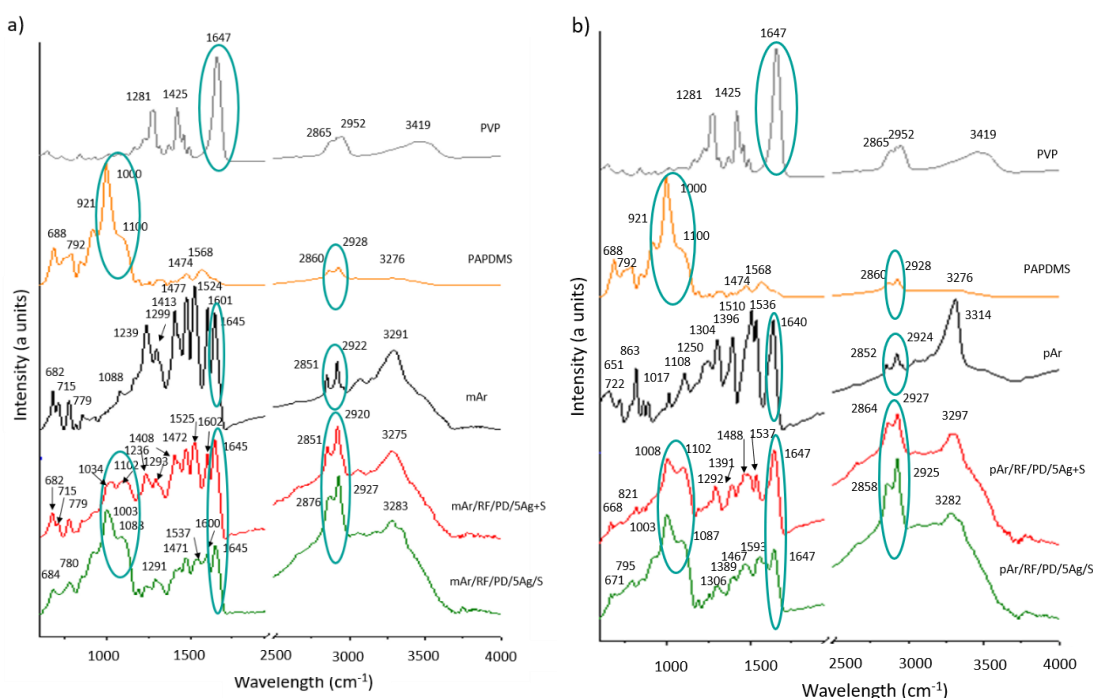
W widmie UV-Vis (Rys. 52) nanodrutów srebra obecne są dwa maksima absorpcji przy 350 nm i 390 nm, przypisane odpowiednio wzłużnemu oraz poprzecznemu rezonansowi plazmonowemu (Dong i wsp. 2014b). W widmie UV-Vis dla AgNWs z PAPDMS maksimum absorpcji przy 350 nm jest wyższe w stosunku do widma AgNWs. Nanodruty srebra pokryte funkcjonalizowanym polisiloksanem wykazują skuteczniejszą zdolność ochrony przed promieniowaniem UV (Bai i wsp. 2017).



Rys. 52. Widmo UV/Vis nanodrutów srebra (AgNWs) i nanodrutów srebra pokrytych funkcjonalizowanym polisiloksanem (AgNWs/PAPDMS)

3.3.2.4. Analiza FTIR

W celu oceny efektywności aplikacji AgNWs i polisiloksanu dwiema metodami wykonano analizę FTIR (Rys. 53) dla tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS oraz PVP i PAPDMS. Analiza FTIR dla PVP oraz niemodyfikowanych tkanin meta- i para-aramidowej została opisana w Podrozdziale 3.2.2.3.. Dla wykazania efektywności modyfikacji za pomocą AgNWs i PAPDMS została ona ponownie krótko opisana w tym rozdziale.



Rys. 53. Widma FTIR niemodyfikowanych i modyfikowanych tkanin:

a) meta- i b) para-aramidowych oraz dla PAPDMS i PVP

Jak wspomniano w Podrozdziale 3.2.2.3., technika FTIR nie pozwala na obserwację samych nanodrutów srebra, dlatego pośrednio należy odnieść się do obecności PVP, którym pokryte są nanodruły srebra. W widmie dla PVP obecne jest intensywne, charakterystyczne dla grupy karbonylowej C=O pasmo przy 1647 cm^{-1} .

W widmie polisiloksanu PAPDMS występują charakterystyczne pasma wiązania -Si-O-Si- oraz -Si-O-C-, odpowiednio przy 1000 cm^{-1} oraz 1100 cm^{-1} (Lee i wsp. 2015; Girardi i wsp. 2017).

W przypadku tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* w widmach FTIR (Fig. 53a, b) nastąpił wzrost intensywności pasma charakterystycznego dla grupy karbonylowej C=O, występującej również w widmie PVP, przy 1645 cm⁻¹ i 1647 cm⁻¹, odpowiednio dla tkanin meta- i para-aramidowych. Wzrost intensywności tego pasma, świadczy o pokryciu włókien nanodrutami srebra z PVP. Pojawienie się pasm przy 1034 cm⁻¹ i 1102 cm⁻¹ po modyfikacji metodą *mieszanki* oraz przy 1003 cm⁻¹ i 1088 cm⁻¹ dla metody *warstwa po warstwie*, świadczy o obecności wiązania, odpowiednio -Si-O-Si- i -Si-O-C-, pochodzących od polisiloksanu. Dla tkaniny para-aramidowej pasma wiązań -Si-O-Si- i -Si-O-C- występują przy 1008 cm⁻¹ i 1102 cm⁻¹ dla metody *mieszanki* oraz przy 1003 cm⁻¹ i 1087 cm⁻¹ dla metody *warstwa po warstwie*. Znacznie wzrosła intensywność pasm odpowiadających grupom alkilowym powyżej 2800 i 2900 cm⁻¹.

3.3.2.5. Analiza spektroskopowa Ramana

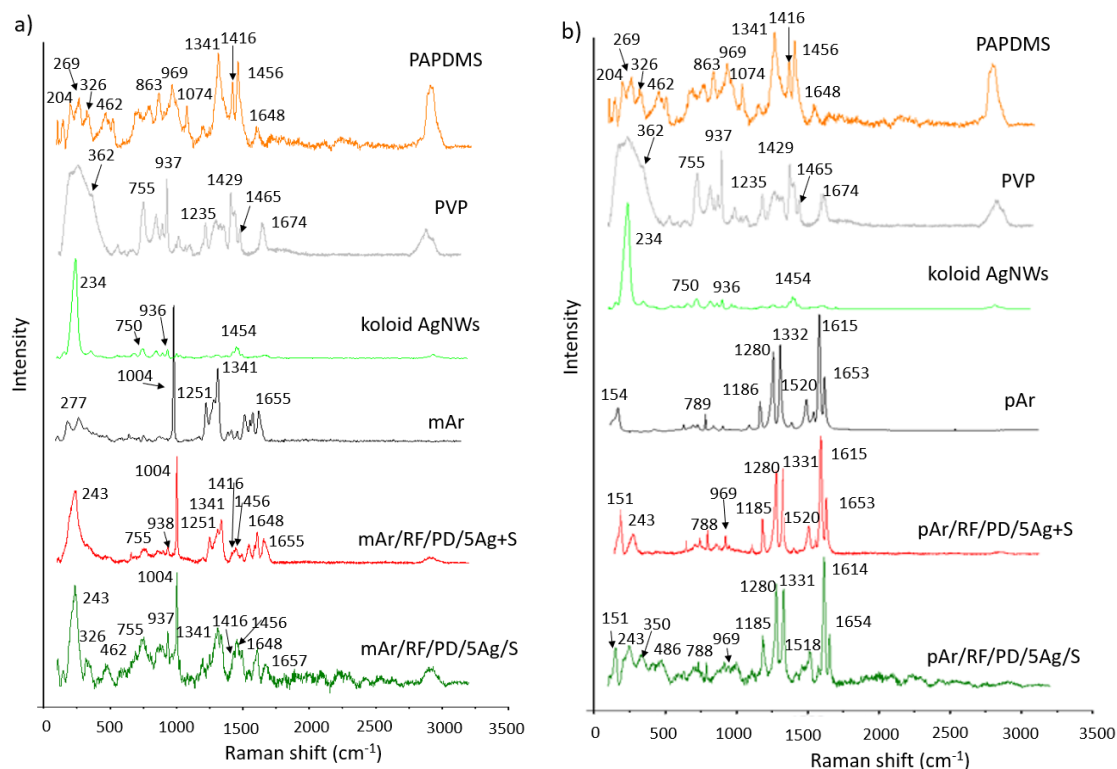
W celu potwierdzenia efektywności aplikacji AgNWs i polisiloksanu wykonano także analizę spektroskopową Ramana (Rys. 54) dla PVP, PAPDMS, koloidu AgNWs oraz tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych za pomocą AgNWs i PAPDMS. Widmo Ramana dla PVP, koloidu AgNWs oraz niemodyfikowanych tkanin opisano szczegółowo w Rozdziale 3.2.2. Pokróćce, w widmie Ramana dla proszku PVP obecne są pasma wiązań C–N przy 755 cm⁻¹ i C–C przy 937 cm⁻¹ oraz C–N i C–H, odpowiednio przy 1235 cm⁻¹ i 1429 cm⁻¹. W widmie koloidu AgNWs obecne jest charakterystyczne pasmo przy 234 cm⁻¹, świadczące o obecności srebra oraz pasma przy 750 cm⁻¹ i 937 cm⁻¹ charakterystyczne dla PVP. W widmie dla tkaniny mAr zaobserwowano charakterystyczne pasmo wiązania C-H w pierścieniu aromatycznym przy 1004 cm⁻¹ (Rys. 54), a dla tkaniny pAr pasmo wiązań N-H i C-N przy 1280 cm⁻¹ oraz wiązania C-H i C-C pierścienia aromatycznego, odpowiednio przy 1332 cm⁻¹ i 1615 cm⁻¹.

W widmie PAPDMS występują charakterystyczne pasma wiązania -Si-O-Si- przy 462 cm⁻¹ oraz 1074 cm⁻¹ (Girardi i wsp. 2017; Jena i wsp. 2018). Pasma przy 969 cm⁻¹ wskazuje na obecność wiązań -CH₂ i -NH₂ pochodzących od APTES.

W widmie tkanin meta-aramidowych modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* widoczne jest silne pasmo przy 243 cm⁻¹, wskazujące na obecność srebra oraz pasma przy 755 cm⁻¹ i 936 cm⁻¹ charakterystyczne dla PVP. Pasma

pochodzące od polisiloksanu występują przy 1648 cm^{-1} i 1349 cm^{-1} i przypisane są odpowiednio do grupy aminowej $-\text{NH}_2$ i $-\text{NH}$ oraz przy 1456 cm^{-1} i 1416 cm^{-1} i wskazują na obecność wiązań $-\text{CH}_2$ i $-\text{CN}$.

W przypadku tkanin para-aramidowych również widoczne jest pasmo przy 243 cm^{-1} , potwierdzające obecność srebra. O obecności polisiloksanu na powierzchni tkaniny świadczy pasmo przy 462 cm^{-1} , przypisywane wiązaniu $-\text{Si-O-Si-}$ oraz przy 969 cm^{-1} , przypisywane wiązaniami $-\text{CH}_2$ i $-\text{NH}_2$.



Rys. 54. Widma Ramana niemodyfikowanych i modyfikowanych tkanin
a) meta- i b) para-aramidowych oraz dla PAPDMS, PVP i koloidu AgNWs

3.3.2.6. Badanie właściwości fizyko-chemicznych powierzchni

W Tabeli 28 przedstawiono wartości kątów zwilżania wodą (Θ_W), formamidem (Θ_F) i diiodometanem (Θ_{DIM}) tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS.

W Podrozdziale 3.1.3. omówiono wyniki pomiarów kątów zwilżania dla niemodyfikowanych tkanin. W skrócie, dla tkaniny mAr i pAr wartości kątów Θ_W , Θ_F i Θ_{DIM} wynoszą odpowiednio 64 deg i 77 deg, 58 deg i 33 deg oraz 63 deg i 14 deg.

Tabela 28. Kąty zwilżania tkanin niemodyfikowanych oraz modyfikowanych AgNWS i PAPDMS dla wody (Θ_W), formamidu (Θ_F) i dijdometanu (Θ_{DIM})

Tkanina	Kąt zwilżania [deg]		
	Θ_W	Θ_F	Θ_{DIM}
mAr	64 ± 2	58 ± 2	63 ± 2
mAr/RF/PD/5Ag+S	125 ± 5	106 ± 2	55 ± 2
mAr/RF/PD/5Ag/S	112 ± 2	96 ± 2	51 ± 1
pAr	77 ± 4	33 ± 2	14 ± 3
pAr/RF/PD/5Ag+S	120 ± 1	106 ± 3	58 ± 2
pAr/RF/PD/5Ag/S	114 ± 2	100 ± 1	53 ± 1

Tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* są hydrofobowe. Wartości kątów Θ_W dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag+S wynoszą odpowiednio 125 deg i 120 deg. Dla mAr/RF/PD/5Ag/S i pAr/RF/PD/5Ag/S wartości Θ_W są nieco niższe, odpowiednio 112 deg i 114 deg. Wyznaczony przez Zeng i wsp. (Zeng i wsp. 2011) kąt zwilżania wodą folii APTES wynosił 52 deg, co oznacza, że APTES jest hydrofilowy. Z kolei Zhang i wsp. (Zhang i wsp. 2020) zmierzili kąt zwilżania aerożelu krzemionkowego DEDMS/TEOS (stosunek 0,26), który wynosił 139,9 deg, a TEOS (Vidal i wsp. 2019) jest hydrofilowy. Dlatego możemy założyć, że dodatek DEDMS powoduje hydrofobowy charakter powłok. Hasanzadeh i wsp. (Hasanzadeh i wsp. 2020) badali Θ_W tkaniny poliestrowo-wiskozowej powlekanej krzemionką po jej modyfikacji mieszaniną APTES/PDMS. Uzyskali superhydrofobową tkaninę, kąt zwilżania wzrósł z 144 deg do 155 deg. Wpływ mieszanin silanowych na kąt zwilżania materiałów włókienniczych badali również Daoud i wsp. (Daoud i wsp. 2004), którzy zastosowali mieszaninę heksadecylotrimetoksylanu, tetraetoksyortokrzemianu i 3-glicydyloksypropylotrimetoksylanu do modyfikacji powierzchni tkaniny bawełnianej i uzyskali kąt zwilżania dla wody 141 deg. Roe i wsp. (Roe i Zhang 2009) modyfikowali tkaninę bawełnianą mieszaniną n-decyloxyotrimetoksylanu (DTES) z tetrametoksylanem (TMOS) oraz n-decyloxyotrimetoksylanu (DTES) z tetraetoksylanem (TEOS) i uzyskali wartość Θ_W odpowiednio 136,4 deg i 138 deg. Shi i wsp. (Shi i wsp. 2019) zmodyfikowali tkaninę bawełnianą przy użyciu tlenku grafenu i silanu KH-570, uzyskując Θ_W 138,1 deg.

Wartości kątów zwilżania Θ_F dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* wzrosły, w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych, i wynoszą

odpowiednio 106 deg i 96 deg dla tkaniny meta-aramidowej oraz 106 deg i 100 deg dla tkaniny para-aramidowej.

Wartości kątów zwilżania Θ_{DIM} dla tkanin meta-aramidowych wynoszą 55 deg i 51 deg, a dla para-aramidowych, 58 deg i 53 deg, odpowiednio po modyfikacji metodą *mieszanki i warstwa po warstwie*.

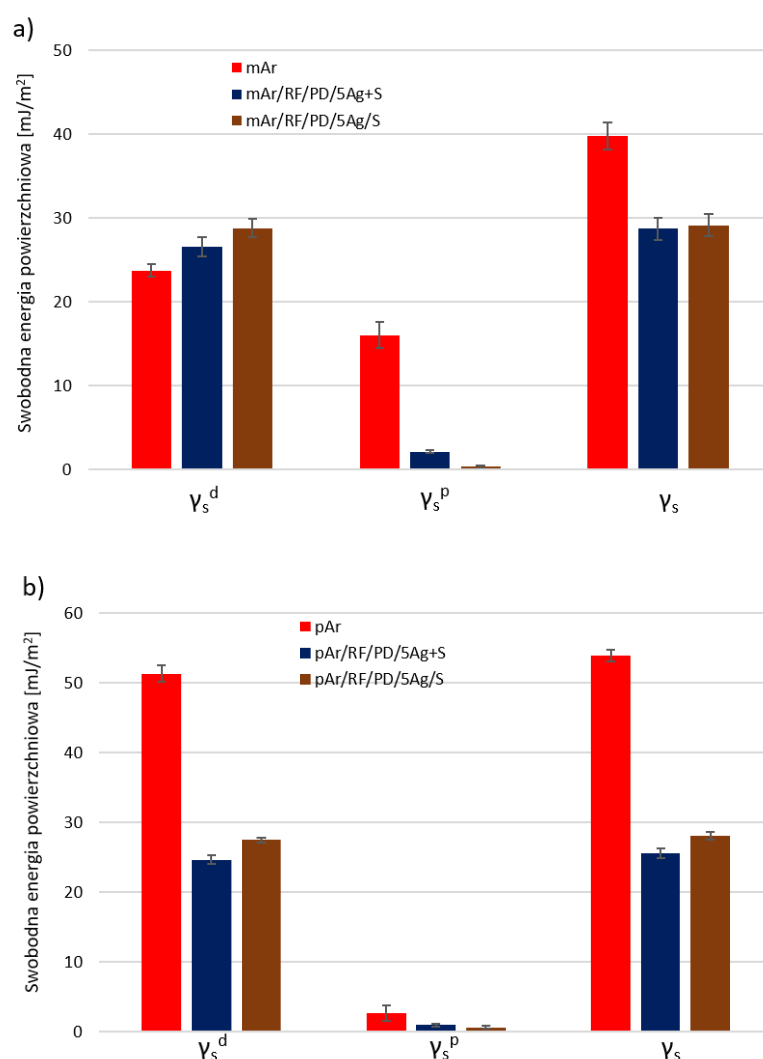
Na Rys. 55 zestawiono wartości swobodnej energii powierzchniowej (γ_s) i jej składowych dyspersyjnej i polarnej dla tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS. Jak już omówiono w Podrozdziale 3.1.3., wartość swobodnej energii powierzchniowej dla tkaniny mAr i pAr wynosi odpowiednio 40 mJ/m² i 53 mJ/m² (Rys. 55a, b), wartość składowej dyspersyjnej dla tkaniny mAr wynosi 24 mJ/m², a dla tkaniny pAr, 51 mJ/m². Wartość składowej polarnej wynosi 16,0 mJ/m² i 3 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr.

Po modyfikacjach metodą *mieszanki i warstwa po warstwie*, wartości swobodnej energii powierzchniowej obniżyły się w stosunku do tkanin niemodyfikowanych, do 29 mJ/m² (28%) dla tkanin meta-aramidowych (Rys. 55a), a dla tkanin para-aramidowych, odpowiednio do 26 mJ/m² i 28 mJ/m² (około 50%) (Rys. 55b).

Wartości składowej dyspersyjnej są nieco wyższe w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych i wynoszą 27 mJ/m² dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S, oraz 29 mJ/m² dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S. Niewielki wzrost wartości składowej dyspersyjnej może być spowodowany zmianami w topografii powierzchni włókien po naniesieniu powłok z AgNWs i PAPDMS w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej. Dla tkanin para-aramidowych obniżyły się o około 50%, do 25 mJ/m² i 27 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S. Jest to spowodowane tym, że na powierzchni niemodyfikowanych włókien para-aramidowych obecne są fibryle, które wpływają na topografię powierzchni włókien i jej większą nierównomierność, przez co wartość składowej dyspersyjnej jest wysoka w porównaniu do meta-aramidu, dla którego fibrylizacja włókien nie zachodzi. Obróbka w plazmie spowodowała usunięcie fibryli, a utworzone powłoki z AgNWs i polisiloksanu są gładkie niż pokryta fibrylami powierzchnia niemodyfikowanych włókien, co spowodowało obniżenie wartości składowej dyspersyjnej, w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Niewiele wyższe wartości składowej dyspersyjnej stwierdzono dla metody *warstwa po warstwie*, co może wynikać z widocznych włókien pokrytych AgNWs, które wystają ponad gładką powierzchnię polisiloksanu i powodują wzrost nierównomierności.

Dla wszystkich modyfikowanych tkanin wartości γ_s^p są znacznie niższe w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych i wynoszą około 1-3 mJ/m². Wartości składowych polarnych są niższe niż wartości składowych dyspersyjnych dla wszystkich badanych tkanin.

Tkaniny modyfikowane nanodrutami srebra i polisiloksanem, za pomocą opracowanych metod: *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, wykazują właściwości hydrofobowe. Na wartość swobodnej energii powierzchniowej modyfikowanych tkanin większy wpływ ma wartość składowej dyspersyjnej i związane z nią oddziaływania Van der Waalsa.



Rys. 55. Swobodna energia powierzchniowa (γ_s) tkanin:

a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS (γ_s^d – składowa dyspersyjna, γ_s^p – składowa polarna)

3.3.2.7. *Badanie właściwości termicznych*

3.3.2.7.1. *Analiza DSC*

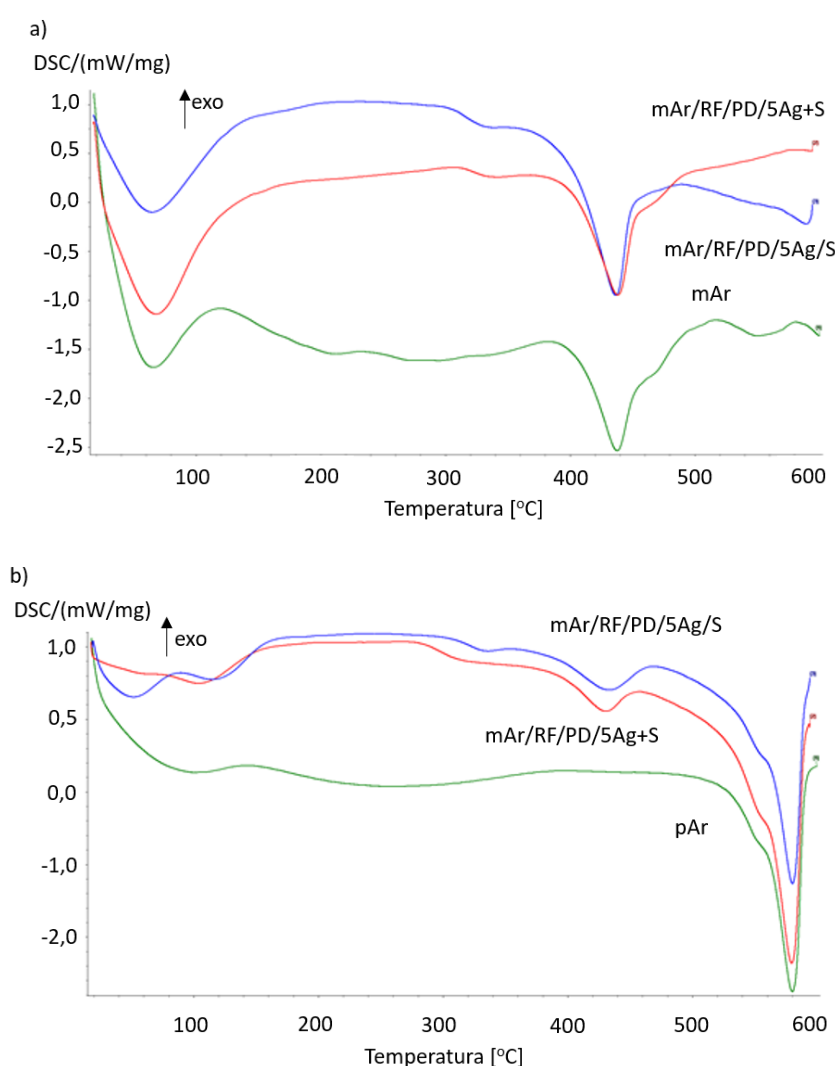
Analiza DSC niemodyfikowanych tkanin aramidowych została opisana w Podrozdziale 3.2.2.6.1..

W celu porównania właściwości termicznych tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS, właściwości termiczne tkanin niemodyfikowanych opisano również w tym podrozdziale. Proces degradacji termicznej obu tkanin zachodzi dwuetapowo, w zakresie 411–486 °C, z maksimum pików w temperaturze 439 °C i 461 °C dla tkaniny mAr oraz w zakresie 525–590 °C, z maksimum pików w temperaturze 549 °C i 581 °C (Rys. 56b, Tabela 29). Ciepło rozkładu termicznego wynosi 100 J/g i 271 J/g, odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr.

W przypadku tkanin meta-aramidowych modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* na termogramie występuje pik wskazujący na obecność polisiloksanu. Degradacja termiczna polisiloksanu zachodzi w zakresie temperatur 316–360 °C z maksimum w temperaturze 342 °C po aplikacji *mieszanki* oraz 311–355 °C z maksimum w 331 °C dla modyfikacji *warstwa po warstwie*. Ciepło degradacji termicznej wynosi 5 J/g dla obu modyfikowanych tkanin. Modyfikacja spowodowała obniżenie początkowej temperatury degradacji termicznej tkaniny meta-aramidowej do 404 °C i 406 °C, odpowiednio dla mAr/RF/PD/5Ag+S i mAr/RF/PD/5Ag/S. Może to być spowodowane obecnością PVP, którego początek rozkładu termicznego w koloidzie AgNWs następuje w temperaturze 390 °C (Rys. 23) i może pokrywać się z pikiem rozkładu termicznego tkaniny meta-aramidowej. Powoduje to przesunięcie początkowej temperatury degradacji termicznej tkaniny meta-aramidowej w kierunku niższych wartości. Temperatura końcowa i w maksimach pików nie zmieniła się po modyfikacjach w stosunku do niemodyfikowanej tkaniny mAr. Ciepło degradacji termicznej wzrosło do 120 J/g dla obu modyfikowanych tkanin meta-aramidowych.

Ogrzewanie modyfikowanych tkanin para-aramidowych powyżej 290 °C skutkuje pojawieniem się na termogramie piku pochodzącego od polisiloksanu. Pik ten zaobserwowano w zakresie temperatur 293–336 °C z maksimum w temperaturze 321 °C dla PAPDMS naniesionego metodą *mieszanki* oraz w zakresie 314–351 °C z maksimum w 332 °C po aplikacji *warstwa po warstwie*. Powyżej 390 °C obserwujemy pik wskazujący na obecność PVP w zakresie temperatur 401–450 °C z maksimum w 430 °C

po aplikacji mieszanki oraz 399-458 °C z maksimum w temperaturze 432 °C dla metody warstwa po warstwie. Powyżej 400 °C następuje proces rozkładu termicznego tkaniny para-aramidowej, dla której początkowa temperatura degradacji termicznej jest wyższa niż tkaniny niemodyfikowanej i wynosi 531 °C i 533 °C, odpowiednio dla tkaniny modyfikowanej metoda *mieszanki* i *warstwa po warstwie*. Wartość temperatury końcowej i w maksimum drugiego pikę rozkładu termicznego tkaniny nie zmieniła się, a w maksimum pikę pierwszego wzrosła do 554 °C i 556 °C, odpowiednio dla metody *mieszanki* i *warstwa po warstwie*. Ciepło degradacji termicznej jest niższe i wynosi 259 J/g oraz 252 J/g, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S.



Rys. 56. Termogramy DSC dla tkan: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS

Tabela 29. Wyniki analizy DSC dla tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS

	PAPDMS				PVP				Aramid				
Tkanina	T _{Onset}	T _{End}	T _{Peak1}	ΔH _{deg.}	T _{Onset}	T _{End}	T _{Peak2}	ΔH _{deg.}	T _{Onset}	T _{End}	T _{Peak3}	T _{Peak4}	ΔH _{deg.}
	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
mAr	-	-	-	-	-	-	-	-	411±1	486±3	439±1	461±1	100±1
mAr/RF/PD/5Ag+S	316±2	360±2	342±3	5±1	-	-	-	-	404±1	486±2	437±0	465±1	120±1
mAr/RF/PD/5Ag/S	311±2	355±4	331±2	5±2	-	-	-	-	406±2	484±5	437±1	464±4	120±3
pAr	-	-	-	-	-	-	-	-	525±1	590±1	549±2	581±1	271±5
pAr/RF/PD/5Ag+S	293±4	336±1	321±2	8±2	401±2	450±1	430±1	38±1	531±2	592±1	554±1	580±1	259±3
pAr/RF/PD/5Ag/S	314±2	351±2	332±3	8±1	399±3	458±4	432±1	52±1	533±1	589±1	556±1	581±1	252±1

3.3.2.7.2. Analiza TG/DTG

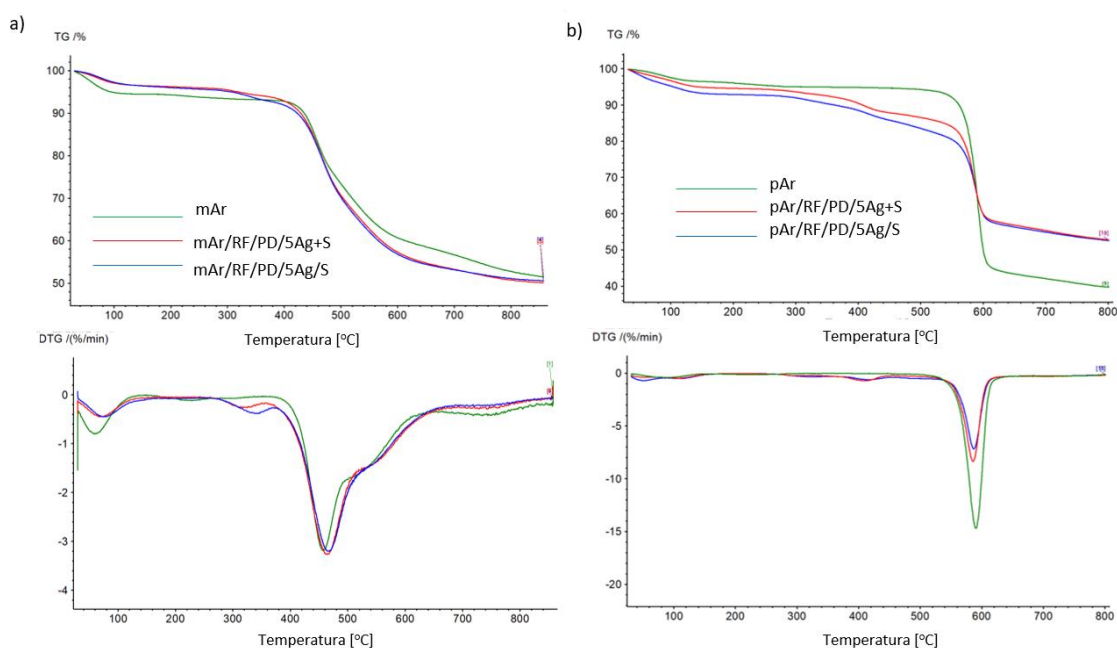
Analiza TG/DTG niemodyfikowanych tkanin aramidowych została opisana w Podrozdziale 3.2.2.6.2.. W celu oceny zmian właściwości termicznej tkanin przed i po modyfikacjach parametry termiczne dla tkanin niemodyfikowanych przedstawiono również w tym rozdziale.

W skrócie, proces rozkładu termicznego tkaniny mAr jest dwuetapowy, w zakresie temperatur 417-629 °C, z maksimum w temperaturze 457 °C i 512 °C (Rys. 57a, Tabela 30). Proces rozkładu termicznego tkaniny pAr jest jednoetapowy, w zakresie temperatur 554–621 °C, z maksimum w temperaturze 587 °C (Rys. 53b, Tabela 28). Ubytek masy tkaniny mAr w zakresie temperatur degradacji termicznej wynosi 36%, a tkaniny pAr 52%. W temperaturze 800°C całkowity ubytek masy wynosi 47% i 60%, odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr.

Dla modyfikowanych tkanin meta-aramidowych powyżej 280 °C występuje ubytek masy, związany z degradacją termiczną polisiloksanu na tkaninie, która zachodzi w zakresie temperatur 285-349 °C, z maksimum w 320 °C dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S oraz w zakresie 297-363 °C, z maksimum w 339 °C dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S (Rys. 57a). Ubytek masy polisiloksanu wynosi 2% i 3%, odpowiednio dla metody *mieszanki* i *warstwa po warstwie*. Na krzywej TG powyżej 400 °C następuje proces degradacji termicznej tkaniny meta-aramidowej. Po modyfikacjach tkanin wartości początkowych i końcowych temperatur degradacji przesunęły się w kierunku niższych wartości, odpowiednio do 402°C i 619°C dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S oraz do 403 °C i 617 °C dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S. Temperaury w maksimach pików są wyższe niż dla tkaniny niemodyfikowanej i wynoszą odpowiednio 465 °C i 546 °C dla metody *mieszanki* i są porównywalne dla wartości otrzymanych metodą *warstwa po warstwie*. Ubytek masy tkaniny meta-aramidowej w zakresie temperatur degradacji termicznej oraz całkowity ubytek masy w 800 °C nie zmieniły się znacząco w porównaniu do tkaniny niemodyfikowanej.

W przypadku modyfikowanych tkanin para-aramidowych, powyżej 270 °C na krzywej TG, występuje pik degradacji termicznej polisiloksanu, która zachodzi w zakresie temperatur 276-339 °C z maksimum pików w 304 °C oraz w zakresie 286-336 °C z maksimum pików w 310 °C, odpowiednio dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S (Rys. 57b). Ubytek masy PAPDMS wynosi odpowiednio 1% i 2%. Dalsze ogrzewanie skutkuje pojawieniem się na krzywej TG ubytku masy PVP,

w zakresie temperatur 380-443 °C, z maksimum pików w 409 °C dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S oraz w zakresie 389-452 °C, z maksimum pików w 418 °C dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S. Powyżej 550 °C rozpoczyna się degradacja termiczna tkaniny. Początkowa temperatura degradacji jest wyższa niż tkaniny niemodyfikowanej i wynosi 559 °C, a końcowa niższa, 605 °C po modyfikacji metodą *mieszanki*. Wartości te są porównywalne dla tkaniny po modyfikacji *warstwa po warstwie*. Temperatura w maksimum pików nie zmieniła się po modyfikacjach. Ubytek masy w zakresie temperatur rozkładu termicznego tkanin para-aramidowych jest niższy w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej i wynosi 30% i 28%, odpowiednio dla pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S. Całkowity ubytek masy w temperaturze 800 °C dla obu modyfikowanych tkanin jest wyższy w stosunku do niemodyfikowanej tkaniny pAr i wynosi 47%.



Rys. 57. Termogramy TG/DTG dla tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS

Tabela 30. Wyniki analizy TG/DTG dla tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS

Tkanina	PAPDMS				PVP				Aramidy					
	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak} [°C]	Ubytek masy PAPDMS [%]	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak} [°C]	Ubytek masy PVP [%]	T _{Onset} [°C]	T _{End} [°C]	T _{Peak} [°C]	T _{Peak} [°C]	Ubytek masy aramidu [%]	Ubytek masy w 800 °C [%]
mAr	-	-	-	-	-	-	-	-	417 ± 2	629 ± 3	457 ± 3	512 ± 2	36 ± 4	47 ± 4
mAr/RF/PD/5Ag+S	285 ± 5	349 ± 2	320 ± 1	2 ± 1	-	-	-	-	402 ± 2	619 ± 2	465 ± 1	546 ± 1	40 ± 1	49 ± 1
mAr/RF/PD/5Ag/S	297 ± 2	363 ± 1	339 ± 2	3 ± 1	-	-	-	-	403 ± 2	617 ± 3	467 ± 2	545 ± 1	39 ± 3	49 ± 1
pAr	-	-	-	-	-	-	-	-	554 ± 2	621 ± 1	587 ± 3	-	52 ± 1	60 ± 3
pAr/RF/PD/5Ag+S	276 ± 1	339 ± 1	304 ± 1	1 ± 1	380 ± 1	443 ± 3	409 ± 1	5 ± 1	559 ± 1	605 ± 2	586 ± 1	-	30 ± 1	47 ± 1
pAr/RF/PD/5Ag/S	286 ± 3	336 ± 0	310 ± 1	2 ± 1	389 ± 2	452 ± 3	418 ± 3	5 ± 1	560 ± 1	607 ± 0	587 ± 1	-	28 ± 1	47 ± 1

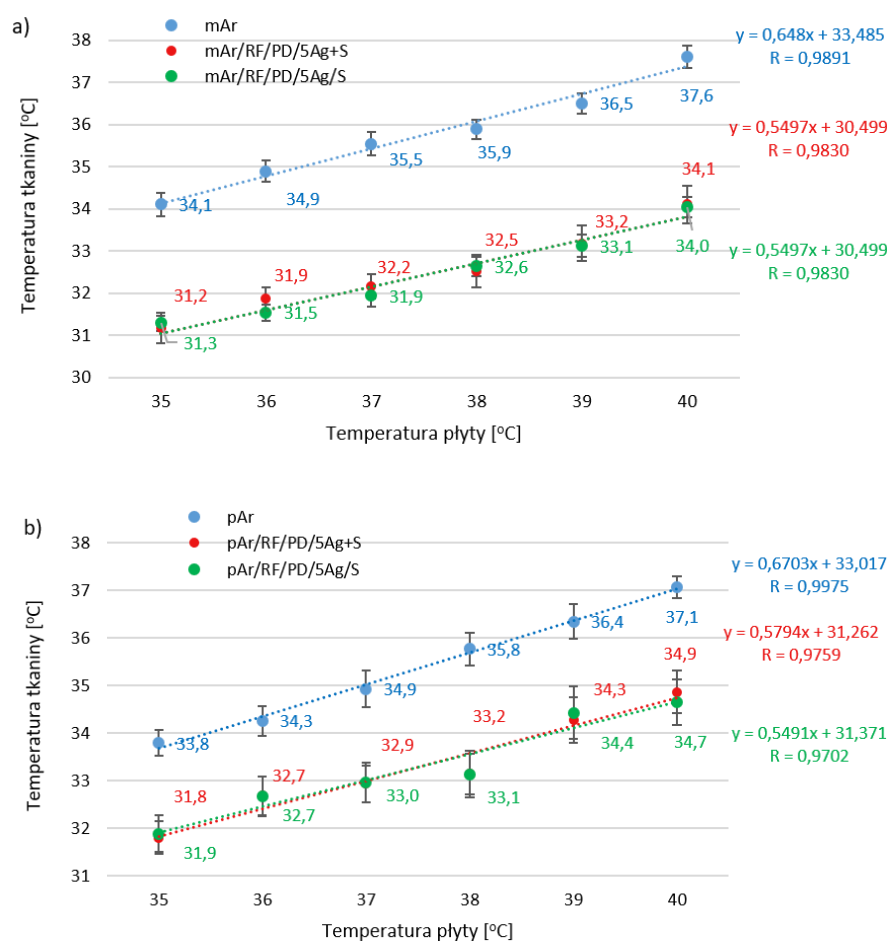
Podobnie jak w przypadku przędz i tkanin modyfikowanych tylko AgNWs, dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* nastąpiło niewielkie pogorszenie właściwości termicznych dla tkanin meta-aramidowych, a dla tkanin para-aramidowych uległy one poprawie, w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Obniżenie początkowej temperatury rozkładu termicznego, modyfikowanych tkanin meta-aramidowych, wynika z nakładania się procesów rozkładu termicznego PVP, którego degradacja zachodzi w niższej temperaturze wynoszącej 390 °C, i meta-aramidu (ponad 400 °C), co skutkuje przesunięciem temperatury dla tkaniny meta-aramidowej w kierunku niższych wartości. Dla modyfikowanych tkanin para-aramidowych, wzrost temperatur rozkładu termicznego, może być spowodowany utworzeniem się warstwy ochronnej z PVP, które uległo degradacji w niższej temperaturze. Stanowi ono barierę dla para-aramidu przed wysokimi temperaturami, przez co następuje przesunięcie temperatur degradacji termicznej tkaniny w kierunku wyższych wartości.

3.3.2.7.3. Termografia w podczerwieni

Wyniki termografii w podczerwieni (Rys. 58) przedstawiają wartości temperatur powierzchni tkanin niemodyfikowanych i modyfikowanych za pomocą AgNWs i PAPDMS po wygrzaniu w zakresie obejmującym temperatury ciała człowieka 35-40 °C. Analiza termowizyjna tkanin niemodyfikowanych została opisana wcześniej w Podrozdziale 3.2.2.6.3.. W celu oceny zmian po modyfikacjach wyniki tkanin niemodyfikowanych przytoczono również w tym rozdziale.

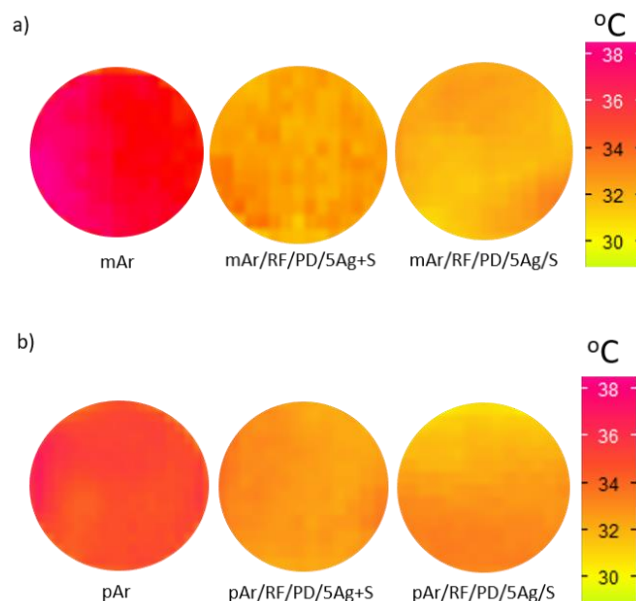
Analiza temperatur wykazała, że tkanina mAr wygrzewana w ustalonym zakresie temperatur ma wyższą temperaturę (34,1-37,6 °C) o około 0,5 °C (Rys. 58a) w stosunku do tkaniny pAr (33,8-37,1 °C) (Rys. 54b). Modyfikowane tkaniny mają niższe temperatury niż tkaniny niemodyfikowane, o około 3°C dla tkanin meta-aramidowych (31,2-34,1 °C - metoda *mieszanki* i 31,3-34,0 °C - metoda *warstwa po warstwie*), oraz o około 2 °C dla tkanin para-aramidowych (31,8-34,9 °C - metoda *mieszanki* i 31,9-34,7 °C - metoda *warstwa po warstwie*). Modyfikowane tkaniny meta-aramidowe mają niższe wartości temperatur niż tkaniny para-aramidowe o około 0,7 °C. Może być spowodowane większą zawartością srebra na tkaninie meta-aramidowej niż para-aramidowej, co potwierdzają wyniki analizy ASA oraz większego naniesienia powłok metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, co związane jest z luźniejszą strukturą

tkaniny meta-aramidowej, co umożliwia naniesienie większej ilości AgNWs i polisiloksanu.



Rys. 58. Zależność temperatury tkanin a) meta-, b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS, od temperatury płyty po 20 s grzania

Obrazy termowizyjne tkanin (Rys. 59) dla temperatury 36 °C pokazują, że temperatury tkanin modyfikowanych są niższe niż niemodyfikowanych, co jest oznaczone kolorem pomarańczowym.



Rys. 59. Obrazy z kamery termowizyjnej dla tkanin a) meta-, b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS, po 20 s naświetlania w temperaturze 36 °C

Na podstawie wyników badań termowizji w podczerwieni można stwierdzić, że tkaniny modyfikowane AgNWs i PAPDMS mają większe właściwości termoizolacyjne niż tkaniny niemodyfikowane i skuteczniej odbijają promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni w wybranym zakresie temperatur.

3.3.2.8. *Badanie właściwości antybakteryjnych*

Modyfikowane tkaniny wykazują właściwości antybakteryjne wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae* (Tabela 31).

Dla obu modyfikowanych tkanin meta-aramidowych oraz tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S redukcja wzrostu bakterii (R) wynosi 90,0% wobec obu szczepów bakterii, a dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S 90,0% i 95,7%, odpowiednio wobec *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae*. Wszystkie modyfikowane tkaniny wykazują właściwości bakteriostatyczne, ponieważ wartość współczynnika biostatyczności jest większa od 2 oraz właściwości biobójcze, ponieważ wartość współczynnika biobójczości jest wyższa od 0 (Tabela 31).

Tabela 31. Właściwości bioaktywne modyfikowanych tkanin aramidowych z AgNWs i PAPDMS

Oznaczane parametry	mAr/RF/PD/5Ag+S		mAr/RF/PD/5Ag/S	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Stężenie zawiesiny bakteryjnej ilości żywych bakterii CFU/ml	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$
% Redukcji wzrostu bakterii R	90,0 %	90,0%	90,0 %	90,0%
Wzrost aktywności antybakteryjnej A	5,6	5,6	5,9	5,9
Wzrost współczynnika biostatyczności S	7,7	7,8	8,1	8,3
Wzrost współczynnika biobójczości L	3,1	3,2	3,2	3,4

Oznaczane parametry	pAr/RF/PD/5Ag+S		pAr/RF/PD/5Ag/S	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
Stężenie zawiesiny bakteryjnej ilości żywych bakterii CFU/ml	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$	ok. $1,8 \times 10^5$	ok. $1,5 \times 10^5$
% Redukcji wzrostu bakterii R	90,0 %	95,7%	90,0 %	90,0%
Wzrost aktywności antybakteryjnej A	5,6	6,0	5,9	5,9
Wzrost współczynnika biostatyczności S	7,7	7,8	8,1	8,3
Wzrost współczynnika biobójczości L	3,1	3,2	3,2	3,4

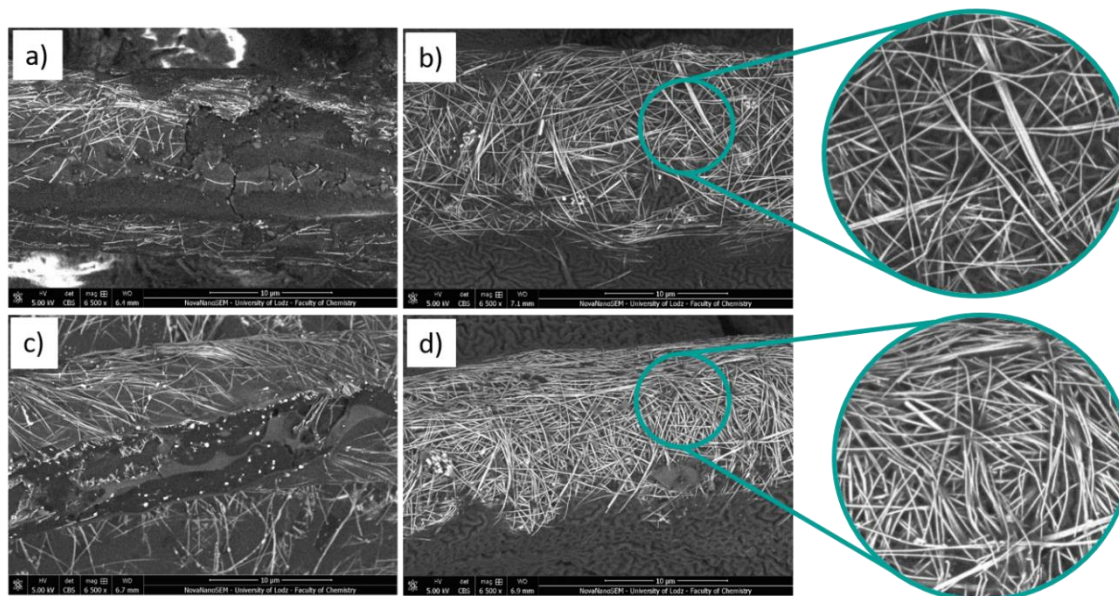
S > 2 Tkanina wykazuje właściwości bakteriostatyczne

L > 0 Tkanina wykazuje wartości bakteriobójcze

3.3.2.9. Badania SEM po naświetlaniu promieniowaniem UV

Po 96 h naświetlania promieniowaniem UV powłoka na powierzchni włókien meta- i para-aramidowych, modyfikowanych metodą *mieszanki* popękała (Rys. 60a, 60c), widoczne są obszary niepokryte powłoką mieszanki AgNWs i PAPDMS, co świadczy o oderwaniu jej fragmentów. W przypadku metody *warstwa po warstwie*, AgNWs pod warstwą polisiloksanu nie ulegają degradacji i nie zmieniają swojej struktury (Rys. 60b, 60d). W metodzie *mieszanki* nanodruły srebra są bardziej narażone na działanie promieniowania UV, ponieważ otacza je tylko cienka powłoka polisiloksanowa. Może to powodować, że AgNWs, które ulegają degradacji pod wpływem promieniowania UV, przyczyniają się do uszkodzenia powłoki polisiloksanowej, poprzez zerwanie wiązań polisiloksanowych i fotooksydacji, która indukuje powstawanie grup silanolowych i karbonylowych (Chiavari i wsp. 2015).

W metodzie *warstwa po warstwie* AgNWs są chronione przed promieniowaniem UV przez warstwę polisiloksanu znajdującą się na powłoce z AgNWs. Usieciowana powłoka polisiloksanowa absorbuje promieniowanie UV, zapewniając lepsze ekranowanie nanodrutów srebra, które nie ulegają degradacji.



Rys. 60. Obrazy SEM, po naświetlaniu promieniowaniem UV (365 nm, 100 W, 96 h), powierzchni włókien meta-aramidowych modyfikowanych metodą: a) *mieszanki*, b) *warstwa po warstwie* i para-aramidowych modyfikowanych metodą: c) *mieszanki*, d) *warstwa po warstwie* (powiększenie 2500×, 20000× wstawka).

3.3.3. Ocena właściwości mechanicznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV

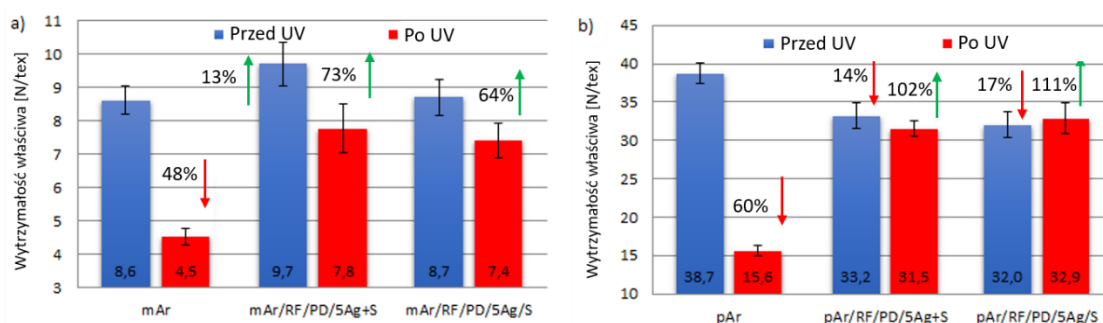
3.3.3.1. Badanie wytrzymałości właściwej

Wytrzymałość właściwa tkaniny mAr wynosi 8,6 N/tex (Rys. 61a), a tkaniny pAr 38,7 N/tex (Rys. 61b). Dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S wartość wytrzymałości właściwej wzrosła, w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej, do 9,7 N/tex (12%), a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S nie zmieniła się. W przypadku modyfikowanych tkanin para-aramidowych, wartość wytrzymałości właściwej obniżyła się do 33,2 N/tex (14%) i 32,0 N/tex (17%) odpowiednio dla pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S. Wyższe wartości wytrzymałości właściwej po modyfikacji metodą *mieszanki* w porównaniu z tkaninami modyfikowanymi *warstwa po warstwie*, wynikają prawdopodobnie

z silniejszego usieciowania polisiloksanu, które zaszło zarówno na powierzchni włókien tkaniny, jak i w przestrzeniach między włóknami wewnątrz tkaniny. W przypadku metody *warstwa po warstwie* sieciowanie polisiloksanu zachodzi tylko na powierzchni.

Po 96h naświetlania promieniowaniem UV nastąpił spadek wytrzymałości właściwej tkaniny mAr do 4,5 N/tex (45%) (Rys. 61a). Wytrzymałość właściwa naświetlanych tkanin mAr/RF/PD/5Ag+S i mAr/RF/PD/5Ag/S jest wyższa niż dla niemodyfikowanej tkaniny mAr po naświetlaniu, i wynosi odpowiednio 7,8 N/tex (71%) i 7,4 N/tex (63%).

Po naświetlaniu tkaniny pAr nastąpiło obniżenie wartości wytrzymałości właściwej do 15,4 N/tex (60%). Dla naświetlanych, modyfikowanych tkanin, wartość wytrzymałości właściwej była wyższa w porównaniu do naświetlanej niemodyfikowanej tkaniny pAr, i wynosiła 31,5 N/tex (102%) oraz 32,9 N/tex (111%), odpowiednio dla pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S (Rys. 61b). Znacznie wyższe wartości wytrzymałości właściwej po modyfikacji metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* związane są z absorpcją promieniowania UV przez usieciowany polisiloksan, który chroni AgNWs i tkaninę przed degradacją pod wpływem UV.



Rys. 61. Wytrzymałość właściwa niemodyfikowanych i modyfikowanych AgNWs i PAPDMS tkanin: a)meta- i b) para-aramidowych, przed i po naświetlaniu UV (365 nm, 100W, 96h)

Zastosowane do modyfikacji powłoki z nanodrutów srebra i polisiloksanu, poprawiają odporność na promieniowanie UV, tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*. Wyższe wartości wytrzymałości właściwej tkanin modyfikowanych, wskazują na skuteczne zabezpieczenie tkaniny przed promieniowaniem UV.

3.3.3.2. *Badanie odporności na ścieranie*

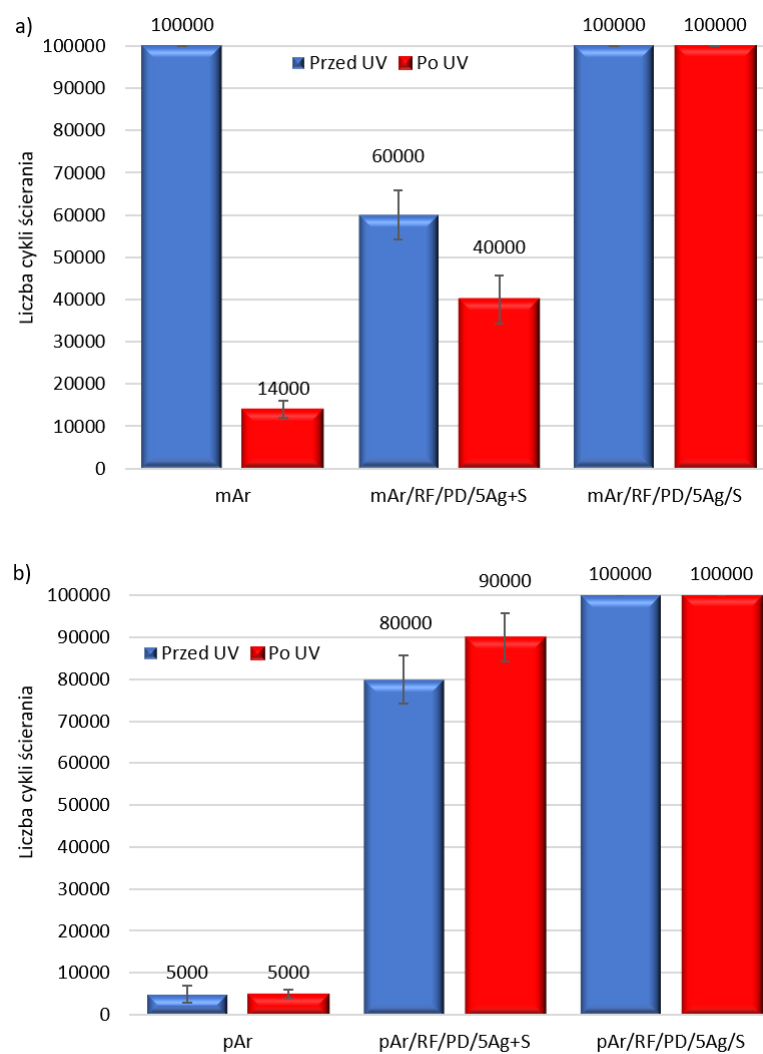
Wyniki badań odporności na ścieranie niemodyfikowanych tkanin omówiono szczegółowo w Podrozdziale 3.2.3.2.. Tkanina mAr jest odporna na ścieranie, nie nastąpiło przetarcie przędzy po 100000 cykli ścierania (Rys. 62a, 63a, 64a). W przypadku tkaniny pAr przetarcie przędzy nastąpiło po 5000 cykli (Rys. 62b, 63b, 64b).

Dla modyfikowanej tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S odporność na ścieranie obniżyła się, a przędza uległa przetarciu po 60000 cykli (Rys. 62a, 63a, 64a), podobnie jak tkanina modyfikowana tylko AgNWs. Wskazuje to tak jak w przypadku tkaniny meta-aramidowej modyfikowanej tylko AgNWs, że nanodruły srebra zmniejszają odporność na ścieranie meta-aramidu. Cienka powłoka polisiloksanu pokrywająca nanodruły srebra w *mieszance* Ag+S nie zabezpiecza przed przetarciem.

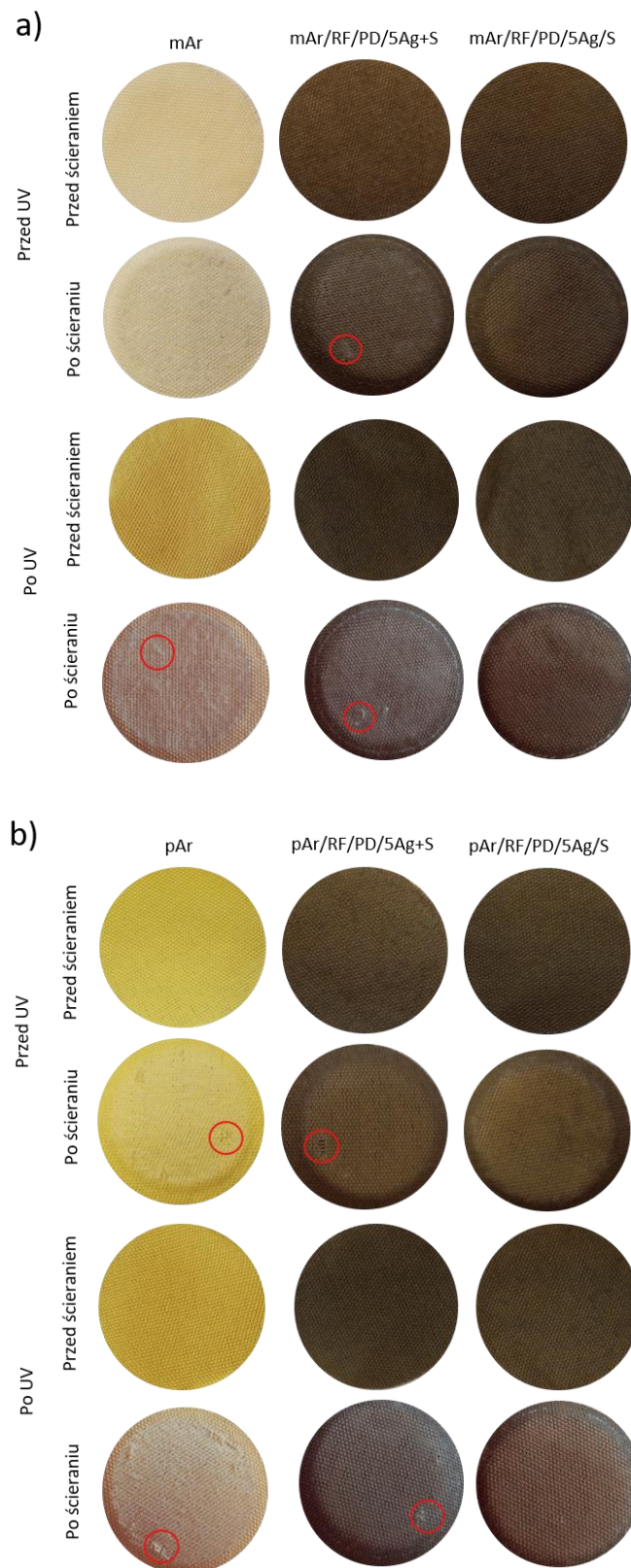
Dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S odporność na ścieranie znacząco poprawiła się w stosunku do niemodyfikowanej tkaniny pAr- liczba cykli ścierania wzrosła z 5000 do 80000 (Rys. 62b, 63b, 64b). W przypadku tkanin niemodyfikowanych fibrylizacja włókien, powoduje osłabienie i w efekcie przetarcie przędzy. *Mieszanka* Ag+S wnika w strukturę tkaniny i ogranicza niekorzystny proces fibrylizacji. W przypadku metody *warstwa po warstwie* nie nastąpiło uszkodzenie przędzy, dla obu rodzajów tkanin aramidowych, po 100000 cykli ścierania.

Po ekspozycji na promieniowanie UV, odporność na ścieranie niemodyfikowanej tkaniny mAr, obniżyła się. Liczba cykli ścierania zmniejszyła się ze 100000 do 14000 (Rys. 62a). Dla naświetlanej tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S liczba cykli ścierania jest blisko 3-krotnie wyższa w porównaniu z naświetlaną tkaniną mAr i wynosi 40000.

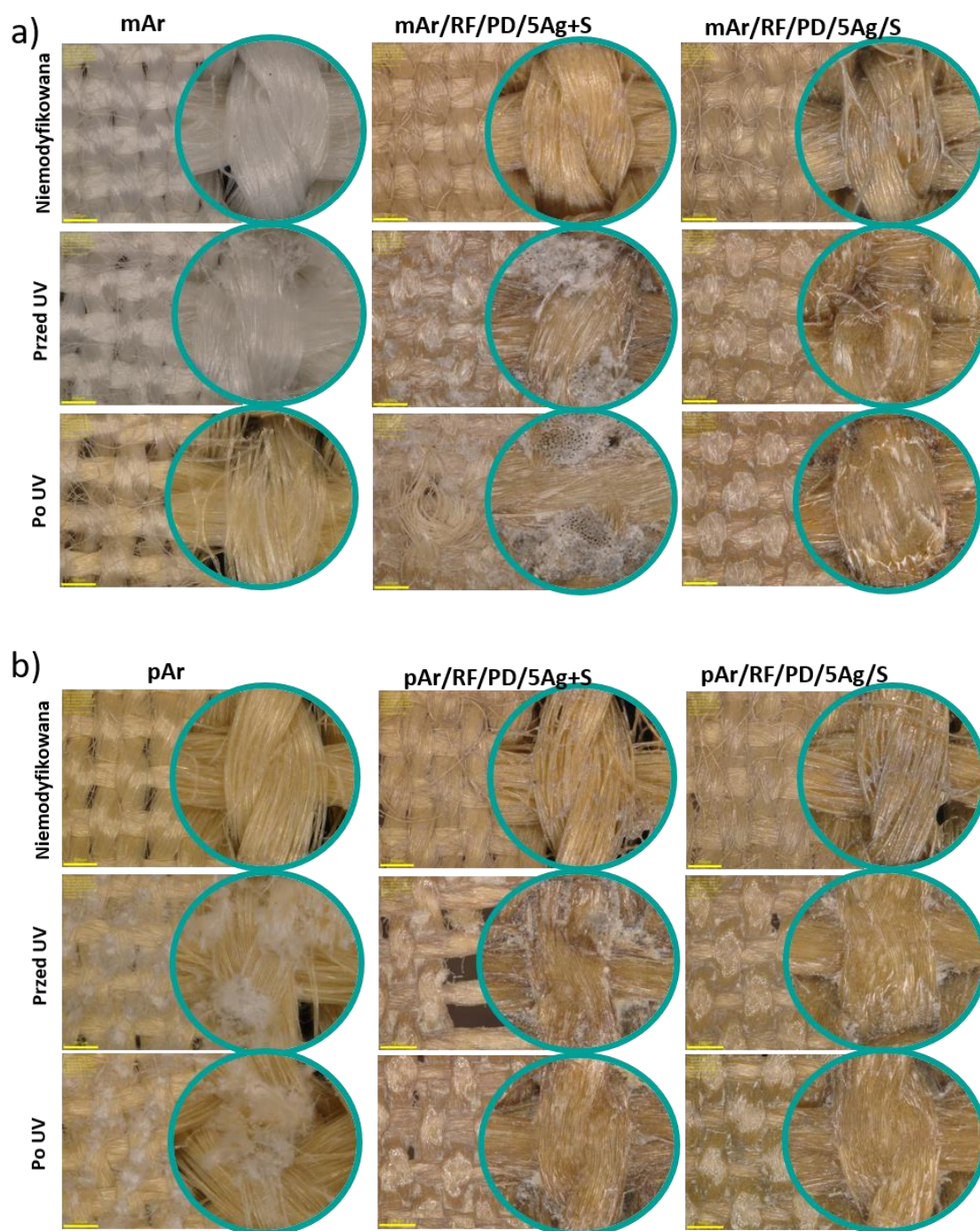
W przypadku niemodyfikowanej tkaniny pAr, odporność na ścieranie nie zmieniła się po ekspozycji na promieniowanie UV. Dla naświetlanej tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S liczba cykli ścierania wynosi 90000 i jest wyższa o 10000 w stosunku do tkaniny przed naświetlaniem UV oraz aż o 85000 cykli ścierania w stosunku do naświetlanej niemodyfikowanej tkaniny pAr (Rys. 62b). Podobnie jak w przypadku badań przed ekspozycją na promieniowanie UV, dla metody *warstwa po warstwie* dla obu rodzajów tkanin aramidowych, nie nastąpiło przetarcie przędzy po 100000 cykli ścierania. Uszkodzeniu uległa warstwa polisiloksanu.



Rys. 62. Liczba cykli ścierania dla tkanin a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS przed i po naświetlaniu UV



Rys. 63. Zdjęcia tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS przed i po naświetlaniu UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie



Rys. 64. Zdjęcia mikroskopowe tkanin: a) meta- i b) para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS przed i po naświetlaniu UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie (100×, 300×)

Modyfikacja tkaniny meta-aramidowej metodą *mieszanki*, powoduje pogorszenie odporności na ścieranie tkaniny meta-aramidowej i jej znaczną poprawę dla tkaniny para-aramidowej w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych. Dla metody *warstwa po*

warstwie, w przypadku tkaniny para-aramidowej, nastąpiła poprawa odporności na ścieranie, a dla tkaniny meta-aramidowej odporność nie uległa zmianie w stosunku do tkaniny niemodyfikowanej. Po naświetlaniu promieniowaniem UV, zastosowane modyfikacje skutecznie zabezpieczają tkaniny przed przetarciem przędzy, na co wskazuje znacznie większa liczba cykli ścierania niż dla tkanin niemodyfikowanych. Modyfikacja metodą *warstwa po warstwie* okazała się być najbardziej odporna na ścieranie zarówno przed jak i po naświetlaniu UV, o czym świadczy brak przetarc przędzy po 100000 cykli ścierania.

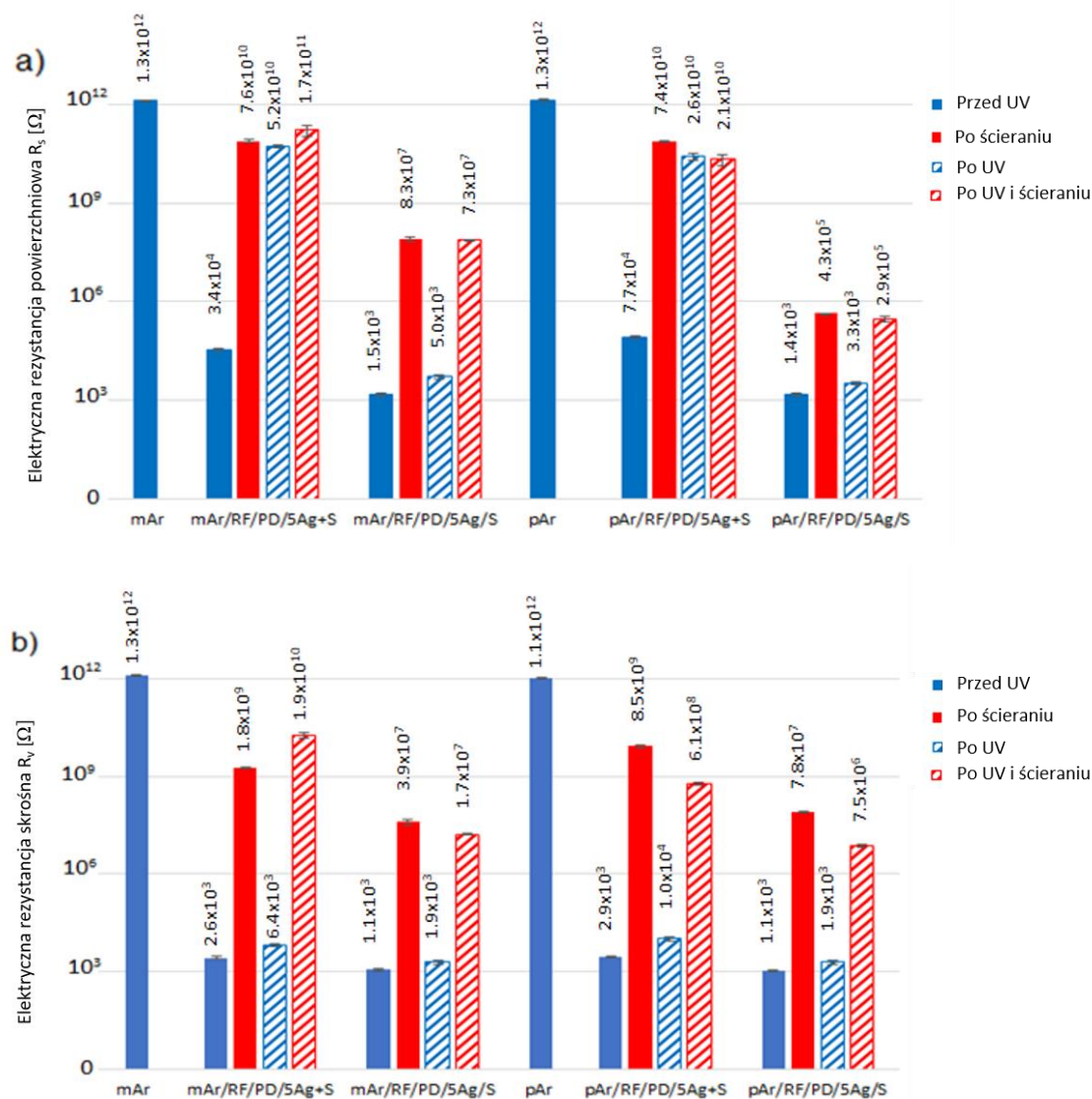
3.3.4. Ocena właściwości elektrycznych przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV oraz przed oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie

Właściwości elektryczne niemodyfikowanych tkanin, opisano szczegółowo w Podrozdziale 3.2.4.. Niemodyfikowane tkaniny mAr i pAr są nieprzewodzące, a ich elektryczna rezystancja powierzchniowa (R_s) wynosi $1,3 \times 10^{12} \Omega$. Wartość elektrycznej rezystancji skrośnej (R_v) wynosi $1,3 \times 10^{12} \Omega$ i $1,1 \times 10^{12} \Omega$ odpowiednio dla tkaniny mAr i pAr.

Dla obu tkanin aramidowych modyfikowanych metodą *mieszanki* (Rys. 65a) i *warstwa po warstwie* (Rys. 65b) wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej są niższe i wynoszą odpowiednio $3,4 \times 10^4 \Omega$ i $1,5 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $7,7 \times 10^4 \Omega$ i $1,4 \times 10^3 \Omega$ dla para-aramidowej. Wartości elektrycznej rezystancji skrośnej odniżyły się w stosunku do tkanin niemodyfikowanych, odpowiednio do $2,6 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $2,9 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ dla para-aramidowej.

Wyższe wartości obu rezystancji stwierdzono dla metody *mieszanki* niż dla metody *warstwa po warstwie*. Jest to spowodowane tym, że w powłoce z mieszanki, AgNWs są pokryte polisiloksanem, co ogranicza ich kontakt (Rys. 51a, 51c). W metodzie *warstwa po warstwie* powłoka polisiloksanowa pokrywa AgNWs wcześniej wprowadzone w strukturę tkanin. Dodatkowo pojedyncze włókna pokryte AgNWs wystają ponad warstwę PAPDMS. Włókna są gęsto pokryte nanodrutami srebra, które tworzą ścieżki, a elektrony mogą swobodnie przepływać między AgNWs. Pod warstwą polisiloksanu i pomiędzy włóknami znajdują się połączone ze sobą AgNWs, co skutkuje obniżeniem wartości elektrycznej rezystancji skrośnej, w porównaniu do efektów uzyskanych metodą *mieszanki*.

Elektryczną rezystancję powierzchniową i skośną zmierzono również dla tkanin poddanych procesowi ścierania. Wartości wzrosły powyżej $10^6 \Omega$. Jedynie tkanina para-aramidowa modyfikowana *warstwa po warstwie* zachowała właściwości przewodzące, a rezystancja powierzchniowa wynosi $4,3 \times 10^5 \Omega$.



Rys. 65. Elektryczna rezystancja a) powierzchniowa R_s i b) skośna R_v , tkanin meta- i para-aramidowych niemodyfikowanych oraz po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS przed i po naświetlaniu UV oraz przed i po badaniu odporności na ścieranie

Po naświetlaniu promieniowaniem UV, dla metody *mieszanki* rezystancja powierzchniowa wzrosła do $10^{10} \Omega$ dla obu rodzajów tkanin. W przypadku metody *warstwa po warstwie* wartość rezystancji powierzchniowej nie zmieniła się. Warstwa polisiloksanu naniesiona metodą *warstwa po warstwie* absorbuje promieniowanie UV

i chroni AgNWs przed jego degradującym działaniem. W przypadku metody *mieszanki* powłoka polisiloksanowa pokrywająca AgNWs jest cienka i nie absorbuje promieniowania UV tak skutecznie. Powoduje to uszkodzenie i pęknięcia powłoki (Rys. 61a, 61c), co skutkuje przerwaniem ścieżek perkolacji utworzonych przez AgNWs i ogranicza przepływ elektronów.

Po naświetlaniu promieniowaniem UV nastąpił nieznaczny wzrost wartości rezystancji skrośnej dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* odpowiednio do $6,4 \times 10^3 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $1,0 \times 10^4 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla para-aramidowej. Niższy wzrost rezystancji skrośnej w porównaniu do rezystancji powierzchniowej, po naświetlaniu UV, wynika z tego, że AgNWs znajdujące się pomiędzy włóknami wewnątrz tkaniny są mniej narażone na promieniowanie UV niż AgNWs na jej powierzchni.

Po naświetlaniu UV, zbadano odporność na ścieranie tkanin. Tkaniny utraciły właściwości elektryczne, ponieważ ich rezystancje elektryczne wzrosły powyżej $10^6 \Omega$. Jedynie tkanina para-aramidowa modyfikowana *warstwa po warstwie* nadal przewodzi prąd na powierzchni tkaniny, rezystancja powierzchniowa wynosi $2,9 \times 10^5 \Omega$.

Tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* wykazują właściwości przewodzące. Modyfikacja metodą *warstwa po warstwie* jest odporna na promieniowanie UV, a tkaniny są przewodzące. Po naświetlaniu UV, tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* utraciły powierzchniowe właściwości przewodzące, ponieważ uszkodzeniu uległa powłoka Ag+S i nastąpiło zerwanie połączeń pomiędzy nanorutami srebra. Tkaniny nadal posiadają właściwości przewodzące skrośne, co świadczy, o skutecznym zabezpieczeniu naniesienia wewnątrz struktury tkanin, gdzie kontakt pomiędzy AgNWs został zachowany. Tkaniny utraciły właściwości przewodzące po badaniu odporności na ścieranie oraz po następujących po sobie naświetlaniu UV i ścieraniu. Wyjatek stanowi tkanina para-aramidowa modyfikowana *warstwa po warstwie*, która zachowała powierzchniowe właściwości przewodzące.

3.3.5. Podsumowanie wyników badań funkcjonalizacji tkanin aramidowych za pomocą AgNWs i polisiloksanu

Trzeci etap badań obejmował modyfikacje tkanin poprzez aplikację polisiloksanu, który zabezpiecza nanodruty srebra przed promieniowaniem UV. Opracowano dwie metody modyfikacji tkanin za pomocą nanodrutów srebra i polisiloksanu: metodę *mieszanki* i *warstwa po warstwie*. Osiągnięto cel niniejszej dysertacji, opracowane metody modyfikacji aramidowych tkanin, wzmocniły ich odporność na promieniowanie UV oraz nadane zostały dodatkowe właściwości.

Wyniki badań potwierdzają słuszność założonej tezy:

• **Po modyfikacji tkanin metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, poprawie uległa ich odporność na promieniowanie UV, w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych.** Po naświetlaniu UV, wytrzymałość właściwa tkanin niemodyfikowanych obniżyła się z 8,6 N/tex do 4,5 N/tex (48%) oraz z 38,7 N/tex do 15,6 N/tex (60%), odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Dla naświetlanych tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, wytrzymałość właściwa była wyższa o 73% (7,8 N/tex) i 64% (7,4 N/tex) dla tkanin meta-aramidowych oraz o 102% (31,5 N/tex) i 111% (32,9 N/tex), w stosunku do naświetlanych tkanin niemodyfikowanych.

Odporność na ścieranie, po naświetlaniu promieniowaniem UV, była wyższa dla tkanin modyfikowanych. Liczba cykli ścierania dla niemodyfikowanej tkaniny meta-aramidowej obniżyła się z 100000 do 14000, a dla tkaniny para-aramidowej wynosiła 5000 zarówno przed jak i po naświetlaniu UV. Liczba cykli ścierania dla naświetlanych tkanin, modyfikowanych metodą *mieszanki* była ponad 3-krotnie (40000 cykli ścierania) i 18-krotnie (90000) większa, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, niż dla niemodyfikowanych tkanin po naświetlaniu UV. Znacznie większa liczba cykli ścierania dla modyfikowanej *mieszaną* tkaniny para-aramidowej, może być spowodowana tym, że mieszanka nanodrutów srebra i polisiloksanu ogranicza występowanie procesu fibrylizacji, który osłabia włókna. Dla obu tkanin modyfikowanych metodą *warstwa po warstwie*, po naświetlaniu UV, liczba cykli ścierania wynosiła 100000 i nie doszło do przetarcia przędzy. Zastosowana powłoka z nanodrutów srebra i warstwy polisiloksanu skutecznie zabezpiecza tkaninę przed promieniowaniem UV, a w przypadku tkaniny para-aramidowej, zapobiega fibrylizacji włókien.

Modyfikacja za pomocą nanodrutów srebra i polisiloksanu metodą mieszanki i warstwa po warstwie, skutecznie zabezpiecza tkaniny przed promieniowaniem UV. Najlepsze efekty osiągnięto dla tkaniny para-aramidowej, modyfikowanej metodą warstwa po warstwie.

- **Tkaniny modyfikowane metodą mieszanki i warstwa po warstwie są hydrofobowe.** Kąt zwilżania dla wody wynosił odpowiednio 125 deg i 112 deg dla tkaniny meta- oraz 120 deg i 114 deg dla para-aramidowej. Wartość swobodnej energii powierzchniowej obniżyła się z 40 mJ/m² do 29 mJ/m² oraz z 54 mJ/m² do około 28 mJ/m², odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Wartość składowej dyspersyjnej, wzrosła z 24 mJ/m² do 27 mJ/m² i 29 mJ/m² dla tkaniny meta-aramidowej, odpowiednio po modyfikacji mieszanką i warstwa po warstwie oraz obniżyła się z 51 mJ/m², odpowiednio do 25 mJ/m² i 27 mJ/m² dla tkaniny para-aramidowej. Niższą wartość składowej dyspersyjnej, dla tkaniny para-aramidowej, wynika z usunięcia fibryli z powierzchni włókien (po obróbce plazmą) oraz aplikacji gładkich powłok na powierzchni tkaniny. Składowa polarna obniżyła się do 1-3 mJ/m² dla wszystkich modyfikowanych tkanin. Na wartość swobodnej energii powierzchniowej, większy wpływ miała składowa dyspersyjna, związana ze wzrostem oddziaływań Van der Waasla.

- **Tkaniny modyfikowane metodą mieszanki i warstwa po warstwie mają właściwości antybakteryjne.** Wykazują działanie bakteriostatyczne (wartość współczynnika biostatyczności $S > 2$) i bakteriobójcze (wartość współczynnika biobójczości $L > 0$) wobec bakterii *Staphylococcus aureus* i *Klebsiella pneumoniae*.

- **Tkaniny modyfikowane metodą mieszanki i warstwa po warstwie, mają właściwości przewodzące.** Wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej, wynoszą odpowiednio $3,4 \times 10^4 \Omega$ i $1,5 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $7,7 \times 10^4 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla para-aramidowej.

Po naświetlaniu promieniowaniem UV, tkaniny modyfikowane metodą warstwa po warstwie nadal się przewodzą, a metodą mieszanki, utraciły powierzchniowe właściwości przewodzące ($R_s > 10^6 \Omega$). Jest to spowodowane uszkodzeniem powłoki mieszanki nanodrutów srebra i polisiloksanu na powierzchni tkaniny, co doprowadziło do zerwania połączeń pomiędzy nanodrutami. Powłoka skutecznie zabezpieczyła wprowadzone pomiędzy włókna tkaniny nanodruły srebra z polisiloksanem, ponieważ tkanina zachowała właściwości przewodząca skrośnie. Po badaniu odporności na

ścieranie oraz następujących po sobie naświetlaniu promieniowaniem UV i ścieraniu, modyfikowane tkaniny utraciły właściwości przewodzące. Wyjątek stanowiła tkanina para-aramidowa, modyfikowana *warstwa po warstwie*, która zachowała właściwości przewodzące na powierzchni tkaniny. Zastosowana modyfikacja *warstwa po warstwie*, na tkaninie para-aramidowej, jest najbardziej odporna na promieniowanie UV i ścieranie.

- **Po modyfikacji metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, właściwości termiczne uległy poprawie dla tkanin para-aramidowych oraz niewielkiemu pogorszeniu dla tkanin meta-aramidowych.** Wyniki analizy DSC i TG/DTG wykazały, podobnie jak dla przędz i tkanin modyfikowanych tylko AgNWs, że modyfikowane tkaniny meta-aramidowe miały nieco niższe początkowe temperatury degradacji termicznej (3%) oraz większe ubytki masy (3%) niż tkanina niemodyfikowana. Początkowa temperatura rozkładu termicznego PVP w koloidzie AgNWs wynosi 390 °C, a meta-aramidu ponad 400 °C. Powoduje to przesunięcie początkowej temperatury rozkładu meta-aramidu, w kierunku niższych wartości i nakładania się procesów rozkładu PVP i meta-aramidu. Ubytek masy PVP w koloidzie AgNWs jest wyższy (65%) niż meta-aramidu (41%), co powoduje wzrost ubytku masy aramidu po modyfikacjach. **Podobnie jak w przypadku przędz i tkanin meta-aramidowych tylko z AgNWs, tkaniny modyfikowane *mieszanki* i metodą *warstwa po warstwie* nadal wykazują bardzo dobre właściwości termiczne.** Tkanina para-aramidowa ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze ponad 550 °C. Rozkład termiczny PVP zachodzi w dużo niższej temperaturze, co może powodować, że wcześniejsza degradacja PVP, skutkuje tworzeniem warstwy ochronnej z rozłożonego PVP, która stanowi barierę termiczną i powoduje przesunięcie temperatur rozkładu termicznego para-aramidu w kierunku wyższych wartości.

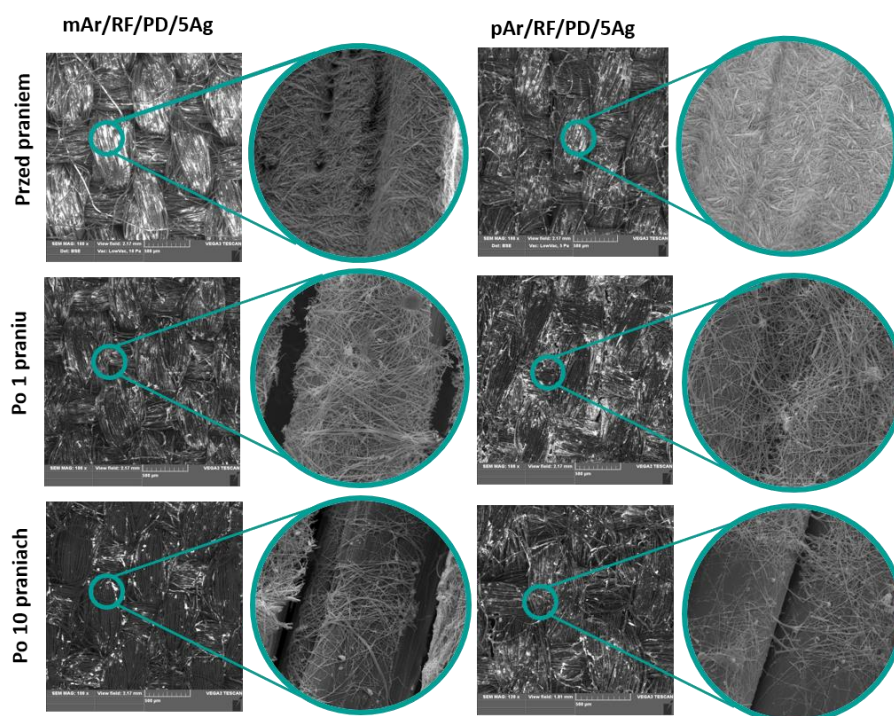
- **Tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, zapewniają lepszą termoizolację i skuteczniej odbijają promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni, niż tkaniny niemodyfikowane.** Podobnie, jak w przypadku tkanin tylko z AgNWs, lepszy efekt osiągnięto dla tkaniny meta-aramidowej, co jest związane z większą zawartością nanodrutów srebra i większym naniesieniem powłoki z AgNWs i polisiloksanem. Wynika to z luźniejszej struktury tkaniny meta-aramidowej i spowodowało większą aplikację AgNWs w metodzie *warstwa po warstwie* oraz *mieszanki* AgNWs i polisiloksanu, w strukturę tkaniny meta-aramidowej.

3.4. Ocena wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs oraz AgNWs i PAPDMS

Praktyczne zastosowanie modyfikowanych tkanin, wymaga ich konserwacji. Dlatego też przeprowadzono modelowe testy prania według procedur opisanych w Podrozdziale 1.5..

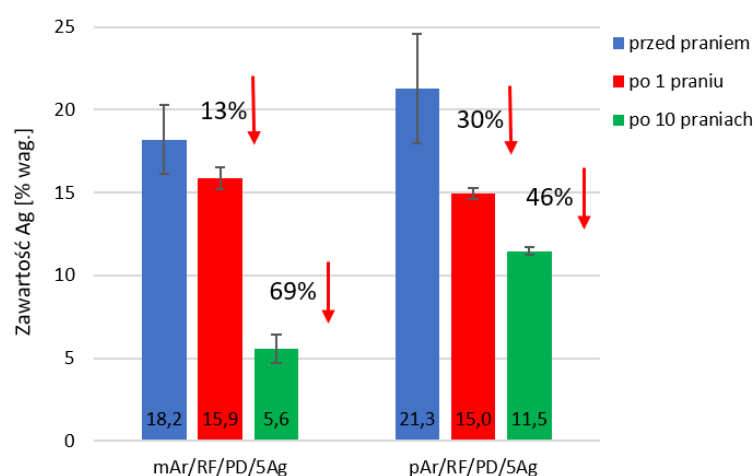
3.4.1. Tkaniny modyfikowane AgNWs

Obrazy SEM przedstawiają powierzchnię tkanin (Rys. 66) oraz włókien (Rys. 66 wstawka) modyfikowanych AgNWs przed oraz po 1 i 10 praniach. Powierzchnia włókien w tkaninach, przed praniem, jest równomiernie pokryta AgNWs. Po 1 praniu, nastąpiło zmniejszenie się ilości AgNWs na powierzchni włókien i tworzenie skupisk nanodrutów srebra. Jednak powierzchnia włókien nadal pokryta jest warstwą AgNWs. Po 10 praniach, w wyniku znacznego wypłukiwania się powłoki AgNWs, na powierzchni tkanin znajdują się liczne, niepokryte przez AgNWs włókna.



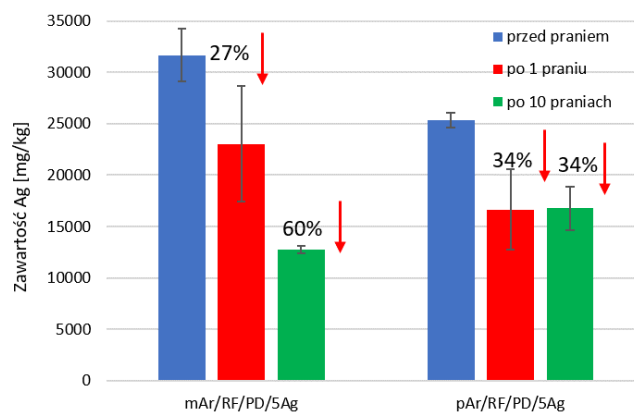
Rys. 66. Obrazy SEM powierzchni tkanin meta- i para-aramidowych po modyfikacji AgNWs, przed i po praniu (powiększenie 100×, 10000×)

W celu zbadania zawartości srebra przed i po praniach wykonano analizę SEM/EDS (Rys. 67) i ASA (Rys. 64). Analiza SEM/EDS wykazała, że udziały Ag na powierzchni wynoszą 18% wag. i 21% wag., odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Po jednokrotnym praniu nastąpiło obniżenie udziału Ag do 16% wag. (13%) i 6% wag. (30%), a po 10 praniach, do 6% wag. (69%) i 12% wag. (45%), odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Po 10 praniach udział procentowy Ag jest 2-krotnie wyższy dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag niż tkaniny mAr/RF/PD/5Ag, co wskazuje, że aplikacja AgNWs na tkaninie para-aramidowej jest bardziej odporna na pranie.



Rys. 67. Udział srebra na powierzchni tkaniny meta- i para-aramidowej modyfikowanej AgNWs, przed i po praniu, wyznaczony metodą SEM/EDS

Analiza ASA wykazała, że zawartość Ag w tkaninie mAr/RF/PD/5Ag wynosi 31656 mg/kg, a dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag jest około 40% niższa i wynosi 25344 mg/kg (Rys. 68). Po 1 praniu zawartość Ag obniżyła się do 23026 mg/kg (27%) i 16652 mg/kg (34%), a po 10 praniach do 12763 mg/kg (60%) i 1679 mg/kg (34%) niższa, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag. Większe obniżenie zawartości Ag, po 10 praniach, nastąpiło dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag, co potwierdza, że powłoka AgNWs na tkaninie para-aramidowej jest odporniejsza na pranie.



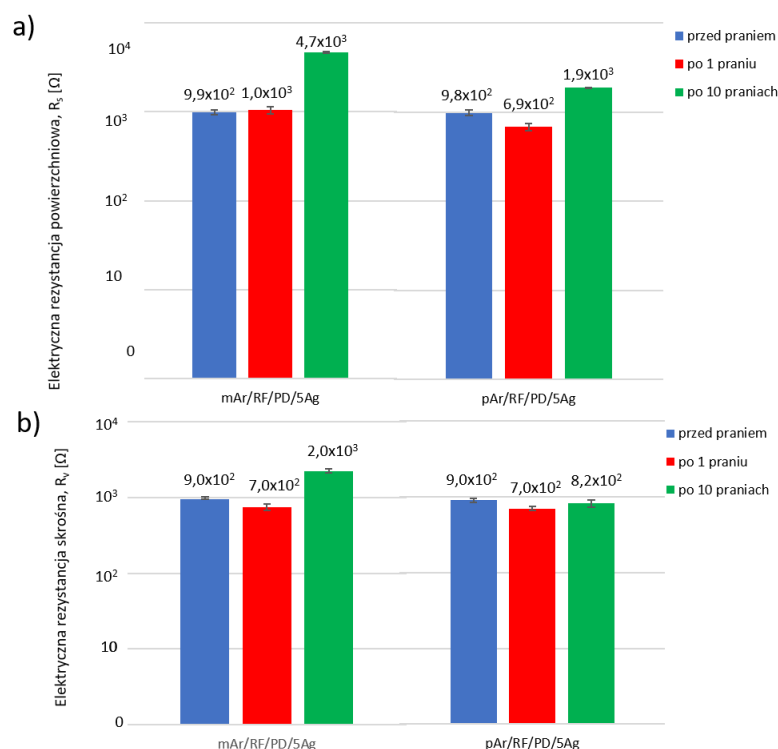
Rys. 68. Zawartość srebra w tkaninie meta- i para-aramidowej modyfikowanej AgNWs, przed i po praniu, wyznaczona metodą ASA

Badania właściwości elektrycznych wykazały, że wartości elektrycznej rezystancji powierzchniowej dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag wynoszą odpowiednio $9,9 \times 10^2 \Omega$ i $9,8 \times 10^2 \Omega$. Po 1 praniu wartość rezystancji powierzchniowej dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag nie zmieniła, a dla tkaniny para-aramidowej obniżyła się do $6,9 \times 10^2 \Omega$. Brak zmian oraz niższa wartość rezystancji powierzchniowej obu tkanin, po 1-krotnym praniu, może wynikać z wypłukania się rozpuszczalnego w wodzie PVP, którym pokryte są AgNWs, i którego obecność potwierdziła analiza FTIR (Rys. 35). Wraz z PVP usuwane są AgNWs, które nie utworzyły trwałych połączeń z resztą nanodrutów w powłoce, co zaobserwowano na obrazach SEM (Rys. 66) oraz w wynikach analizy SEM/EDS i ASA. PVP może ograniczać kontakt pomiędzy AgNWs oraz przepływ elektronów. W wyniku jego usunięcia mogło dojść do utworzenia lepszych połączeń między AgNWs, co zapewniło efektywniejszy przepływ elektronów.

Po 10 praniach nastąpił niewielki wzrost wartości rezystancji powierzchniowej do $4,7 \times 10^3 \Omega$ oraz $1,9 \times 10^3 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag i pAr/RF/PD/5Ag (Rys. 69a), ale są nadal przewodzące.

Wartość elektrycznej rezystancji skrośnej, dla obu modyfikowanych tkanin, wynosi $9,0 \times 10^2 \Omega$. Po 1 praniu zanotowano obniżenie wartości rezystancji skrośnej do $7,0 \times 10^2 \Omega$, co może być to spowodowane, wypłukiwaniem się PVP i AgNWs z przestrzeni pomiędzy włóknami. Po 10 praniach nastąpił wzrost wartości rezystancji skrośnej do $2,0 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag oraz do $8,2 \times 10^2 \Omega$. Zmiany te są nieznaczne z punktu widzenia przewodnictwa. Wyniki badania rezystancji przed i po praniach potwierdzają wyniki analizy SEM/EDS i ASA, dotyczące większego obniżania

się zawartości Ag dla tkaniny meta-aramidowej oraz odporniejszej na pranie modyfikacji tkaniny para-aramidowej.



Rys. 69. Elektryczna rezystancja a) powierzchniowa (R_s) i b) skośna (R_v) dla tkanin meta- i para-aramidowych modyfikowanych AgNWs, przed i po praniu

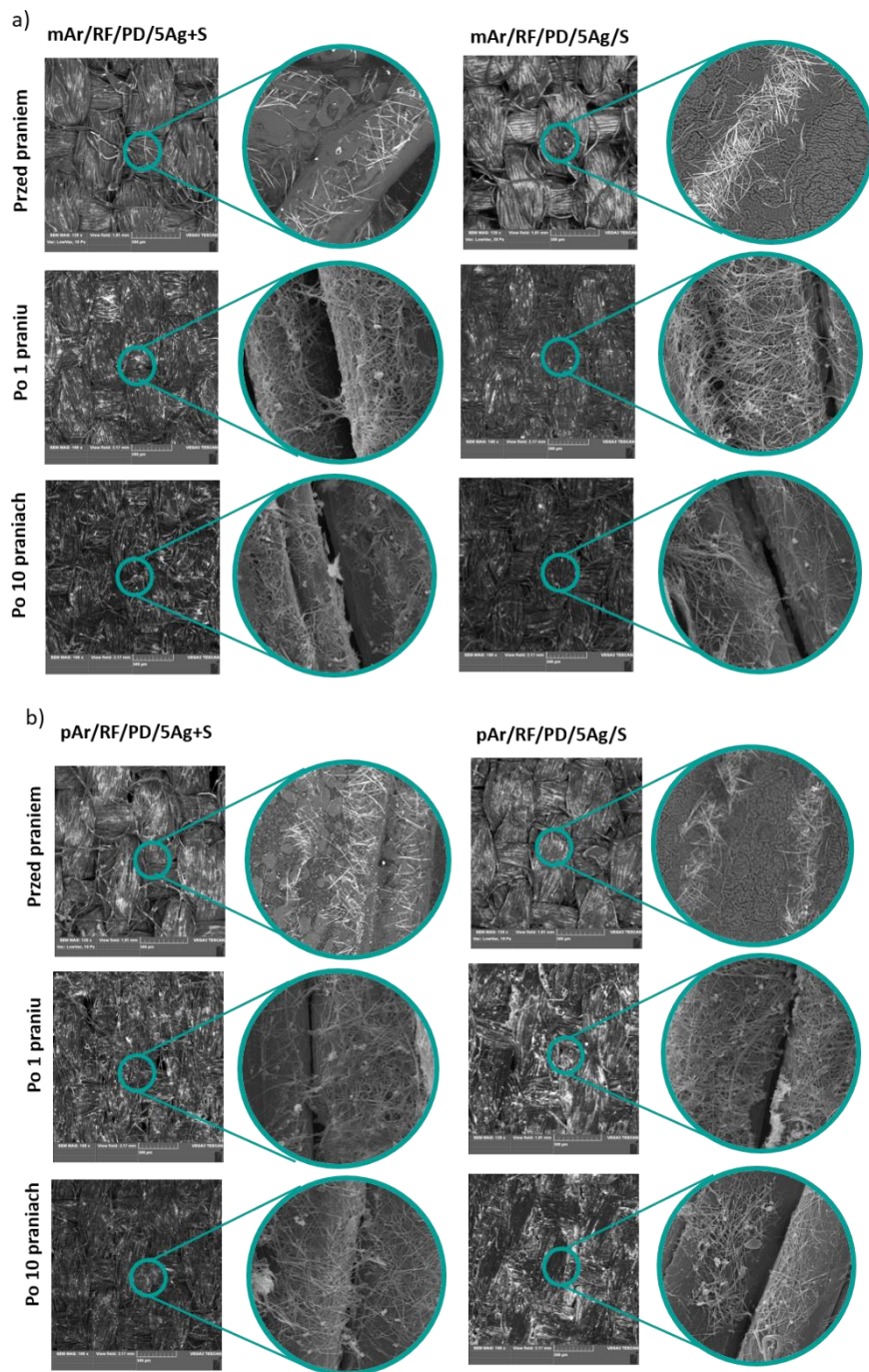
3.4.2. Podsumowanie wyników badań wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs

Tkaniny modyfikowane AgNWs wykazują właściwości przewodzące, a rezystancja powierzchniowa i skośna jest rzędu $10^2 \Omega$. Po 10 praniach, nastąpiło usunięcie nanodrutów srebra (Rys. 62), a wyniki analizy ASA, wykazały, że zawartość srebra obniżyła się o 60% i 34%, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. AgNWs, które pozostały na powierzchni, jak i w przestrzeniach pomiędzy włóknami tworzą sieć połączonych ze sobą nanodrutów, a tkaniny nadal wykazują właściwości przewodzące. Mniejszy wzrost rezystancji powierzchniowej i skośnej oraz mniejsza ilość AgNWs usuniętych podczas prania, w tkaninie para-aramidowej, potwierdzają, że modyfikacja AgNWs jest bardziej odporna na pranie niż w tkaninie meta-aramidowej.

Zastosowanie wstępnej obróbki w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF i aplikacji powłoki z polidopaminy, poprawiło adhezję nanodrutów srebra do powierzchni włókien.

3.4.3. Tkaniny modyfikowane AgNWs i PAPDMS

Na Rys. 70 przedstawiono obrazy SEM powierzchni tkanin modyfikowanych AgNWsi polisiloksanem, przed i po praniach.



Rys. 70. Obrazy SEM powierzchni tkanin a) meta- i b) para-aramidowych modyfikowanych AgNWs i PAPDMS, przed i po praniu (powiększenie 100×, 10000× wstawka)

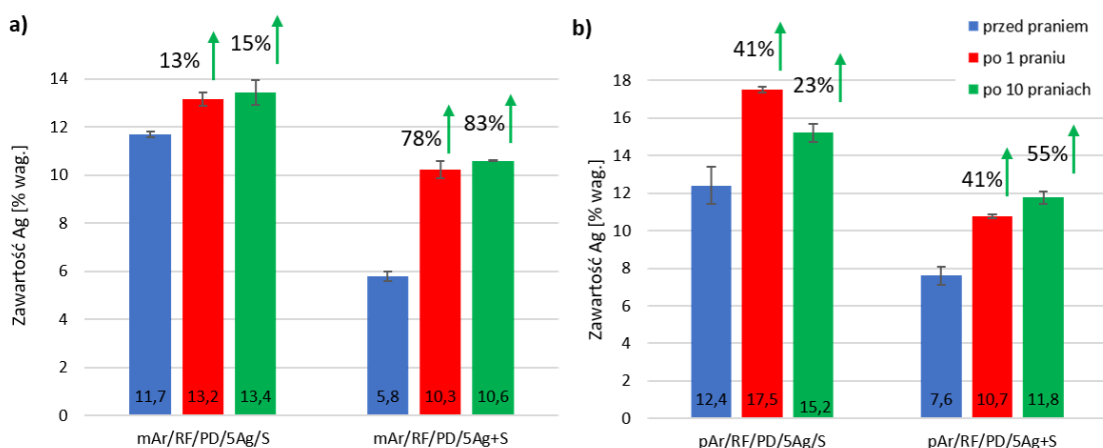
W przypadku tkanin mAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag+S, powierzchnia włókien pokryta jest powłoką z mieszanki Ag+S. Polisiloksan i AgNWs wypełnia również przestrzenie pomiędzy włóknami. W tkaninach mAr/RF/PD/5Ag/S i pAr/RF/PD/5Ag/S, powłoka polisiloksanowa pokrywa AgNWs znajdujące się zarówno na powierzchni, jak i w przestrzeniach w całej objętości tkaniny. Na powierzchni tkaniny widoczne są pojedyncze włókna pokryte AgNWs, wystające ponad warstwę polisiloksanu.

Po 1 i 10 praniach, dla wszystkich modyfikowanych tkanin doszło do wypłukania polisiloksanu, AgNWs i PVP. Na powierzchni włókien znajdują się skupiska pozostałych nanodrutów srebra, obszary niepokryte przez AgNWs oraz fragmenty powłoki polisiloksanowej.

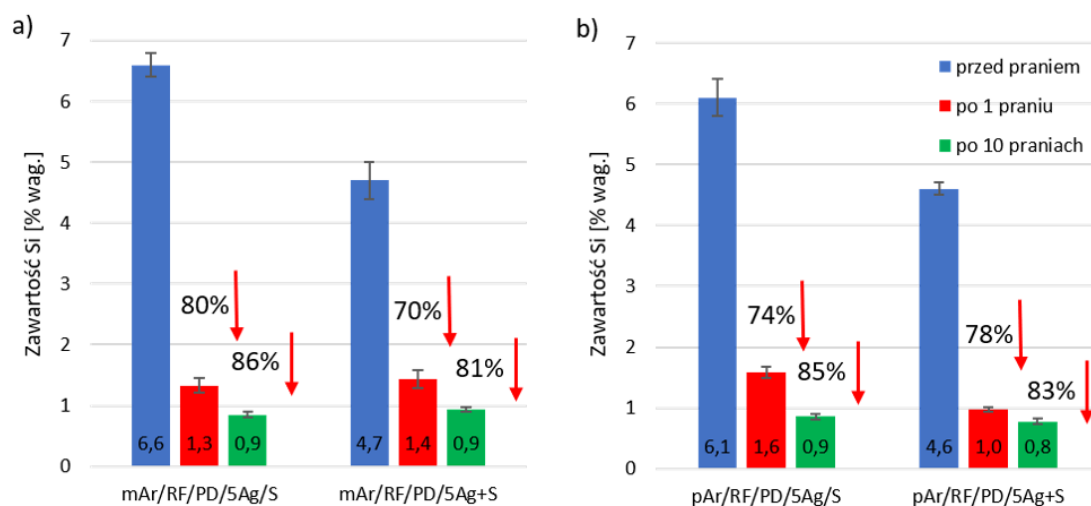
Analiza SEM/EDS modyfikowanych tkanin meta-aramidowych wykazała, że udział Ag wynosi około 12% wag. i 6% wag., odpowiednio dla tkaniny modyfikowanej metodą *warstwa po warstwie* i *mieszanki* (Rys. 71a). Po 1 praniu nastąpił wzrost udziału Ag, odpowiednio do około 13% wag. i 10% wag., a po 10 praniach nie zmienił się dla obu metod w stosunku do tkanin po jednokrotnym praniu.

W przypadku modyfikowanych tkanin para-aramidowych udział Ag wynosi około 12% wag. i 8% wag. odpowiednio po modyfikacji *warstwa po warstwie* i *mieszką* (Rys. 71b). Po praniach udział Ag jest wyższy w porównaniu do tkaniny niepranej. Po 1-krotnym praniu wynosi około 18% wag. (41%) i 11% wag. (41%), a po 10 praniach, około 15% wag. (23%) i 12% wag. (55%), odpowiednio dla metody *warstwa po warstwie* i *mieszanki*.

Zawartość Si dla modyfikowanych tkanin meta-aramidowych wynosi około 6,6% wag. i 4,7% wag. odpowiednio po modyfikacji metodą *warstwa po warstwie* i *mieszanki* (Rys. 72a). Dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S zawartość Si maleje do 1,3% wag. i 0,9% wag., a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S do 1,4% wag. i 0,9% wag., odpowiednio po 1 i 10 praniach. W przypadku tkanin para-aramidowych udział Si po modyfikacji *warstwa po warstwie* wynosi około 6,1% wag., a po aplikacji *mieszanki* około 4,6% wag. (Rys. 72b). Po 1 i 10 praniach zawartość Si maleje odpowiednio do 1,6% wag. i 0,9% wag. dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S oraz do 1,0% wag. i 0,8% wag. dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S.



Rys. 71. Udział procentowy srebra na powierzchni modyfikowanych tkanin
a) meta- i b) para-aramidowych przed i po praniu wyznaczony metodą SEM/EDS



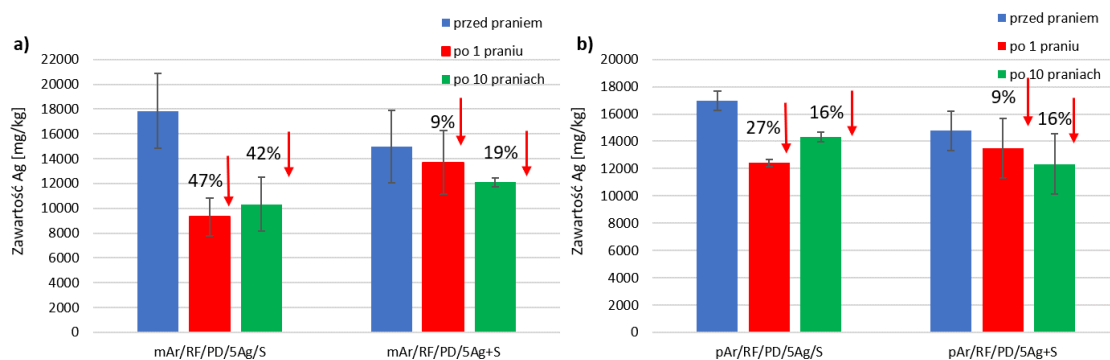
Rys. 72. Udział procentowy krzemu na powierzchni modyfikowanych tkanin
a) meta- i b) para-aramidowych przed i po praniu wyznaczona metodą SEM/EDS

Analiza ASA wykazała, że zawartość Ag dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S wynosi 17842 mg/kg, a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S, 14981 mg/kg (Rys. 73a). Po 1 i 10 praniach, zawartość Ag w tkaninie mAr/RF/PD/5Ag/S obniżyła się, odpowiednio do 9322 mg/kg (47%) i 10324 mg/kg (42%), a w tkaninie mAr/RF/PD/5Ag+S, do 13689 mg/kg (9%) i 12097 mg/kg (19%).

Dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag/S zawartość Ag wynosi 17000 mg/kg, a dla tkaniny pAr/RF/PD/5Ag+S, 14774 mg/kg (Rys. 73b). Po 1 i 10 praniach, zawartość Ag w tkaninie pAr/RF/PD/5Ag/S jest niższa, w porównaniu do tkaniny niepranej i wynosi odpowiednio

12421 mg/kg (27%) i 14307 mg/kg (16%). W tkaninie pAr/RF/PD/5Ag+S, zawartość Ag obniżyła się odpowiednio do 13485 mg/kg (9%) i 12341 (16%).

Dla tkanin modyfikowanych metodą *warstwa po warstwie* obniżenie zawartości srebra po jednokrotnym praniu wynika z wypłukiwania się warstwy polisiloksanu, PVP oraz AgNWs związanych z polisiloksanem oraz tych, które nie są trwale związane z resztą nanodrutów. Po 10 praniach nastąpił wzrost zawartości Ag, co jest spowodowane dalszym wypłukiwaniem się polisiloksanu i PVP, ale trwale związane nanodruły srebra pozostają w tkaninach. Dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* zawartość srebra maleje ze wzrostem krotności prania. Wypłukiwany jest polisiloksan, PVP oraz pokryte nimi AgNWs. Pozostała po praniach zawartość srebra, jest większa w tkaninie para-aramidowej, co potwierdza, że aplikacja AgNWs jest bardziej odporna na pranie, niż w tkaninie meta-aramidowej.



Rys. 73. Zawartość srebra na powierzchni modyfikowanych tkanin

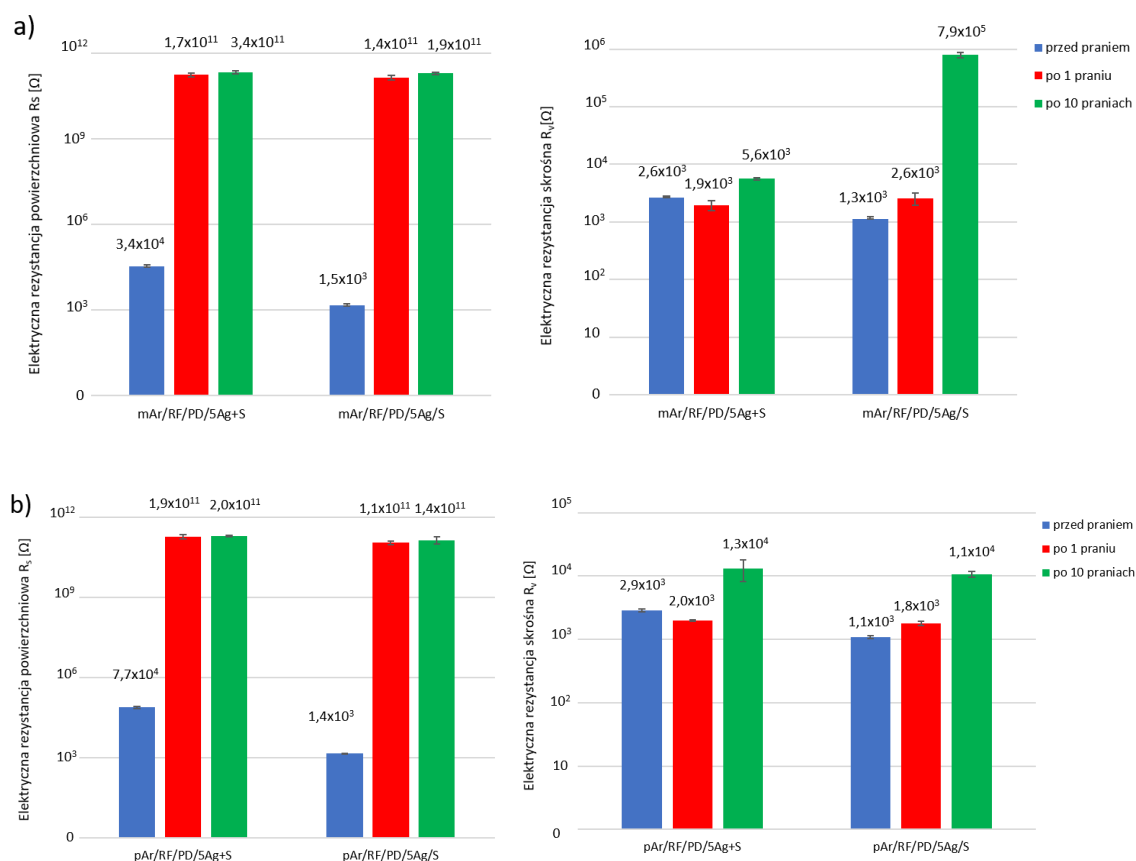
a) meta- i b) para-aramidowych, przed i po praniu, wyznaczona metodą ASA

Badania właściwości elektrycznych wykazały, że wartości elektryczna rezystancja powierzchniowa dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S i mAr/RF/PD/5Ag/S wynoszą odpowiednio $3,4 \times 10^4 \Omega$ i $1,5 \times 10^3 \Omega$ (Rys. 74a), a dla tkanin pAr/RF/PD/5Ag+S i pAr/RF/PD/5Ag/S, odpowiednio $7,7 \times 10^4 \Omega$ i $1,4 \times 10^3 \Omega$ (Rys. 74b). Po 1 praniu wszystkie modyfikowane tkaniny utraciły właściwości przewodzące na powierzchni, a wartość rezystancji powierzchniowej jest rzędu $10^{11} \Omega$. Jest to spowodowane znacznym usunięciem AgNWs z powierzchni włókien w wyniku prania i przerwaniem połączeń pomiędzy nimi.

Wartość rezystancji skrośnej dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S i mAr/RF/PD/5Ag/S wynosi odpowiednio $2,6 \times 10^3 \Omega$ i $1,3 \times 10^3 \Omega$ (Rys. 74a), a dla tkanin pAr/RF/PD/5Ag+S

i pAr/RF/PD/5Ag/S, odpowiednio $2,9 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ (Rys. 74b). Po 10 praniach wartość rezystancji skrośnej dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag+S jest 2-krotnie wyższa w stosunku do tkanin przed praniem i wynosi $5,6 \times 10^3 \Omega$, a dla tkaniny mAr/RF/PD/5Ag/S wzrosła o 2 rzędy wielkości, do $7,9 \times 10^5 \Omega$. Dla modyfikowanych tkanin para-aramidowych po 10 praniach nastąpił wzrost wartości rezystancji skrośnej o 1 rząd wielkości w porównaniu do tkanin niepranych, do $1,3 \times 10^4 \Omega$ i $1,1 \times 10^4 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny po modyfikacji *mieszką* i *warstwa po warstwie*. Tkaniny przewodzą prąd elektryczny skrośnie

Wyniki badań elektrycznej rezystancji przed i po praniu wskazują na znaczne wypłukiwanie się nanodrutów srebra z powierzchni włókien, stąd utrata powierzchniowych właściwości przewodzących. Nanodruły srebra nadal znajdują się pomiędzy włóknami, a tkanina zachowała skrośne właściwości przewodzące.



Rys. 74. Elektryczna rezystancja powierzchniowa (R_s) i skrośna (R_v) dla tkanin:

a) meta- i b) para-aramidowych po modyfikacjach AgNWs i PAPDMS, przed i po praniu

3.4.4. Podsumowanie wyników badań wpływu prania na trwałość modyfikacji tkanin za pomocą AgNWs i PAPDMS

Tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* wykazywały właściwości przewodzące. Rezystancja powierzchniowa tkanin modyfikowanych *mieszaną* była rzędu $10^4 \Omega$, a *warstwa po warstwie*, $10^3 \Omega$. Wartości rezystancji skrośnych dla wszystkich modyfikowanych tkanin wynosiły $10^3 \Omega$. Zastosowane modyfikacje okazały się nietrwałe w środowisku wodnym. W wyniku prania usunięty został polisiloksan oraz nanodruty srebra, co przedstawiono na obrazach SEM (Rys. 63). Wyniki analizy ASA wykazały, że zawartość srebra dla metody *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, obniżyła się, odpowiednio o 19% i 42% dla tkanin meta-aramidowych i o 16% dla tkanin para-aramidowych. Analiza SEM/EDS wykazała obniżenie udziału krzemu o ponad 80%, co świadczy o znacznym wypłukaniu się polisiloksanu. Tkaniny utraciły powierzchniowe właściwości przewodzące, ale zachowały skrośne. Pozostałe AgNWs, znajdujące się pomiędzy włóknami w tkaninach nadal są ze sobą połączone, tworząc ścieżki przewodzące, umożliwiające przepływ elektronów. Zastosowane modyfikacje nie są odporne na pranie.

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Aramidowe materiały włókiennicze ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne i termiczne, mają szeroki obszar zastosowań. Zastosowanie technik pomiarowych, takich jak: mikroskopia SEM i optyczna, spektroskopia FTIR i Ramana, analiza goniometryczna, różnicowa kalorymetria skaningowa DSC, analiza termogravimetryczna TG/DTG i termowizja w podczerwieni umożliwiły wykonanie charakterystyki

meta- i para-aramidowych struktur włókienniczych oraz ocenę efektów ich modyfikacji. Aramidowe materiały włókiennicze nie są odporne na promieniowanie UV. W celu poprawy ich odporności, modyfikowano je nanodrutami srebra (AgNWs). AgNWs ze względu na podłużny kształt, tworzą sieć nakładających się na siebie nanostruktur. Niejednorodności

i przestrzenie pomiędzy AgNWs, które powstały w utworzonej powłoce, są mniejsze niż 200 nm, co uniemożliwia przenikanie promieniowania UV przez powłokę z AgNWs. Powłoka z AgNWs stanowi jednolitą powierzchnię, od której promieniowanie UV jest odbijane.

AgNWs przewodzą prąd elektryczny i mają działanie antybakteryjne. Ulegają jednak korozji pod wpływem lotnych związków siarki (np. dwutlenek siarki, siarkowodór, tiole) zawartych w powietrzu. Nanostruktury srebra ulegają również powolnemu utlenieniu, szczególnie w obecności nawet niewielkich ilości ozonu. Dlatego też, istotne było zabezpieczenie AgNWs za pomocą powłoki z polisiloksanu. Do modyfikacji zastosowano polisiloksan: poli-aminopropylo, dimetylosiloksan (PAPDMS), utworzony w wyniku hydrolizy i kondensacji dwóch silanów: 3-aminopropylotrietoksylsilanu (APTES) i dietoksydimetylosilanu (DEDMS). Wybrano układ dwuskładnikowy, ponieważ wstępna analiza wykazała, że powłoka z samego aminopropylsiloksanu jest krucha i pęka przy zginaniu. Dlatego też opracowano układ, w którym zastosowano dodatkowo dietoksydimetylosilan, tak aby powstała funkcjonalizowany polisiloksan nie pękał na elastycznym podłożu tekstylnym. Funkcjonalizowany polisiloksan dodatkowo wzmacnia działanie ochronne przed promieniowaniem UV. Zdolność absorpcji UV dla AgNWs/PAPDMS przy 350 nm jest wyższa niż dla samych AgNWs. Dodatkowo polisiloksan wykazuje właściwości

hydrofobowe, co stanowi zabezpieczenie np. przed biofoulingiem i ogranicza zwilżalność.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej badano meta- i para-aramidowe materiały włókiennicze: przędze i tkaniny, które modyfikowano poprzez aplikację powłok z samych AgNWs oraz AgNWs zabezpieczonych polisiloksanem.

Obojętna chemicznie i gładka powierzchnia włókien aramidowych jest trudna do modyfikacji, dlatego też zastosowano obróbkę przędz w niskociśnieniowej plazmie powietrznej RF (Rys. 75). Pozwoliło to na usunięcie preparacji przędzalniczej, umożliwiając bezpośredni kontakt powierzchni włókien aramidowych z AgNWs pokrytych poliwinylpirolidonem (PVP), które nie tylko stabilizuje wzrost AgNWs, ale również stanowi spoiwo pomiędzy powierzchnią włókien a nanodrutami. Po obróbce plazmą wzrosła swobodna energia powierzchniowa i oddziaływania pomiędzy powierzchnią a nanomodyfikatorem. Wzrosła chropowatość, co zwiększyło powierzchnię kontaktu z AgNWs. Na powierzchni włókien utworzyły się polarne grupy funkcyjne, które spowodowały wzrost zwilżalności powierzchni i oddziaływań AgNWs-aramid. Poza korzyściami płynącymi z obróbki powierzchni plazmą RF, niesie ona również negatywne skutki wynikające z oddziaływania obecnego w reaktorze plazmowym promieniowania UV, co spowodowało zmiany właściwości mechanicznych przędz.

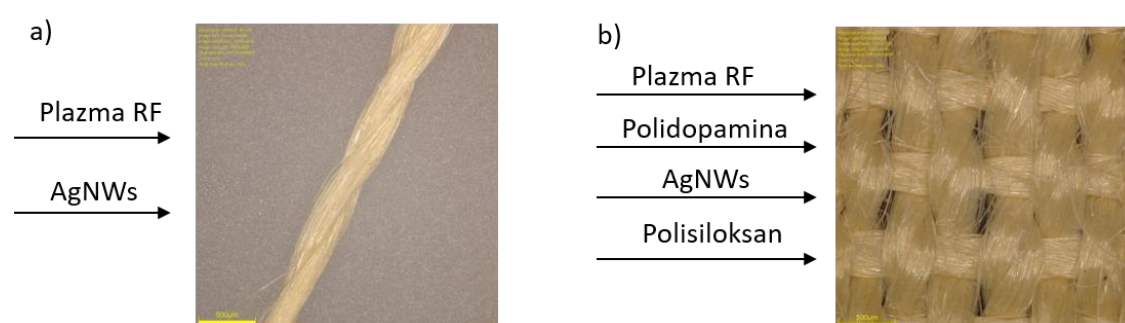
Zastosowana modyfikacja przędz nanodrutami srebra, okazała się nietrwała w środowisku wodnym, ponieważ w wyniku prania nanodrut zostały usunięte z powierzchni włókien. Dlatego też w kolejnym etapie badań, który obejmował funkcjonalizację tkanin, po obróbce w plazmie zastosowano oksydacyjną polimeryzację dopaminy, tworząc powłokę z polidopaminy aplikację powłoki z polidopaminy. Swobodna energia powierzchniowa niemodyfikowanych tkanin meta- i para-aramidowej wynosiła odpowiednio 40 mJ/m² i 54 mJ/m². Obróbka w plazmie spowodowała jej wzrost do 67 mJ/m² i 73 mJ/m². Składowa dyspersyjna dla niemodyfikowanych tkanin wynosiła odpowiednio 24 mJ/m² i 51 mJ/m², a po plazmie wzrosła do 31 mJ/m² dla tkaniny meta-aramidowej, co związane jest ze wzrostem nierównomierności powierzchni włókien. Wartość składowej dyspersyjnej obniżyła się do 42 mJ/m² dla tkaniny para-aramidowej. Niemodyfikowane włókna para-aramidowe ulegają fibrylizacji, co powoduje, że powierzchnia włókien jest bardzo nierównomierna, stąd wysoka wartość

składowej dyspersyjnej, związanej z topografią powierzchni. Obróbka w plazmie spowodowała usunięcie fibryli, co doprowadziło do obniżenia wartości składowej dyspersyjnej. Składowa polarna wynosiła 16 mJ/m^2 i 3 mJ/m^2 , odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, a po obróbce w plazmie wzrosła do około 30 mJ/m^2 dla obu tkanin. Po aplikacji polidopaminy nastąpił wzrost zwilżalności wodą, dzięki obecności grup funkcyjnych, takich jak aminowa, katecholowa i hydroksylowa. Swobodna energia powierzchniowa wynosiła 72 mJ/m^2 i 71 mJ/m^2 , odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, a składowa polarna wzrosła do 62 mJ/m^2 i 50 mJ/m^2 . Składowa dyspersyjna obniżyła się, odpowiednio do 11 mJ/m^2 i 21 mJ/m^2 . Dzięki temu zwiększyły się oddziaływania AgNWs-aramid. Modyfikacja tkanin za pomocą nanodrutów srebra okazała się trwała, odporna na pranie.

Wyniki analizy SEM wykazały, że pod wpływem promieniowania UV nanodruły srebra ulegają degradacji do postaci nanocząstek srebra. W celu ich zabezpieczenia, zastosowano funkcjonalizowany polisiloksan.

Opracowano nowe metody funkcjonalizacji tkanin aramidowych:

- metodę jednoetapową (tzw. mieszanka), w której aplikowano na tkaninę nanodruły srebra (AgNWs) zdyspergowane w zolu polisiloksanowym PAPDMS
- metodę dwuetapową (tzw. warstwa po warstwie), w której polisiloksan był aplikowany na wcześniej osadzone na powierzchni tkaniny AgNWs.



Rys. 75. Etapy funkcjonalizacji aramidowych struktur włókienniczych a) przędz, b) tkanin

Właściwości mechaniczne

Wyniki badań wykazały, że przędza para-aramidowa jest bardziej wrażliwa na obróbkę w plazmie, o czym świadczy spadek wytrzymałości właściwej w porównaniu

z przędzą meta-aramidową. Związane jest to różnicami w strukturze obu aramidów. Meta-aramid posiada nieuporządkowaną strukturę makromolekularną i znacznie niższy stopień krystaliczności w stosunku do para-aramidu. Powoduje, to że włókna meta-aramidowe są mniej podatne na działanie plazmy, długie łańcuchy molekularne mogą zmieniać swoje położenie w strukturze, przez co włókna stają się bardziej wytrzymałe. Natomiast uporządkowana, sztywna i wysokokrystaliczna struktura para-aramidu powoduje, że długie łańcuchy molekularne nie mogą swobodnie zmieniać swojego położenia pod wpływem działania plazmy i ulegają rozerwaniu. Ponadto usunięcie preparacji mogło sprzyjać rozsunięciu się włókien w przędzy z włókien odcinkowych.

Wytrzymałość właściwa przędzy meta- i para-aramidowej wynosiła odpowiednio 32 cN/tex i 130 cN/tex. Zastosowane krotności aplikacji AgNWs, nie spowodowały zmian w wartościach wytrzymałości właściwej przędzy meta-aramidowej. Dla przędzy para-aramidowej, po 5-krotnej aplikacji AgNWs nie nastąpiły zmiany w wytrzymałości właściwej. Wzrost krotności aplikacji AgNWs, spowodował osłabienie przędzy para-aramidowej. Po 10-krotnej modyfikacji wytrzymałość właściwa obniżyła się do 114 cN/tex.

Po 96h naświetlania promieniowaniem UV wytrzymałość właściwa niemodyfikowanej przędzy meta- i para-aramidowej obniżyła się odpowiednio do 16 cN/tex (50%) i 69 cN/tex (47%). Wytrzymałość właściwa przędz naświetlanych, po 5-krotnej aplikacji AgNWs, była wyższa o 19% (19 cN/tex) dla przędzy meta- i o 13% (78 cN/tex) dla para-aramidowej, w stosunku do naświetlanej przędzy niemodyfikowanej. Po 10-krotnej aplikacji, wytrzymałość właściwa była wyższa o 26% (20 cN/tex) dla przędzy meta-aramidowej oraz niższa dla przędzy para-aramidowej, o 14% (60 cN/tex).

Wyższa wytrzymałość właściwa naświetlanych przędz modyfikowanych AgNWs wynika z odbijania promieniowania UV przez AgNWs znajdujące się na powierzchni włókien. Powłoka z AgNWs działa jak lustro i stanowi barierę zabezpieczającą włókna przed promieniowaniem UV. **Wykazano, że modyfikacja przędz za pomocą AgNWs poprawia ich odporność na promieniowanie UV, w porównaniu do przędz niemodyfikowanych.**

Wytrzymałość właściwa niemodyfikowanej tkaniny meta- i para-aramidowej wynosiła odpowiednio 8,6 N/tex oraz 38,7 N/tex. Aplikacja AgNWs nie spowodowała zmian w wytrzymałości właściwej tkaniny meta-aramidowej, ale nastąpił jej spadek do

31,3 N/tex (19%) dla tkaniny para-aramidowej. W przypadku tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, wytrzymałość właściwa, odpowiednio wzrosła do 9,7 N/tex (13%) i nie zmieniła się dla tkaniny meta-aramidowej. Dla tkaniny para-aramidowej wytrzymałość właściwa była niższa, odpowiednio o 14% (33,2 N/tex) i 17% (32,0 N/tex).

Promieniowanie UV spowodowało istotny spadek wytrzymałości właściwej niemodyfikowanych tkanin meta- i para-aramidowej, odpowiednio do 4,5 N/tex (48%) i 15,6 N/tex (60%). Po naświetlaniu tkanin modyfikowanych tylko AgNWs, wytrzymałość właściwa była wyższa o 42% (6,4 N/tex) i 52% (24,6 N/tex), odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, w stosunku do naświetlanych tkanin niemodyfikowanych. Po modyfikacji metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* wartości wytrzymałości właściwej były wyższe, odpowiednio o 73% (7,8 N/tex) i 64% (7,4 N/tex) dla tkaniny meta-aramidowej oraz o 102% (31,5 N/tex) i 111% (32,9 N/tex) dla tkaniny para-aramidowej w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych.

Tkaniny modyfikowane *warstwa po warstwie* były bardziej odporne na ścieranie. Przed i po naświetlaniu promieniowaniem UV nie zaobserwowano uszkodzeń przędzy po 100000 cyklach ścierania, w przeciwieństwie do tkanin tylko z AgNWs oraz po modyfikacji metodą *mieszanki*. Zastosowanie metody *warstwa po warstwie* skuteczniej zabezpiecza aramidy przed tarciem.

Wyniki badań właściwości mechanicznych, wykazały, że **modyfikacja nanodrutami srebra poprawiła odporność tkanin aramidowych, na promieniowanie UV. Powłoka z AgNWs działa jak lustro, które odbija promieniowanie UV i skutecznie zabezpiecza tkaninę przed jego degradującym działaniem. Jednakże, zabezpieczenie nanodrutów srebra polisiloksanem, poprzez modyfikacje tkanin metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, jeszcze bardziej wzmocniło odporność tkanin na promieniowanie UV. Najlepsze efekty osiągnięto dla tkaniny para-aramidowej, modyfikowanej metodą *warstwa po warstwie*. Wyniki świadczą o skutecznym absorbowaniu promieniowania UV i jego ekranowaniu przez funkcjonalizowany polisiloksan.**

Właściwości elektryczne

Liniowa rezystancja elektryczna (R_p) niemodyfikowanej przędzy meta- i para-aramidowej wynosiła odpowiednio $1,2 \times 10^{12} \Omega$ i $1,4 \times 10^{12} \Omega$. **Badania wykazały, że 5-krotnie modyfikowane przędze, meta- i para-aramidowa, mają**

właściwości przewodzące, a wartość liniowej rezystancji elektrycznej zmniejszyła się odpowiednio do $1,9 \times 10^5 \Omega$ i $4,9 \times 10^4 \Omega$. 10-krotna aplikacja AgNWs spowodowała obniżenie jej wartości o 1 rząd wielkości ($R_p = 2,0 \times 10^4 \Omega$) dla przędzy meta-aramidowej, a dla przędzy para-aramidowej rząd wielkości nie zmienił się ($R_p = 2,2 \times 10^4 \Omega$).

Po praniu, liniowa rezystancja elektryczna przędz wzrosła do $8,7 \times 10^{10} \Omega$ oraz $2,7 \times 10^{10} \Omega$, odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej. **Modyfikacja przędz poprzez obróbkę w plazmie RF i aplikację nanodrutów srebra, jest nieodporna na pranie.**

Elektryczna rezystancja powierzchniowa (R_s) obu niemodyfikowanych tkanin wynosiła $1,3 \times 10^{12} \Omega$. Po aplikacji AgNWs, wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej obniżyła się do $9,9 \times 10^2 \Omega$ i $9,4 \times 10^2 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej, wynosiła odpowiednio $3,4 \times 10^4 \Omega$ i $1,5 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $7,7 \times 10^4 \Omega$ i $1,4 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny para-aramidowej.

Elektryczna rezystancja skrośna (R_v) dla niemodyfikowanej tkaniny meta- i para-aramidowej, wyniosła odpowiednio $1,3 \times 10^{12} \Omega$ oraz $1,1 \times 10^{12} \Omega$. Dla tkanin modyfikowanych AgNWs, wartość elektrycznej rezystancji skrośnej była niższa i wynosiła $9,4 \times 10^2 \Omega$ oraz $9,0 \times 10^2 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Po modyfikacji metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie* elektryczna rezystancja skrośna wyniosła odpowiednio $2,6 \times 10^4 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz $2,9 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny para-aramidowej, w stosunku do tkanin niemodyfikowanych.

Modyfikacja nanodrutami srebra umożliwiła nadanie właściwości przewodzących tkaninom aramidowym. Tkaniny modyfikowane metodą *mieszanki* i *warstwa po warstwie*, również wykazują właściwości przewodzące. Zastosowanie polisiloksanu, poprzez jego aplikację w postaci mieszanki z nanodrutami srebra oraz warstwy na powierzchni AgNWs, spowodowało wyższe wartości rezystancji powierzchniowej i skrośnej, w stosunku do tkanin tylko z AgNWs.

Po naświetlaniu UV, wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej dla tkaniny meta- i para-aramidowej tylko z AgNWs, wzrosła odpowiednio do $1,8 \times 10^3 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$. Dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki*, wartość ta wzrosła odpowiednio do $5,2 \times 10^{10} \Omega$ i $2,6 \times 10^{10} \Omega$. Tkaniny utaciły powierzchniowe właściwości przewodzące. Potwierdzają to obrazy SEM, na których zaobserwowano ubytki w powłoce po naświetlaniu UV, co doprowadziło do przerywania ścieżek przewodzących.

Dla tkanin modyfikowanych metodą *warstwa po warstwie*, wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej była nieco wyższa i wynosiła $5,0 \times 10^3 \Omega$ i $3,3 \times 10^3 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej, w stosunku do tkanin nienaświetlanych.

Naświetlanie promieniowaniem UV tkanin modyfikowanych AgNWs, spowodowało niewielki wzrost wartości elektrycznej rezystancji skrośnej do $1,3 \times 10^3 \Omega$ i $1,1 \times 10^3 \Omega$, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. Dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki i warstwa po warstwie*, rezystancja skrośna wzrosła, odpowiednio do $6,4 \times 10^3 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz do $1,0 \times 10^4 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny para-aramidowej.

Powstała w wyniku modyfikacji metodą *mieszanki* powłoka, na powierzchni tkanin aramidowych, skutecznie zabezpieczyła przed promieniowaniem UV, znajdujące się pomiędzy włóknami nanodrutu srebra z polisiloksanem, ponieważ tkanina zachowała skrośne właściwości przewodzące. Jest ona jednak nieodporna na promieniowanie UV, gdyż nastąpiło uszkodzenie i oderwanie się fragmentów powłoki z powierzchni włókien, co doprowadziło do przerwania połączeń pomiędzy nanodrutami i utraty powierzchniowych właściwości przewodzących.

Modyfikacja tylko nanodrutami srebra oraz metodą *warstwa po warstwie* jest odporna na promieniowanie UV. Tkaniny zachowały właściwości przewodzące.

Po 10 praniach wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej dla tkaniny meta- i para-aramidowej tylko z AgNWs, wzrosła odpowiednio do $4,7 \times 10^3 \Omega$ i $1,9 \times 10^3 \Omega$. Z kolei wartość elektrycznej rezystancji skrośnej wzrosła do $2,0 \times 10^3 \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej i nie zmieniła się dla tkaniny para-aramidowej ($R_v = 8,2 \times 10^2 \Omega$).

Zastosowana modyfikacja z AgNWs była odporna na pranie, tkaniny nadal przewodziły prąd elektryczny. Lepszą trwałość w środowisku wodnym wykazywała modyfikowana tkanina para-aramidowa, co świadczy o tym, że aplikacja AgNWs na tkaninie para-aramidowej jest bardziej odporna na pranie.

W przypadku tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki i warstwa po warstwie* wartość elektrycznej rezystancji powierzchniowej wzrosła do $3,4 \times 10^{11} \Omega$ i $1,9 \times 10^{11} \Omega$ dla tkaniny meta-aramidowej oraz do $2,0 \times 10^{11} \Omega$ i $1,4 \times 10^{11} \Omega$ dla tkaniny para-aramidowej. Wartości elektrycznej rezystancji skrośnej dla tkaniny meta- i para-aramidowej wzrosły odpowiednio do $5,6 \times 10^3 \Omega$ i $1,4 \times 10^3 \Omega$ dla metody *mieszanki* oraz do $7,9 \times 10^5 \Omega$ i $1,1 \times 10^4 \Omega$ dla metody *warstwa po warstwie*. Tkaniny modyfikowane AgNWs

i polisiloksanem utraciły przewodnictwo elektryczne na powierzchni tkaniny, ponieważ $R_s > 10^6 \Omega$, ale zachowały przewodnictwo skrośne. **Zastosowane modyfikacje metodą mieszanki i warstwa po warstwie są nieodporne na pranie. Doszło do znacznego usunięcia polisiloksanu oraz nanodrutów srebra z powierzchni tkanin. Pozostałe AgNWs, znajdujące się pomiędzy włóknami w tkaninach, nadal są ze sobą połączone, tworzą ścieżki przewodzące, co umożliwia przepływ elektronów i zachowane są skrośne właściwości przewodzące.**

Właściwości fizyko-chemiczne powierzchni

Kąt zwilżania wodą (Θ_w) dla tkanin niemodyfikowanych wynosił 64 deg i 77 deg, odpowiednio dla tkaniny meta- i para-aramidowej. **Po aplikacji samych AgNWs tkaniny wykazywały słabą zwilżalność, ponieważ wartości kątów zwilżania Θ_w wynoszące odpowiednio 87 deg i 89 deg są zbliżone do wartości $\Theta_w \geq 90$ deg przyjętej jako kryterium powierzchni hydrofobowej.** Obecność polisiloksanu spowodowała wzrost wartości Θ_w , który wynosił odpowiednio 125 deg i 120 deg po modyfikacji *mieszaną* oraz 112 deg i 114 deg dla metody *warstwa po warstwie*. Po modyfikacjach, wartość swobodnej energii powierzchniowej tkaniny meta- i para-aramidowej była niższa w stosunku do tkanin niemodyfikowanych i wyniosła, odpowiednio 33 mJ/m² i 34 mJ/m² po aplikacji samych AgNWs, 29 mJ/m² i 26 mJ/m² dla metody *mieszanki* oraz 29 mJ/m² i 28 mJ/m² dla metody *warstwa po warstwie*. **Tkaniny modyfikowane metodą mieszanki i warstwa po warstwie mają właściwości hydrofobowe.**

Właściwości antybakteryjne

Modyfikowane przędze po 10-krotnej aplikacji AgNWs wykazywały właściwości antybakteryjne wobec szczepów bakterii *Staphylococcus aureus* (Gram+) i *Klebsiella pneumoniae* (Gram-), a wartość aktywności antybakteryjnej (A) wynosiła odpowiednio 4,30 i 3,12 dla przędzy meta- oraz 5,97 i 6,38 dla para-aramidowej.

Modyfikowane tkaniny wykazywały właściwości antybakteryjne wobec szczepów bakterii *Staphylococcus aureus* (Gram+) i *Klebsiella pneumoniae* (Gram-). Wartość aktywności antybakteryjnej (A) tkaniny meta-aramidowej z AgNWs była porównywalna dla obu szczepów bakterii (odpowiednio 7,8 i 7,7), natomiast tkanina para-aramidowa wyższą wartość A wykazywała wobec bakterii *Klebsiella pneumoniae* (7,9) niż *Staphylococcus aureus* (5,5). W przypadku tkanin modyfikowanych AgNWs

i polisiloksanem dla obu rodzajów tkanin i szczepów bakterii, wartość A była porównywalna i wynosiła od 5,6 do 6,0.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że nanoszenie powłok zawierających nanodruły srebra nadaje modyfikowanym tkaninom właściwości antybakteryjne.

Właściwości termiczne

Dla wszystkich modyfikowanych struktur włókienniczych, przędz i tkanin, poprawie uległy właściwości termiczne para-aramidowych struktur włókienniczych, a dla meta-aramidowych, uległy niewielkiemu pogorszeniu.

Analiza DSC przędzy meta- i para-aramidowej wykazała, że ulegają one degradacji termicznej w temperaturze odpowiednio 406 °C i 527 °C. Po 10-krotnej aplikacji AgNWs początkowa temperatura degradacji termicznej przędzy meta-aramidowej była niższa (400 °C), a przędzy para-aramidowej wyższa (537 °C), w porównaniu do przędz niemodyfikowanych.

W przypadku analizy TG/DTG początkowa temperatura rozkładu termicznego wynosiła odpowiednio 414 °C i 560 °C, a ubytek masy 49% i 62%. Po 10-krotnej aplikacji AgNWs, zanotowano obniżenie do 384 °C i wzrost do 566 °C początkowej temperatury degradacji termicznej, odpowiednio dla przędzy meta- i para-aramidowej. Wartość ubytku masy wzrosła do 55% dla przędzy meta-aramidowej i obniżyła się do 43% dla przędzy para-aramidowej.

W przypadku tkanin początkowa temperatura degradacji termicznej tkaniny meta- i para-aramidowej, wyznaczona techniką DSC, wynosi odpowiednio 411 °C i 525 °C, a techniką TG/DTG, 417 °C i 554 °C. Ubytki masy wynoszą odpowiednio 47% i 60%. Analiza DSC wykazała, że po 5-krotnej aplikacji samych AgNWs, początkowa temperatura degradacji termicznej tkaniny meta-aramidowej obniżyła się do 403 °C, a dla tkaniny para-aramidowej wzrosła do 539 °C. Dla tkanin modyfikowanych *mieszką* i *warstwa po warstwie*, początkowa temperatura degradacji termicznej obniżyła się, odpowiednio do 404 °C i 406 °C dla tkanin meta-aramidowych oraz wzrosła do 531 °C i 533 °C dla tkanin para-aramidowych.

Analiza TG/DTG tkanin modyfikowanych samymi AgNWs wykazała obniżenie początkowej temperatury degradacji termicznej dla tkaniny meta-aramidowej do 389 °C i jej wzrost dla tkaniny para-aramidowej do 563 °C. Ubytek masy dla tkaniny meta-aramidowej wzrósł do 51%, a dla tkaniny para-aramidowej był niższy i wynosił

49%. Dla tkanin modyfikowanych metodą *mieszanki i warstwa po warstwie* zanotowano obniżenie początkowej temperatury dla tkaniny meta-aramidowej, odpowiednio do 402 °C i 403 °C oraz jej wzrost dla tkaniny para-aramidowej do 559 °C i 560 °C w stosunku do tkanin niemodyfikowanych. Ubytek masy dla tkanin meta-aramidowych był wzrósł do 49%, a dla tkanin para-aramidowych był niższy w porównaniu do tkanin niemodyfikowanych i wynosił 47%.

Wyższe ubytki masy oraz niższe temperatury degradacji termicznej dla modyfikowanych przędz i tkanin meta-aramidowych, w stosunku do niemodyfikowanych, mogą być spowodowane pokrywaniem się procesu degradacji termicznej PVP i meta-aramidu. Początkowa temperatura degradacji termicznej PVP w koloidzie AgNWs wynosiła 390 °C, a meta-aramidowych struktur włókienniczych, ponad 400 °C. Ta niewielka różnica temperatur, może powodować przesunięcie początkowej temperatury degradacji termicznej meta-aramidu w kierunku niższych temperatur. Ubytek masy PVP w koloidzie AgNWs wynosił 65%, co może wpływać na wzrost ubytku masy meta-aramidowych struktur włókienniczych. W przypadku para-aramidowych struktur włókienniczych, proces rozkładu termicznego zachodzi w temperaturze powyżej 500 °C. W wyniku rozkładu termicznego w niższych temperaturach, PVP mogło utworzyć warstwę ochronną, która stanowiła barierę termiczną dla para-aramidu, co spowodowało przesunięcie jego początkowej temperatury degradacji termicznej w kierunku wyższych wartości.

Pomimo niewielkiego obniżenia się temperatur rozkładu termicznego (około 3%-7%) oraz wzrostu ubytku masy (około 3%-5%) dla przędz i tkanin meta-aramidowych, po modyfikacjach, nadal wykazują one bardzo wysoką odporność termiczną.

Badania termowizji w podczerwieni wykazały, że modyfikowane tkaniny odbijają promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu podczerwieni. Modyfikowane tkaniny wykazują lepsze właściwości termoizolacyjne niż tkaniny niemodyfikowane.

Powierzchnie tkanin niemodyfikowanych, mają wyższe temperatury podczas ich ogrzewania w zakresie temperatur 35-40 °C, odpowiednio 34,1-37,6 °C dla tkaniny meta-aramidowej oraz 33,8-37,1 °C dla tkaniny para-aramidowej. Dla tkanin meta-aramidowych tylko z AgNWs oraz z AgNWs i polisiloksanem, temperatury były niższe odpowiednio o 2 °C i 3 °C, a dla tkanin para-aramidowych o 1 °C i 2 °C. Różnice te wynikają z większej zawartości srebra dla tkanin meta-aramidowych (31656 mg/kg dla

tkaniny tylko z AgNWs oraz 17842 mg/kg i 14981 mg/kg, odpowiednio dla metody *mieszanki* i *warstwa po warstwie*), niż dla modyfikowanych tkanin para-aramidowych (25344 mg/kg dla tkaniny tylko z AgNWs oraz 17000 mg/kg i 14774 mg/kg, odpowiednio dla metody *mieszanki* i *warstwa po warstwie*). Związane jest to z luźniejszą strukturą tkaniny meta-aramidowej, co umożliwiło aplikację większej ilości AgNWs oraz *mieszanki* w na powierzchni oraz pomiędzy włóknami w tkaninie.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

Celem prowadzonych badań było opracowanie metod modyfikacji aramidowych struktur włókienniczych, nadających im szereg właściwości, czyniących z nich materiały o znacznie szerszym spektrum potencjalnych zastosowań niż istniejące obecnie.

Postawiono tezę mówiącą, że możliwe jest takie zmodyfikowanie aramidowych struktur włókienniczych, bez znaczącej utraty bardzo dobrych właściwości mechanicznych, które poprawi ich odporność na promieniowanie UV i nada funkcje dodatkowe takie jak:

- właściwości hydrofobowe, przewodzące i antybakteryjne,
- zachowana zostanie odporność termiczna i wzrośnie termoizolacyjność.

W ramach prowadzonych badań opracowano skuteczną metodę nanoszenia powłok z nanodrutami srebra na powierzchnię włókienniczych struktur aramidowych. Trwałość powłok osiągnięto dzięki szeregowi działań, takich jak:

- obróbka aramidów w niskotemperaturowej plazmie, która pozwoliła oczyścić powierzchnię, zwiększyć jej chropowatość i zaktywować ją chemicznie, dzięki czemu zwiększono adhezję nanodrutów srebra nanoszonych na powierzchnie włókien;
- opracowanie i zastosowanie dodatkowej powłoki z polidopaminy, zwiększającej adhezję nanoszonego nanomateriału, co pozwoliło na uzyskanie powłok z nanodrutów srebra trwałych w procesie prania;
- poprawa odporności na procesy korozji chemicznej, wywoływanej nawet śladową ilością związków siarki w powietrzu oraz odporności na powolne utlenianie rozwiniętej powierzchni nanostruktur srebra, co osiągnięto opracowując i wytwarzając powłokę ochronną z funkcjonalizowanego polisiloksanu.

Należy podkreślić, że żadne z opisywanych działań w istotny sposób nie obniżyło, a w niektórych przypadkach nawet podwyższyło i tak już bardzo dobre właściwości mechaniczne przędz i tkanin aramidowych.

Opracowane powłoki, zawierające nanodrutu srebra, zabezpieczone powłokami hybrydowymi z polisiloksanu modyfikowanego grupami aminopropylowymi i metylowymi, pozwoliły osiągnąć stawiane cele badań:

- zwiększenie odporności modyfikowanych przędz i tkanin aramidowych na działanie promieniowania ultrafioletowego,

- nadanie właściwości hydrofobowych, przez co możliwe będzie ograniczenie zwilżalności powierzchni a przez to ograniczenie jej zanieczyszczania i rozwoju biofilmów na powierzchni aramidowych struktur włókienniczych,
- nadanie właściwości antybakteryjnych aramidowym strukturom włókienniczym,
- ograniczenie nagrzewania się tkanin aramidowych w pobliżu źródeł promieniowania podczerwonego, poprzez jego skuteczne odbijanie od warstwy metalicznych nanodrutów srebra,
- zachowanie odporności modyfikowanych aramidowych struktur włókienniczych na działanie wysokich temperatur,
- nadanie przewodnictwa elektrycznego, które może być wykorzystywane do odprowadzania ładunku statycznego lub do wytwarzania ścieżek przewodzących prąd elektryczny, dając bezpośrednią możliwość integracji czujników lub innych układów elektronicznych z włókienniczymi strukturami aramidowymi.

Na podstawie wyników badań oceniono, że efekty zastosowanych modyfikacji, takie jak uzyskanie właściwości hydrofobowych, przewodzących i antybakteryjnych są porównywalne dla struktur wytworzonych z meta- i para-aramidu. Jednakże analiza właściwości mechanicznych wykazała, że lepszą odporność na promieniowanie UV wykazują para-aramidowe struktury włókiennicze, co potwierdza znacznie wyższa wytrzymałość właściwa modyfikowanego para-aramidu po naświetlaniu UV w stosunku do niemodyfikowanego. Ponadto po modyfikacjach para-aramidowe struktury włókiennicze wykazują lepszą stabilność termiczną niż meta-aramidowe.

Dla obu rodzajów aramidów, nanosząc powłoki metodą *warstwa po warstwie* uzyskano najlepszą odporność na ścieranie przed i po naświetlaniu UV oraz dużo wyższe wartości wytrzymałości właściwej po naświetlaniu UV niż dla samych AgNWs i metody *mieszanki*. Po naświetlaniu UV, struktury włókiennicze modyfikowane za pomocą tylko AgNWs oraz metodą *warstwa po warstwie*, zachowują właściwości przewodzące, podczas gdy modyfikowane metodą *mieszanki*, stały się nieprzewodzące.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej metody funkcjonalizacji aramidowych struktur włókienniczych wraz z analizą wpływu przeprowadzonych modyfikacji na właściwości badanych materiałów włókienniczych, będą miały istotny wkład w rozwój wiedzy w zakresie inżynierii materiałowej, fizyko-chemii powierzchni

oraz funkcjonalizacji powierzchniowej materiałów aramidowych za pomocą nanomateriałów. Przeważająca większość wyników badań została przedstawiona społeczności naukowej w postaci publikacji i wystąpień konferencyjnych, zestawionych na końcu niniejszej dysertacji.

Niniejsza praca posiada również aspekt aplikacyjny, ze względu na możliwość wykorzystania opracowanych wielofunkcyjnych materiałów włókienniczych w wielu gałęziach przemysłu w tym: samochodowym, obronnym, tekstylnym do produkcji odzieży ochronnej dla zawodów wysokiego ryzyka oraz w szeregu specjalistycznych zastosowaniach do monitorowania funkcji życiowych czy poziomu dostępnego tlenu oraz jako elementy przewodzących i termicznie odpornych akcesoriów włókienniczych współpracujących z czujnikami.

STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM

The aim of the doctoral dissertation was to develop methods of modification of meta- and para-aramid textile structures, which will enable them to strengthen their resistance to UV radiation and give them multifunctional properties such as: hydrophobicity, electrical conductivity and antibacterial properties.

Aramid textile materials are not resistant to UV radiation. Therefore, in order to protect them, silver nanowires (AgNWs) were used for modification. However, AgNWs are subject to corrosion due to volatile sulfur compounds (e.g. sulfur dioxide, hydrogen sulfide, thiols) contained in the air. Silver nanostructures in direct contact with air are also slowly oxidized, especially in the presence of even small amounts of ozone. Therefore, it was important to protect AgNWs with a polysiloxane coating. The polysiloxane: poly-aminopropyl, dimethylsiloxane (PAPDMS), formed by hydrolysis and condensation of two silanes: 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and diethoxydimethylsilane (DEDMS) was used for the modification. AgNWs with polysiloxane retains the ability to protect against UV radiation more effectively than the pure AgNWs.

The chemically inert and smooth surface of aramid fibers is difficult to modify, therefore the yarn treatment in low-pressure air RF plasma was applied. This allowed the removal of preparation. The roughness increased, which increased the contact surface between AgNWs and aramid. Polar functional groups formed on the surface of the fibers, which increased the surface wettability and AgNWs-aramid interactions.

The AgNWs modification of yarns was unstable, because after washing the nanowires were removed from the surface of the fibers. Therefore, in the next stage of the research, after plasma treatment the application of a polydopamine coating was made.

The results of the SEM analysis showed that under the influence of UV radiation, silver nanowires are degraded into silver nanoparticles. Therefore, new methods of functionalisation of aramid fabrics with AgNWs and polysiloxane have been developed:

- the one-step method (so-called *mixture*) in which silver nanowires were dispersed in PAPDMS sol and then applied on the aramid fabric;
- the two-step method (so-called *layer by layer*), in which polysiloxane was applied to the previously deposited AgNWs on the aramid fabric.

As a results of the study, the characterisation and the effects of aramid yarns and fabrics modifications were tested using UV-VIS, FTIR and Raman spectroscopy, SEM/EDS analysis, ASA analysis, DSC and TG/DTG thermal analysis, wettability and surface free energy measurements.

The specific strength of the meta- and para-aramid yarns were 32 cN/tex and 130 cN/tex, respectively. After 96 h of UV radiation, the specific strength of unmodified meta-and para-aramid yarns decreased, respectively by 49% and 47%. The specific strength of the irradiated yarns, after 5-folds of the AgNWs application, was 16% higher for meta- and 12% for para-aramid yarn than for the UV-radiated unmodified yarn. After 10 applications, there was a further increase (up to 26%) for the meta- and a 14% decrease for para-aramid yarn.

For fabrics, the specific strength of unmodified meta- and para-aramid fabrics was 8.6 N/tex and 38.7 N/tex, respectively. After UV radiation the specific strength decreased by 48% i 60%, for unmodified meta- and para-aramid fabric. For UV-irradiated AgNWs modified fabrics, the specific strength was higher by 42% and 52%, respectively, in relation to the unmodified UV radiated fabrics. After the *mixture* and *layer by layer* modification, the specific strength values were higher by 73% and 64%, respectively for the meta- and by 102% and 110% for para-aramid fabrics.

The linear electrical resistance (R_p) of the unmodified meta-and para-aramid yarns were $1.15 \times 10^{12} \Omega$ and $1.38 \times 10^{12} \Omega$, respectively. After 10 times of AgNWs application, the R_p was $2.0 \times 10^4 \Omega$ and $2.2 \times 10^4 \Omega$ for meta- and para-aramid yarns respectively. After washing, the R_p for both yarns increased to $10^{10} \Omega$, which proves that the modification is not resistant to washing.

The electrical surface resistance (R_s) of the both unmodified fabrics is $1.3 \times 10^{12} \Omega$. After AgNWs application, the R_s value decreased to $9.9 \times 10^2 \Omega$ and $9.4 \times 10^2 \Omega$ for meta- and para-aramid fabric, respectively. For fabrics after *mixture* and *layer by layer* modification, it decreased to $3.4 \times 10^4 \Omega$ and $1.5 \times 10^3 \Omega$ for mata- and to $7.7 \times 10^4 \Omega$ and $1.4 \times 10^3 \Omega$ for para-aramid fabric.

The electrical volume resistance (R_v) for unmodified fabrics was $1.3 \times 10^{12} \Omega$ and $1.1 \times 10^{12} \Omega$ for meta- and para-aramid fabric, respectively. After AgNWs application the R_v value was lower and amounted $9.4 \times 10^2 \Omega$ oraz $9.0 \times 10^2 \Omega$, respectively. After the *mixture* and *layer by layer* modification, the electrical volume resistance decreased to $2.6 \times 10^4 \Omega$ and $1.1 \times 10^3 \Omega$ for meta- and to $2.9 \times 10^3 \Omega$ and $1.1 \times 10^3 \Omega$ for para-aramid fabric.

After washing, the R_s value for meta- and para-aramid fabric with AgNWs increased to $4.7 \times 10^3 \Omega$ and $1.9 \times 10^3 \Omega$, respectively. In turn, the R_v value increased to $2.0 \times 10^3 \Omega$ for meta- and didn't change for para-aramid fabric ($R_v = 8.2 \times 10^2 \Omega$). The fabrics were still conductive and the modification was resistant to washing. In the case of fabrics modified with the *mixture* and *layer by layer* method, the R_s values increased to $3.4 \times 10^{11} \Omega$ and $1.9 \times 10^{11} \Omega$ for meta- and to $2.0 \times 10^{11} \Omega$ and $1.4 \times 10^{11} \Omega$ for para-aramid fabric. The R_v for meta- and para-aramid fabric increased to $5.6 \times 10^3 \Omega$ and $1.4 \times 10^3 \Omega$ for *mixture* method and to $7.9 \times 10^5 \Omega$ and $1.1 \times 10^4 \Omega$ for *layer by layer* method. The fabrics modified with AgNWs and polysiloxane lost their Surface conductive properties, because $R_s > 10^6 \Omega$, but retained the cross-conductivity. This proves the presence of AgNWs between the fibers, inside the fabric structure.

The water contact angle (Θ_w) for unmodified fabrics was 64 deg and 77 deg for meta- and para-aramid fabrics, respectively. After the AgNWs application, fabrics showed poor wettability, because the values of the Θ_w was 87 deg and 89 deg, respectively. The presence of polysiloxane caused an increase in the Θ_w value, which was respectively 125 deg and 120 deg after modification with *mixture* method and 112 deg and 114 deg for the *layer by layer* method. The surface free energy for unmodified meta- and para-aramid fabric was 40 mJ/m^2 and 54 mJ/m^2 , respectively. After modifications the surface free energy for meta- and para-aramid fabrics was lower and amounted respectively: 33 mJ/m^2 and 34 mJ/m^2 after AgNWs application, 29 mJ/m^2 and 26 mJ/m^2 after *mixture*, and 29 mJ/m^2 and 28 mJ/m^2 after *layer by layer* method modification.

All modified aramid yarns and fabrics had antibacterial properties against *Staphylococcus aureus* (Gram+) and *Klebsiella pneumoniae* (Gram-) bacteria.

The studies have shown that developed modified multifunctional aramid textile structures have application potential in many industries, including: automotive, defense, textile for the production of protective clothing for high-risk professions and in a number of specialized applications for monitoring vital functions or the level of available oxygen, and as conductive and thermally conductive elements resistant textiles cooperating with a number of other sensors.

INDEKS SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

Ag- powłoka z nanodrutów srebra

Ag/S- powłoka z nanodrutów srebra i warstwy polisiloksanu PAPDMS

Ag+S- powłoka z mieszanki koloidu nanodrutów srebra i polisiloksanu PAPDMS

AgNPs- nanocząstki srebra

AgNWs- nanodruły srebra

AgNWs/PAPDMS- powłoka z nanodrutów srebra i warstwy polisiloksanu PAPDMS

APTES- 3-aminopropylotrietoksysilan

ASA- absorpcyjna spektrometria atomowa

DEDMS- dietoksydimetylosilan

DSC- różnicowa kalorymetria skaningowa

EDS- rentgenowska spektroskopia despersyjna

EG- glikol etylenowy

IR- promieniowanie podczerwone

LSPR- wzdluzny i poprzeczny rezonans plazmonowy

mAr- niemodyfikowana tkanina meta-aramidowa

mAr/0- niemodyfikowana przędza meta-aramidowa

mAr/10- przędza meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie

mAr/30- przędza meta-aramidowa po 30 min obróbki w plazmie

mAr/60- przędza meta-aramidowa po 60 min obróbki w plazmie

mAr/90- przędza meta-aramidowa po 90 min obróbki w plazmie

mAr/RF- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie

mAr/RF/10Ag- przędza meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 10-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

mAr/RF/1Ag- przędza meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 1-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

mAr/RF/5Ag- przędza meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

mAr/RF/PD- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i aplikacji powłoki z polidopaminy

mAr/RF/PD/1Ag- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 1-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

mAr/RF/PD/5Ag- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

mAr/RF/PD/5Ag/S- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs i warstwy polisiloksanu PAPDMS

mAr/RF/PD/5Ag+S- tkanina meta-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji mieszanki koloidu AgNWs z polisiloksanem PAPDMS

PAPDMS- poli-aminipropylo, dimetylosiloksan

pAr- niemodyfikowana tkanina para-aramidowa

pAr/0- niemodyfikowana przędza para-aramidowa

pAr/10- przędza para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie

pAr/30- przędza para-aramidowa po 30 min obróbki w plazmie

pAr/60- przędza para-aramidowa po 60 min obróbki w plazmie

pAr/90- przędza para-aramidowa po 90 min obróbki w plazmie

pAr/RF- tkanina para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie

pAr/RF/10Ag- przędza para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 10-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

pAr/RF/1Ag- przędza para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 1-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

pAr/RF/5Ag- przędza para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

pAr/RF/PD- tkanina para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie i aplikacji powłoki z polidopaminy

pAr/RF/PD/1Ag- tkanina para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 1-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

pAr/RF/PD/5Ag- tkanina para-aramidowa po 10 min. obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs

pAr/RF/PD/5Ag/S- tkanina para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji koloidu AgNWs i warstwy polisiloksanu PAPDMS

pAr/RF/PD/5Ag+S- tkanina para-aramidowa po 10 min obróbki w plazmie, aplikacji powłoki z polidopaminy i 5-krotnej aplikacji mieszanki koloidu AgNWs z polisiloksanem PAPDMS

PD- polidopamina

PVP- poliwinylpirolidon

RF- częstotliwość radiowa

R_p- liniowy opór elektryczny
R_s- elektryczna rezystancja powierzchniowa
R_v- elektryczna rezystancja skrośna
S- powłoka z polisiloksanu PAPDMS
S_a- średnia wysokość wybranego obszaru
S_{dr}- współczynnik rozwinięcia powierzchni
SEM- skaningowa mikroskopia elektronowa
S_v- maksymalna głębokość doliny wybranego obszaru
S_z- maksymalna wysokość wybranego obszaru powierzchni
T_{End}- końcowa temperatura degradacji termicznej
TG/DTG- analiza termograwimetryczna/różnicowa analiza termograwimetryczna
T_{Onset}- początkowa temperatura degradacji termicznej
T_{Peak}- temperatura w maksimum piku degradacji termicznej
UV- promieniowanie ultrafioletowe
VIS- światło widzialne
ΔH_{deg}- ciepło degradacji termicznej

LITERATURA

Abbasi NM, Yu H, Wang L, et al (2015) Preparation of silver nanowires and their application in conducting polymer nanocomposites. *Mater Chem Phys* 166:1–15.

Adnan M, Moses JJ (2013) Investigations on the effects of UV finishes using Titanium dioxide on silk and lyocell union fabrics. *J Text Apparel, Technol Manag* 8:8

Bai Y, Li Z, Cheng B, et al (2017) Higher UV-shielding ability and lower photocatalytic activity of TiO₂@SiO₂/APTES and its excellent performance in enhancing the photostability of poly(: P -phenylene sulfide). *RSC Adv* 7:21758–21767.

Bansal A, Sekhon JS, Verma SS (2014) Scattering efficiency and LSPR tunability of bimetallic Ag, Au, and Cu Nanoparticles. *Plasmonics* 9:143–150.

Baranowska-Korczyc A, Mackiewicz E, Ranoszek-Soliwoda K, et al (2021) A SnO₂ shell for high environmental stability of Ag nanowires applied for thermal management. *RSC Adv* 11:4174–4185.

Basiron N, Sreekantan S, Saharudin KA, et al (2018) Improved adhesion of nonfluorinated ZnO nanotriangle superhydrophobic layer on glass surface by spray-coating method. *J Nanomater* 2018:. <https://doi.org/10.1155/2018/7824827>

Belay A, Mekuria M, Adam G (2020) Incorporation of zinc oxide nanoparticles in cotton textiles for ultraviolet light protection and antibacterial activities. *Nanomater Nanotechnol* 10:1–8.

Bhattacharjee S, Macintyre CR, Wen X, et al (2020) Nanoparticles incorporated graphene-based durable cotton fabrics. *Carbon N Y* 166:148–163.

Biro DA, Pleizier G, Deslandes Y (1993) Application of the microbond technique. IV. Improved fiber–matrix adhesion by RF plasma treatment of organic fibers. *J Appl Polym Sci* 47:883–894.

Biswas MA K, Shayed MA, Hund RD, Cherif CH (2013) Surface modification of Twaron aramid fiber by the atmospheric air plasma technique. *Text Res J* 83:406–417.

Bourbigot (2001) Thermal degradation of poly (p -phenylenebenzobisoxazole) and poly (p -phenylenediamine terephthalamide) fibres. 164:157–164.

Brewis D (2005) Pre-treatment of polyolefins. In: Packham D (ed) *Handbook of adhesion*, Second edi. John Wiley & Sons, Ltd.

Brown JR, Chappell PJC, Mathys Z (1992) Plasma surface modification of advanced organic fibres - Part II Effects on the mechanical, fracture and ballistic properties of extended-chain polyethylene/epoxy composites. *J Mater Sci* 27:3167–3172.

Byung Hee Hong, Sung Chul Bae, Lee CW, et al (2001) Ultrathin single-crystalline silver nanowire arrays formed in an ambient solution phase. *Science (80-)* 294:348–351.

Cao C, Peng J, Liang X, et al (2021) Strong, conductive aramid fiber functionalized by graphene. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 140:106161.

Chabert P (2011) *Physics of radio-frequency plasmas*. Cambridge University Press, New York, USA

- Chan CM, Ko TM, Hiraoka H (1996) Polymer surface modification by plasmas and photons. *Surf Sci Rep* 24:1–54.
- Chen P, Wang J, Wang B, et al (2009) Improvement of interfacial adhesion for plasma-treated aramid fiber-reinforced poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite and fiber surface aging effects. *Surf Interface Anal* 41:38–43.
- Chen S, Zhang L, Sun M, et al (2018) Surface modification of polypropylene nonwoven fabrics by grafting of polydopamine. *Adv Polym Technol* 37:3519–3528.
- Chen X, Yao L, Xue J, et al (2008) Plasma penetration depth and mechanical properties of atmospheric plasma-treated 3D aramid woven composites. *Appl Surf Sci* 255:2864–2868.
- Chen Y, Yin Q, Zhang X, et al (2019) Rational design of multifunctional properties for styrene-butadiene rubber reinforced by modified Kevlar nanofibers. *Compos Part B Eng* 166:196–203.
- Cheng F, Sajedin SM, Kelly SM, et al (2014) UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles. *Carbohydr Polym* 114:246–252.
- Chiavari C, Balbo A, Bernardi E, et al (2015) Organosilane coatings applied on bronze: Influence of UV radiation and thermal cycles on the protectiveness. *Prog Org Coatings* 82:91–100.
- Choi J, Sauer G, Nielsch K, Wehrspohn RB (2003) with Adjustable Diameter and High Aspect Ratio. *Science* 80: 776–779.
- Choo DC, Kim TW (2017) Degradation mechanisms of silver nanowire electrodes under ultraviolet irradiation and heat treatment. *Sci Rep* 7:1–12.
- Cieslak M, Puchowicz D, Schmidt H (2012) Evaluation of the possibility of using surface free energy study to design protective fabrics. *Text Res J* 82:1177–1189.
- Cui HW, Suganuma K, Uchida H (2015) Highly stretchable, electrically conductive textiles fabricated from silver nanowires and cupro fabrics using a simple dipping-drying method. *Nano Res* 8:1604–1614.
- Dadvar S, Tavanai H, Morshed M (2011) UV-protection properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mats embedded with MgO and Al₂O₃ nanoparticles. *J Nanoparticle Res* 13:5163–5169.
- Daoud WA, Xin JH, Tao X (2004) Superhydrophobic silica nanocomposite coating by a low-temperature process. *J Am Ceram Soc* 87:1782–1784.
- De Lange PJ, Akker PG (2012) Adhesion activation of twaron aramid fibers for application in rubber: Plasma Versus chemical treatment. *J Adhes Sci Technol* 26:827–839.
- Deopura BL, Padaki N V. (2015) *Synthetic Textile Fibres: Polyamide, Polyester and Aramid Fibres*. Elsevier Ltd
- Doganay D, Kanicioglu A, Coskun S, et al (2019) Silver-nanowire-modified fabrics for wide-spectrum antimicrobial applications. *J Mater Res* 34:500–509.
- Dong B, Qin D, Shi HL, et al (2014a) Local surface plasmon resonance of single silver nanorice particles in the near-infrared. *Microchim Acta* 181:791–795.

- Dong H, Wu Z, Lu F, et al (2014b) Optics-electrics highways: Plasmonic silver nanowires@TiO₂ core-shell nanocomposites for enhanced dye-sensitized solar cells performance. *Nano Energy* 10:181–191.
- Dreyer DR, Miller DJ, Freeman BD, et al (2013) Perspectives on poly(dopamine). *Chem Sci* 4:3796–3802.
- Edwards HGM, Hakiki S (1989) Raman spectroscopic studies of Nomex and Kevlar fibres under stress. *Br Polym J* 21:505–512.
- Elmaaty T, Mandour B (2018) ZnO and TiO₂ Nanoparticles as Textile Protecting Agents against UV Radiation: A Review. *Asian J Chem Sci* 4:1–14.
- Ertekin M (2017) Fiber technology for fiber-reinforced composites. Woodhead Publishing, Sawston, UK
- Fakin D, Kleinschek KS, Ojstršek A (2015) The role of TiO₂ nanoparticles on the UV protection ability and hydrophilicity of polyamide fabrics. *Acta Phys Pol A* 127:943–946.
- Fu Y, Liu L, Zhang L, Wang W (2014) Highly Conductive one-dimensional nano fibers: silvered electrospun silica nano fibers via Poly(dopamine) functionalization. 6:5105-5112.
- Gao LZ, Bao Y, Cai HH, et al (2020) Multifunctional silk fabric via surface modification of nano-SiO₂. *Text Res J* 90:1616–1627.
- Giesz P, Mackiewicz E, Nejman A, et al (2017) Investigation on functionalization of cotton and viscose fabrics with AgNWs. *Cellulose* 24:409–422.
- Girardi F, Bergamonti L, Isca C, et al (2017) Chemical–physical characterization of ancient paper with functionalized polyamidoamines (PAAs). *Cellulose* 24:1057–1068.
- Gu R, Yu J, Hu C, et al (2012) Surface treatment of para-aramid fiber by argon dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Appl Surf Sci* 258:10168–10174.
- Gu T, Zhu D, Lu S (2020) Surface Functionalization of Silver-Coated Aramid Fiber. *Polym Sci - Ser A* 62:196–204.
- Guo F, Zhang ZZ, Liu WM, et al (2009) Effect of plasma treatment of Kevlar fabric on the tribological behavior of Kevlar fabric/phenolic composites. *Tribol Int* 42:243–249.
- Gurarslan A, Özdemir B, Bayat İH, et al (2019) Silver nanowire coated knitted wool fabrics for wearable electronic applications. *J Eng Fiber Fabr* 14:1-8.
- Haensch C, Hoepfener S, Schubert US (2010) Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions. *Chem Soc Rev* 39:2323–2334.
- Haertel B, von Woedtke T, Weltmann KD, Lindequist U (2014) Non-thermal atmospheric-pressure plasma possible application in wound healing. *Biomol Ther* 22:477–490.
- Haller I (1978) Covalently Attached Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces1. *J Am Chem Soc* 100:8050–8055.
- Hasan KMF, Wang H, Mahmud S, Genyang C (2020) Coloration of aramid fabric via in-situ biosynthesis of silver nanoparticles with enhanced antibacterial effect. *Inorg Chem Commun* 119:108115.

Hasanzadeh M, Far HS, Haji A, Rosace G (2020) Facile Fabrication of Breathable and Superhydrophobic Fabric based on Silica Nanoparticles and Amino - Modified Polydimethylsiloxane. doi:10.20944/preprints202005.0123.v1

Herbert T (2007) Atmospheric-pressure cold plasma processing technology. In: Shishoo R (ed) Plasma technologies for textiles. Woodhead Publishing, Cambridge, UK

Hossain MM, Trinh QH, Nguyen DB, et al (2019) Robust hydrophobic coating on glass surface by an atmospheric-pressure plasma jet for plasma-polymerisation of hexamethyldisiloxane conjugated with (3-aminopropyl) triethoxysilane. *Surf Eng* 35:466–475.

Hsu PC, Liu X, Liu C, et al (2015) Personal thermal management by metallic nanowire-coated textile. *Nano Lett* 15:365–371.

Hwang HJ, Devaraj H, Yang C, et al (2018) Rapid Pulsed Light Sintering of Silver Nanowires on Woven Polyester for personal thermal management with enhanced performance, durability and cost-effectiveness. *Sci Rep* 8:1–13.

Hwang YJ, Qiu Y, Zhang C, et al (2003) Effects of atmospheric pressure helium/air plasma treatment on adhesion and mechanical properties of aramid fibers. *J Adhes Sci Technol* 17:847–860.

Inagaki N, Tasaka S, Kawai H (1992) Surface modification of Kevlar® fiber by a combination of plasma treatment and coupling agent treatment for silicone rubber composite. *J Adhes Sci Technol* 6:279–291.

James SL, Robinson AJ, Arnold JC, Worsley DA (2013) The effects of humidity on photodegradation of poly(vinyl chloride) and polyethylene as measured by the CO₂ evolution rate. *Polym Degrad Stab* 98:508–513.

Jassal M, Ghosh S (2002) Aramid fibres - An overview. *Indian J Fibre Text Res* 27:290–306

Jeevajothi K, Subasri R, Soma Raju KRC (2013) Transparent, non-fluorinated, hydrophobic silica coatings with improved mechanical properties. *Ceram Int* 39:2111–2116.

Jelil RA (2015) A review of low-temperature plasma treatment of textile materials. Springer US

Jena KK, Alhassan SM, Tiwari A, Hihara LH (2018) Functional Nano-Coating Materials by Michael Addition and Ring-opening Polymerization: Reactivity, Molecular Architecture and Refractive index. *Sci Rep* 8:1–10.

Ji JY, Huang ZX, Su Q, Chen Z (2012) Study on O₂ plasma surface modification of aramid fiber III. *Appl Mech Mater* 155–156:936–939.

Jia C, Chen P, Li B, et al (2010) Effects of Twaron fiber surface treatment by air dielectric barrier discharge plasma on the interfacial adhesion in fiber reinforced composites. *Surf Coatings Technol* 204:3668–3675.

Jia C, Chen P, Liu W, et al (2011a) Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Appl Surf Sci* 257:4165–4170.

- Jia C, Chen P, Liu W, et al (2011b) Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. *Appl Surf Sci* 257:4165–4170.
- Jiang J, Zhu L, Zhu L, et al (2013) Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*N*-vinyl pyrrolidone). *ACS Appl Mater Interfaces* 5:12895–12904.
- Jiang ZY, Xie ZX, Zhang SH, et al (2003) Growth of silver nanowires on metal plates by conventional redox displacement. *Chem Phys Lett* 374:645–649. 3
- John MJ, Anandjiwala RD (2009) Surface modification and preparation techniques for textile materials. In: Wei Q (ed) *Surface modification of textiles*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, pp 1–23
- Jones RS, Draheim RR, Roldo M (2018) Silver nanowires: Synthesis, antibacterial activity and biomedical applications. *Appl Sci* 8:673–688.
- Kaikanov M, Amanzhulov B, Demeuova G, et al (2020) Modification of silver nanowire coatings with intense pulsed ion beam for transparent heaters. *Nanomaterials* 10:1–9.
- Kathirvelu S, D'Souza L, Dhurai B (2009) UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian J Fibre Text Res* 34:267–273
- Kelly KL, Coronado E, Zhao LL, Schatz GC (2003) The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J Phys Chem B* 107:668–677.
- Khan MZ, Militky J, Baheti V, et al (2021) Development of durable superhydrophobic and UV protective cotton fabric via TiO₂/trimethoxy(octadecyl)silane nanocomposite coating. *J Text Inst* 112:1639–1650.
- Khanarian G, Joo J, Liu XQ, et al (2013) The optical and electrical properties of silver nanowire mesh films. *J Appl Phys* 114: 024302-024316.
- Kim J-H, Ma J, Jo S, et al (2020) Enhancement of Antibacterial Properties of a Silver Nanowire Film via Electron Beam Irradiation. *ACS Appl Bio Mater* 3:2117–2124.
- Kokta B V., Maldas D, Daneault C, Béland P (1990) Composites of polyvinyl chloride–wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent. *J Vinyl Technol* 12:146–153. <https://doi.org/10.1002/vnl.730120306>
- Kumar A, Shaikh MO, Chuang CH (2021) Silver nanowire synthesis and strategies for fabricating transparent conducting electrodes. *Nanomaterials* 11:1–51.
- Kurth D, Bein T (1992) Quantification of the reactivity of 3-aminopropyl-triethoxysilane monolayers with the quartz-crystal microbalance. *Angew Chem Int Ed Engl* 31:336–338
- Lah NAC, Trigueros S (2019) Synthesis and modelling of the mechanical properties of Ag, Au and Cu nanowires. *Sci Technol Adv Mater* 20:225–261.
- Lee CY, Le Q Van, Kim C, Kim SY (2015) Use of silane-functionalized graphene oxide in organic photovoltaic cells and organic light-emitting diodes. *Phys Chem Chem Phys* 17:9369–9374.
- Lee H, Dellatore SM, Miller WM, Messersmith PB (2007) Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science* 318:426–430.

- Lee H, Scherer NF, Messersmith PB (2006) Single-molecule mechanics of mussel adhesion. *Proc Natl Acad Sci U S A* 103:12999–13003.
- Li L, Li B, Dong J, Zhang J (2016) Roles of silanes and silicones in forming superhydrophobic and superoleophobic materials. *J Mater Chem A* 4:13677–13725.
- Li S, Qian K, Thaiboonrod S, et al (2021) Flexible multilayered aramid nanofiber/silver nanowire films with outstanding thermal durability for electromagnetic interference shielding. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 151:106643.
- Liang Z, Zhou Z, Dong B, Wang S (2020) Fabrication of superhydrophobic and UV-Resistant silk fabrics with laundering durability and chemical stabilities. *Coatings* 10:349–357.
- Liao Y, Cao B, Wang WC, et al (2009) A facile method for preparing highly conductive and reflective surface-silvered polyimide films. *Appl Surf Sci* 255:8207–8212.
- Liao Y, Wang Y, Feng X, et al (2010) Antibacterial surfaces through dopamine functionalization and silver nanoparticle immobilization. *Mater Chem Phys* 121:534–540.
- Liu H, Lee YY, Norsten TB, Chong K (2014) In situ formation of anti-bacterial silver nanoparticles on cotton textiles. *J Ind Text* 44:198–210.
- Liu H, Zhu L, Xue J, et al (2016) A Novel Two-Step Method for Fabricating Silver Plating Cotton Fabrics. *J Nanomater*. <https://doi.org/10.1155/2016/2375836>
- Liu L, Jiang Q, Zhu T, et al (2006) Influence of moisture regain of aramid fibers on effects of atmospheric pressure plasma treatment on improving adhesion with epoxy. *J Appl Polym Sci* 102:242–247.
- Liu X, Zhu J, Jin C, et al (2008) In situ electrical measurements of polytypic silver nanowires. *Nanotechnology* 19: 085711-085717.
- Lok CN, Ho CM, Chen R, et al (2006) Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. *J Proteome Res* 5:916–924.
- Lu X, Rycenga M, Skrabalak SE, et al (2009) Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annu Rev Phys Chem* 60:167–192.
- Luu QN, Doorn JM, Berry MT, et al (2011) Preparation and optical properties of silver nanowires and silver-nanowire thin films. *J Colloid Interface Sci* 356:151–158.
- Makowski T (2020) Hydrophobization of cotton fabric with silanes with different substituents. *Cellulose* 27:1–9. 4
- Maldas D, Kokta B V., Daneault C (1989) Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber–polystyrene composites. *J Appl Polym Sci* 37:751–775.
- Mao H, Feng J, Ma X, et al (2012) One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process. *J Nanoparticle Res* 14:46766–46775.
- Mao Y, Wang W, Yu D (2018) Conductive, antibacterial, and electromagnetic shielding silver-plated cotton fabrics activated by dopamine. *J Appl Polym Sci* 135:1–10.
- Mather RR, Wardman RH (2011) *The Chemistry of Textile Fibres*. The Royal Society of

Chemistry, Cambridge, UK

Meléndrez MF, Medina C, Solis-Pomar F, et al (2015) Quality and high yield synthesis of Ag nanowires by microwave-assisted hydrothermal method. *Nanoscale Res Lett* 10:1–9.

Meroni D, Lo Presti L, Di Liberto G, et al (2017) A close look at the structure of the TiO₂-APTES interface in hybrid nanomaterials and its degradation pathway: An experimental and theoretical study. *J Phys Chem C* 121:430–440.

Mia R, Sultana S (2020) Fabrication and properties of silver nanowires (AgNWs) functionalized fabric. *SN Appl Sci* 2:1–15.

Morent R, De Geyter N, Verschuren J, et al (2008) Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surf Coatings Technol* 202:3427–3449.

Nam S, Lee SM, Kim J, et al (2021) (3-Aminopropyl)Triethoxysilane-Modified Silver Nanowire Network With Strong Adhesion To Coating Substrates for Highly Transparent Electrodes. *Coatings* 11:499–512.

Nateghi MR, Shateri-Khalilabad M (2015) Silver nanowire-functionalized cotton fabric. *Carbohydr Polym* 117:160–168.

Nejman A, Kamińska I, Cieślak M (2019) Influence of corona discharge on the surface and thermal properties of aramid fabrics. *Plasma Process Polym* 16:1–30.

Nejman A, Kamińska I, Jasińska I, et al (2020) Influence of low-pressure RF plasma treatment on aramid yarns properties. *Molecules* 25:11–13.

Owens DK, Wendt RC (1969) Estimation of Estimation of. *J Appl Polym Sci* 13:1741–1747

Peng T, Cai R, Chen C, et al (2012) Surface modification of para-aramid fiber by direct fluorination and its effect on the interface of aramid/epoxy composites. *J Macromol Sci Part B Phys* 51:538–550.

Poncin-Epaillard F, Chevet B, Brosse J -C (1994) Study of an aramid surface reactivity: Modification with a cold plasma or an electron beam followed by a postgrafting reaction. *J Appl Polym Sci* 52:1047–1061.

Qiu WZ, Yang HC, Xu ZK (2018) Dopamine-assisted co-deposition: An emerging and promising strategy for surface modification. *Adv Colloid Interface Sci* 256:111–125.

Radetić M (2013) Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 16:62–76.

Raja SN, Basu S, Limaye AM, et al (2015) Strain-dependent dynamic mechanical properties of Kevlar to failure: Structural correlations and comparisons to other polymers. *Mater Today Commun* 2:e33–e37.

Rashid MM, Simončič B, Tomšič B (2021) Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces. *Surfaces and Interfaces* 22:100890–100922.

Ren Y, Wang C, Qiu Y (2007) Influence of aramid fiber moisture regain during atmospheric plasma treatment on aging of treatment effects on surface wettability and bonding strength to epoxy. *Appl Surf Sci* 253:9283–9289.

- Roe B, Zhang X (2009) Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes. *Text Res J* 79:1115–1122.
- Roenbeck MR, Sandoz-Rosado EJ, Cline J, et al (2017) Probing the internal structures of Kevlar® fibers and their impacts on mechanical performance. *Polymer* 128:200–210.
- Sa R, Yan Y, Wei Z, et al (2014) Surface modification of aramid fibers by bio-inspired poly(dopamine) and epoxy functionalized silane grafting. *ACS Appl Mater Interfaces*
- Sanbhal N, Saitaer X, Peerzada M, et al (2019) One-step surface functionalized hydrophilic polypropylene meshes for hernia repair using bio-inspired polydopamine. *Fibers* 7:6-15.
- Schmidt H, Cieślak M (2008) Concrete with carpet recyclates: Suitability assessment by surface energy evaluation. *Waste Manag* 28:1182–1187.
- Schmidt H, Witkowska B, Kamińska I, et al (2011) Comparison of the rates of polypropylene fibre degradation caused by artificial light and sunlight. *Fibres Text East Eur* 87:53–58
- Schütze A, Jeong JY, Babayan SE, et al (1998) The atmospheric-pressure plasma jet: A review and comparison to other plasma sources. *IEEE Trans Plasma Sci* 26:1685–1694.
- Shebanov SM, Novikov IK, Pavlikov A V., et al (2016) IR and Raman Spectra of Modern Aramid Fibers. *Fibre Chem* 48:158–164.
- Shen T, Liu Y, Zhu Y, et al (2017) Improved adhesion of Ag NPs to the polyethylene terephthalate surface via atmospheric plasma treatment and surface functionalization. *Appl Surf Sci* 411:411–418.
- Sheu GS, Shyu SS (1994) Surface modification of Kevlar 149 fibers by gas plasma treatment. *J Adhes Sci Technol* 8:531–542.
- Shi C, Cheng M, Qu Z, Bao X (2004) Investigation on the catalytic roles of silver species in the selective catalytic reduction of NO_x with methane. *Appl Catal B Environ* 51:171–181.
- Shi F, Xu J, Zhang Z (2019) Study on UV-protection and hydrophobic properties of cotton fabric functionalized by graphene oxide and silane coupling agent. *Pigment Resin Technol* 48:237–242.
- Shin M-R, Son J-T (2018) Role of Hydrophilic APTES-PP Separator in Enhancing the Electrochemical Performance of Ni-Rich Cathode for Li-Ion Battery. *J Nanosci Nanotechnol* 19:1330–1334.
- Shishoo R (2007) *Plasma technologies for textiles*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK
- Souza KG da S, Cotting F, Aoki IV, et al (2020) Study of the wettability and the corrosion protection of the hybrid silane (3-aminopropyl) triethoxysilane (aptes) and (3-glycidioxypropyl) trimethoxysilane (gptms) film on galvanized steel. *Rev Mater* 25:1–18.
- Stepankova M, Šašková J, Grégr J, Wiener J (2008) Using of DSCBD plasma for treatment of Kevlar and Nomex fibers. *Chem List* 102:1515-1518.

- Stryczewska H (2009) Technologie plazmowe w energetyce i inżynierii środowiska, wydawnictwo Politechniki Lubelskiej
- Sun L, Rippon JA, Cookson PG, et al (2008) Nano zinc oxide for UV protection of textiles. *Int J Technol Transf Commer* 7:224-235.
- Sun Y, Gates B, Mayers B, Xia Y (2002) Crystalline silver nanowires by soft solution processing. *Nano Lett* 2:165–168.
- Sun Y, Mayers B, Herricks T, Xia Y (2003) Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano Lett* 3:955-960.
- Tan D, Jiang C, Li Q, et al (2020) Silver nanowire networks with preparations and applications: a review. *J Mater Sci Mater Electron* 31:15669–15696.
- Tang C, Li X, Li Z, et al (2018) Molecular simulation on the thermal stability of meta-aramid insulation paper fiber at transformer operating temperature. *Polymers* 10:1–18.
- Tang C, Sun W, Lu J, Yan W (2014) Role of the anions in the hydrothermally formed silver nanowires and their antibacterial property. *J Colloid Interface Sci* 416:86–94.
- Tang X, Tian M, Qu L, et al (2015) Functionalization of cotton fabric with graphene oxide nanosheet and polyaniline for conductive and UV blocking properties. *Synth Met* 202:82–88.
- Tian M, Hu X, Qu L, et al (2016) Ultraviolet protection cotton fabric achieved via layer-by-layer self-assembly of graphene oxide and chitosan. *Appl Surf Sci* 377:141–148.
- Uğur ŞS, Sarioşık M, Aktaş AH (2011) Nano-Al₂O₃ multilayer film deposition on cotton fabrics by layer-by-layer deposition method. *Mater Res Bull* 46:1202–1206.
- Uğur ŞS, Sarioşık M, Aktaş AH (2011) Nano-TiO₂ based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection. *Fibers Polym* 12:190–196.
- Vidal K, Gómez E, Goitandia AM, et al (2019) The synthesis of a superhydrophobic and thermal stable silica coating via sol-gel process. *Coatings* 9:627-639.
- Villar-Rodil S, Paredes JI, Martinez-Alonso A, Tascón JMD (2001) Atomic force microscopy and infrared spectroscopy studies of the thermal degradation of Nomex aramid fibers. *Chem Mater* 13:4297–4304.
- Wanag A, Sienkiewicz A, Rokicka-Konieczna P, et al (2020) Influence of modification of titanium dioxide by silane coupling agents on the photocatalytic activity and stability. *J Environ Chem Eng* 8:103917-103926.
- Wang CX, Du M, Lv JC, et al (2015) Surface modification of aramid fiber by plasma induced vapor phase graft polymerization of acrylic acid. I. Influence of plasma conditions. *Appl Surf Sci* 349:333–342.
- Wang H, Xie H, Hu Z, et al (2012a) The influence of UV radiation and moisture on the mechanical properties and micro-structure of single Kevlar fibre using optical methods. *Polym Degrad Stab* 97:1755–1761.
- Wang J, Chen P, Li H, et al (2008) Surface characteristic of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers with oxygen plasma treatment. *Surf Interface Anal* 40:1299–1303.

- Wang L, Shi Y, Sa R, et al (2016) Surface modification of aramid fibers by catechol/polyamine codeposition followed by silane grafting for enhanced interfacial adhesion to rubber matrix. *Ind Eng Chem Res* 55:12547–12556.
- Wang W, Cheng W, Tian M, et al (2012b) Preparation of PET/Ag hybrid fibers via a biomimetic surface functionalization method. *Electrochim Acta* 79:37–45.
- Wang W, Li R, Tian M, et al (2013) Surface silverized meta -aramid fibers prepared by bio-inspired poly(dopamine) functionalization. *ACS Appl Mater Interfaces* 5:2062–2069.
- Wang Z, Liu J, Chen X, et al (2005) A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires. *Chem - A Eur J* 11:160–163.
- Weigang J, Xiaohong Z, Shikang W (2005) Wet chemical synthesis of Ag nanowires array at room temperature. *Chem Lett* 34:510–511.
- Włodarski G (1977) Włókna chemiczne. Poradnik inżyniera i technika. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, Polska
- Wu GM (2004) Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites. *Mater Chem Phys* 85:81–87.
- Wu S, Xing J, Zheng C, et al (1997) Plasma modification of aromatic polyamide reverse osmosis composite membrane surface. *J Appl Polym Sci* 64:1923–1926.
- Wu Y, Guo P, Zhao Y, et al (2019) Hydrophobic, transparent waterborne polyurethane-polydimethylsiloxane composites prepared from aqueous sol-gel process and applied in corrosion protection. *Prog Org Coatings* 127:231–238.
- Xi M, Li YL, Shang S yong, et al (2008) Surface modification of aramid fiber by air DBD plasma at atmospheric pressure with continuous on-line processing. *Surf Coatings Technol* 202:6029–6033.
- Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, et al (2010) Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 41:806–819.
- Xu X (2001) Dielectric barrier discharge - Properties and applications. *Thin Solid Films* 390:237–242.
- Xue HT, Fang ZN, Yang Y, et al (2006) Contact angle determined by spontaneous dynamic capillary rises with hydrostatic effects: Experiment and theory. *Chem Phys Lett* 432:326–330.
- Yang H, Zhu S, Pan N (2004) Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J Appl Polym Sci* 92:3201–3210.
- Yao S, Yang J, Poblete FR, et al (2019) Multifunctional Electronic Textiles Using Silver Nanowire Composites. *ACS Appl Mater Interfaces* 11:31028–31037.
- Yu F, Chen S, Chen Y, et al (2010a) Experimental and theoretical analysis of polymerization reaction process on the polydopamine membranes and its corrosion protection properties for 304 Stainless Steel. *J Mol Struct* 982:152–161.

Yu YH, Ma CCM, Teng CC, et al (2013) Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with silver nanowires and nanoparticles. *J Taiwan Inst Chem Eng* 44:654–659.

Yu YH, Ma CCM, Yuen SM, et al (2010b) Morphology, electrical, and rheological properties of silane-modified silver nanowire/polymer composites. *Macromol Mater Eng* 295:1017–1024.

Yuan J, Zhang Z, Yang M, et al (2017) Surface modification of hybrid-fabric composites with amino silane and polydopamine for enhanced mechanical and tribological behaviors. *Tribol Int* 107:10–17.

Zeng L, Liu X, Chen X, Soutis C (2019) Surface modification of fibres with graphene oxide for interface improvement in composites. *ECCM 2018 - 18th Eur Conf Compos Mater* 843–852

Zeng X, Xu G, Gao Y, An Y (2011) Surface wettability of (3-Aminopropyl)triethoxysilane self-assembled Monolayers. *J Phys Chem B* 115:450–454.

Żenkiewicz M (2008) Wyładowania koronowe w powietrzu jako metoda modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów polimerowych. *Polimery* 53:1–13

Zhang H, Liang G, Gu A, Yuan L (2014) Facile preparation of hyperbranched polysiloxane-grafted aramid fibers with simultaneously improved UV resistance, surface activity, and thermal and mechanical properties. *Ind Eng Chem Res* 53:2684–2696.

Zhang J, Zhang R, Zhao LH, Sun SQ (2012a) Synthesis of water-soluble γ -aminopropyl triethoxysilane-capped ZnO:MgO nanocrystals with biocompatibility. *CrystEngComm* 14:613–619.

Zhang P, Wyman I, Hu J, et al (2017a) Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* 223:1–23.

Zhang XY, Zhang T, Zhu SQ, et al (2012b) Fabrication and spectroscopic investigation of branched silver nanowires and nanomeshworks. *Nanoscale Res Lett* 7:1–7.

Zhang Y, Shen Q, Li X, et al (2020) Facile synthesis of ternary flexible silica aerogels with coarsened skeleton for oil-water separation. *RSC Adv* 10:42297–42304.

Zhang Y, Yu L, Ke S, et al (2011) TiO₂/SiO₂ hybrid nanomaterials: Synthesis and variable UV-blocking properties. *J Sol-Gel Sci Technol* 58:326–329.

Zhang Z, Wu Y, Wang Z, et al (2017b) Electrospinning of Ag Nanowires/polyvinyl alcohol hybrid nanofibers for their antibacterial properties. *Mater Sci Eng C* 78:706–714.

Zhao WB, Zhu JJ, Chen HY (2003) Photochemical synthesis of Au and Ag nanowires on a porous aluminum oxide template. *J Cryst Growth* 258:176–180.

Zheng H Da, Zhang J, Du B, et al (2014) Surface treatment of PMIA fibers with sub-atmospheric pressure dielectric barrier glow discharge plasma. *Adv Mater Res* 1048:72–76.

Zhenhua S, Yanfen Z, Wenyue L, et al (2019) Preparation of Silver-Plated Para-Aramid Fiber by Employing Low-temperature Oxygen Plasma treatment and Dopamine Functionalization. *Coatings* 9:559–576

Zhou Y, Jiang L, Guo Y, et al (2019) Rapid fabrication of silver nanoparticle/polydopamine functionalized polyester fibers. *Text Res J* 89:3968–3978.

Zhu JJ, Qiu QF, Wang H, et al (2002) Synthesis of silver nanowires by a sonoelectrochemical method. *Inorg Chem Commun* 5:242–244.

Źródła internetowe

[1] <https://textileinsight.blogspot.com/2014/08/history-of-aramid-polymers.html> (dostęp w dniu 21.01.2022)

[2] <https://www.gpcsilicones.com/productssilanesmethyl-alkoxy-silanes/gp-49> (dostęp w dniu 21.01.2022)

[3] <https://textilevaluechain.in/in-depth-analysis/articles/textile-articles/plasma-treatment-technology-in-textile-dyeing-and-finishing/> (dostęp w dniu 25.01.2022)

[4] <http://abstudio.waw.pl/oferta/plazma/> (dostęp w dniu 25.01.2022)

[5] <https://www.thierry-corp.com/low-pressure-plasma-systems?hsLang=en> (dostęp w dniu 25.01.2022)

OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE

h-index: 7 (Scopus)

Publikacje naukowe

1. **Nejman A.**, Baranowska-Korczyc A., Ranoszek-Soliwoda K., Jasińska I., Celichowski G., Cieślak M., Silver nanowires and silanes in hybrid functionalization of aramid fabrics, *Molecules*, 2022, 27, 1952, IF=4.412, MNiSW=140 pkt., cyt.=0.
2. Puchowicz D., **Nejman A.**, Kamińska I., Cieślak M., Effect of Reactive Dyeing on Fabrics Modification with Silver Nanowires (AgNWs), *ACS Omega*, 2021, IF=3.512, MNiSW=70 pkt., cyt.=1.
3. Kowalski M., **Nejman A.**, Kamińska I., Cieślak M., Salerno-Kochan R., A new approach to the assessment of changes in air permeability, waterproofness, surface, and thermal properties of polyamide 6.6 fabric with polyurethane coating after washing, *Textile Research Journal*, 2021, IF=1.820, MNiSW=100 pkt., cyt.=0.
4. Baranowska-Korczyc A., Mackiewicz E., Ranoszek-Soliwoda K., **Nejman A.**, Trasobares S., Grobelny J., Cieślak M., Celichowski G., A SnO₂ shell for high environmental stability of Ag nanowires applied for thermal management, *RSC Advances*, 2021, 11, 4174-4185, IF=3.361, MNiSW=100 pkt., cyt.=5.
5. **Nejman A.**, Kamińska I., Jasińska I., Celichowski G., Cieślak M., Influence of low-pressure RF plasma treatment on aramid yarns properties, *Molecules*, 2020, 25, 3476-3499, IF=4.412, MNiSW=140 pkt., cyt.=4.
6. Krzemińska S., Cieślak M., Kamińska I., **Nejman A.**, Application of silica aerogel in composites protecting against thermal radiation, *Autex Research Journal*, 2020, 20, 274-287, IF=1.375, MNiSW=140 pkt., cyt.=4.
7. **Nejman A.**, Gromadzińska E., Kamińska I., Cieślak M., Assessment of thermal performance of textile materials modified with PCM microcapsules using combination of DSC and infrared thermography methods, *Molecules*, 2020, 25, 122-134, IF=4.412, MNiSW=140 pkt., cyt.=9.
8. **Nejman A.**, Kamińska I., Jasińska I., Celichowski G., Cieślak M., Influence of low-pressure RF plasma treatment on aramid yarns properties, *Molecules*, 2020, 25, 3476-3499, IF=4.412, MNiSW=140 pkt., cyt.=4.
9. **Nejman A.**, Kamińska I., Cieślak M., Influence of corona discharge on surface and thermal properties of aramid fabrics, *Plasma Processes and Polymers*, 2019, IF=3.872, MNiSW=70 pkt., cyt.=5.
10. Karaszewska A., Kamińska I., **Nejman A.**, Gajdzicki B., Fortuniak W., Chojnowski J., Słomkowski S., Sowiński P., Thermal-regulation of nonwoven fabrics by microcapsules of n-eicosane coated with a polysiloxane elastomer, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 226, 204-213, IF=4.094, MNiSW=70 pkt., cyt.=11.

11. **Nejman A.**, Cieślak M., The impact of the heating/cooling rate on the thermoregulating properties of textile materials modified with PCM microcapsules, *Applied Thermal Engineering*, 2017, 127, 212-223, IF=5.295, MNiSW=140 pkt., cyt.=44.
12. Giesz P., Mackiewicz E., **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Investigation on functionalization of cotton and viscose fabrics with AgNWs, *Cellulose*, 2017, 24, 409-422, IF=5.044, MNiSW=100 pkt., cyt.=25.
13. Cieślak M., **Nejman A.**, Recykling odzieży specjalnej, *Logistyka Odzysku*, 2016, 21,13-17, IF=5.044, MNiSW=5 pkt.
14. Cieślak M., Celichowski G., Giesz P., **Nejman A.**, Puchowicz D., Grobelny J., Formation of nanostructured TiO₂-anatase films on the basalt fiber surface, *Surface & Coating Technology*, 2015, 276, 686-695, IF=4.158, MNiSW=100 pkt., cyt.=11.
15. **Nejman A.**, Kamińska I, Giesz P., Cieślak M., Thermal stability of polyester fabric with polyacrylic coatings, *Fibers and Textiles in Eastern Europe*, 2015, 112, 73-82, IF=1.045, MNiSW=70 pkt., cyt.=6.
16. **Nejman A.**, Cieślak M., Gajdzicki B., Goetzendorf-Grabowska B., Karaszewska A., Methods of PCM microcapsules application and the thermal properties of modified knitted fabric, *Thermochimica Acta*, 2014, 589, 158–163, IF=3.115, MNiSW=100 pkt., cyt.=63.
17. **Nejman A.**, Goetzendorf-Grabowska B., Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules, *Thermochimica Acta*, 2013, 569, 144-150, IF=3.115, MNiSW=100 pkt., cyt.=23.
18. Cieślak M., Wróbel S., **Nejman A.**, Kiwała M., Kamińska I., Wielofunkcyjne materiały włókiennicze. [W]: Materiały w branży skórzaney: bezpieczeństwo i ochrona środowiska, Sadowski T., Olszewski P. (red.), Kraków: Wydawnictwo Instytutu Przemysłu Skórzanego, 2014, 106-118, ISBN 978-83-932150-2-7
19. **Nejman A.**, Cieślak M., Goetzendorf-Grabowska B., Kamińska I., Gajdzicki B., Zależność wielkości efektu cieplnego modyfikowanej tkaniny PET od grubości powłoki zawierającej mikrokapsuły PCM, [W]: Nanocząstki i nanomateriały, Gromadzińska J., Wąsowicz W. (red.), Wydawca: Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Toksykologicznego, Łódź, 2013, 85-100, ISBN: 978-83-935183-1-9
20. **Nejman A.**, Goetzendorf-Grabowska B., Badanie właściwości termoregulacyjnych materiału włókienniczego modyfikowanego mieszkanką mikrokapsuł PCM, [W]: Nanocząstki i nanomateriały, Gromadzińska J., Wąsowicz W. (red.), Wydawca: Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Toksykologicznego, Łódź, 2013, 101-110, ISBN: 978-83-935183-1-9
21. Cieślak M., **Nejman A.**, Assessment of thermal properties of polypropylene fibers modified with nanotitanium dioxide, *HI TEMP 2012 Conference Proceedings*, 2013, 497-502, ISSN: 2194-0762

Udział w projektach badawczych

1. Udział w projekcie „Struktury włókniste z hybrydową powłoką metaliczno-ceramiczną” Numer projektu: 2018/29/B/ST8/02016
2. Opracowanie funkcjonalnych bioaktywnych ochron tekstylnych do zabezpieczenia medycznego sił zbrojnych RP jako elementu przeciwdziałania zakażeniom SARS-COV-2; Numer projektu: DOB-SZAFIR/02/B/004/02/2021
3. Udział w projekcie „Materiały do prefabrykacji przegród budowlanych, aglomerowane z surowców wtórnych w tym z drewna rozbiórkowego, odpadów przemysłu tekstylnego i przemysłu skórzanego” Numer projektu: 1/Ł-ITD/CŁ/2021
4. Udział w projekcie „Hybridgeowall – Funkcjonalne kompozyty hybrydowe o projektowanych właściwościach” Numer projektu: POIR.04.01.04-00-0034/18 9
5. Udział w projekcie „Wpływ hybrydowych struktur węglowych na proces regeneracji tkanki chrzęstnej/kostnej” Numer projektu: UMO-2018/31/B/ST8/02418
6. Udział w projekcie „Innowacyjne materiały hybrydowe użyteczne w wytwarzaniu opatrunków do leczenia stopy cukrzycowej” Numer projektu: UMO-2018/31/B/ST8/02760
7. Udział w projekcie „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze - NANOMITEX”, Numer projektu POIG.01.03.01-00-004/08

Zadania badawcze w ramach działalności statutowej Sieci Badawczej Łukasiewicz-Institut Włókiennictwa, Ł-IW (od 01.04.2022 Sieć Badawcza Łukasiewicz- Łódzki Institut Technologiczny, Ł-ŁIT):

Kierowanie zadaniami badawczymi w ramach działalności statutowej Ł-IW:

1. Zadanie badawcze BZT 0166, 2020/2021 - Badanie wpływu powłok krzemionkowych na właściwości funkcjonalne materiałów aramidowych. Wyniki badań opublikowano jako: **Nejman A.**, Baranowska-Korczyc A., Ranoszek-Soliwoda K., Jasińska I., Celichowski G., Cieślak M., Silver nanowires and silanes in hybrid functionalization of aramid fabrics, *Molecules*, 2022, 27, 1952, DOI: 10.3390/molecules27061952

oraz zaprezentowano na konferencjach:

- XIII Ogólnokrajowej Konferencji Naukowej MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (wiosna 2021) (22.03.2021, Poznań, konferencja on-line):
 - ✓ **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Multifunctional meta-aramid fabric modified with silver nanowires and silanes- *referat*
 - ✓ **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Functionalization of para-aramid fabric with AgNWs and silane coatings- *poster*
- Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference 2021 (9-10.11.2021, Stuttgart, Niemcy, konferencja on-line):
 - ✓ **Nejman A.**, Baranowska-Korczyc A., Celichowski G., Cieślak M., Conductive, antibacterial and UV-resistant aramid textile material functionalized with silver nanowires and silanes- *referat*

2. Zadanie badawcze BZT 0162, 2019/2020 - Funkcjonalizacja włókienniczych materiałów aramidowych nanodrutami srebra

3. Zadanie badawcze służące rozwojowi młodych naukowców BZT 0160, 2018/2019 - udział w konferencji International Conference on Materials Research and Nanotechnology w dniach 10-12 czerwca 2019 w Rzymie, Włochy, referat pt. The assessment of nicotine degradation on cotton fabric modified with $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, using thermal analysis, **Nejman A.**, Giesz P., Cieślak M.

4. Zadanie badawcze BZT 0150, 2016 - Wpływ szybkości grzania/chłodzenia na właściwości termoregulacyjne materiałów włókienniczych modyfikowanych mikrokapsułami PCM. Wyniki opublikowano jako: **Nejman A.**, Cieślak M., The impact of the heating/cooling rate on the thermoregulating properties of textile materials modified with PCM microcapsules, Applied Thermal Engineering, 127, 212-223, IF=3.4, MNiSW=40 pkt.

5. Zadanie badawcze służące rozwojowi młodych naukowców BZT 0151, 2016 - udział w konferencji 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application – NANOCON 2016 w dniach 19-21.10.2016 w Brnie, Czechy, poster pt. The assessment of thermal properties for textile materials modified with nano-Ag and TiO_2 , **Nejman A.**, Giesz P., Cieślak M.

6. Zadanie badawcze BZT 0135, 2014 - Wpływ wyładowań koronowych na właściwości trudnopalnych materiałów włókienniczych. Wyniki opublikowano jako: **Nejman A.**, Kamińska I., Cieślak M., Influence of corona discharge on surface and thermal properties of aramid fabrics, Plasma Processes and Polymers, 2019, DOI: 10.1002/ppap.201800194, IF=3.2, MNiSW=40 pkt.

7. Zadanie badawcze BZT 0132, 2013 - Ocena właściwości termicznych materiałów włókienniczych modyfikowanych za pomocą powłok polimerowych. Wyniki opublikowano jako: **Nejman A.**, Kamińska I., Giesz P., Cieślak M., Thermal stability of polyester fabric with polyacrylic coatings, Fibers and Textiles in Eastern Europe, 2015, 112, 73-82, IF=0.67, MNiSW=25 pkt., cyt.=1.

Udział w zadaniach badawczych w ramach działalności statutowej Ł-IW (od 01.04.2022 Ł-ŁIT):

1. Zadanie badawcze BZT 0170, 2021-2022- Projektowanie, otrzymywanie i badanie właściwości elektroprzędzonych nano i mikrostruktur włókienniczych z jedwabiu jako potencjalnych systemów dostarczania leków

2. Zadanie badawcze BZT 0169, 2021-2022- Zaprojektowanie oraz skonstruowanie stanowiska badawczego do elektrorozpylania/elektroprzędzenia w celu wytwarzania i funkcjonalizacji struktur włókienniczych

3. Zadanie badawcze BZT 0167, 2020-2021- Funkcjonalne materiały włókiennicze z zastosowaniem dwutlenku wanadu
4. Zadanie badawcze BZT 01 64, Funkcjonalne luminescencyjne materiały włókiennicze
5. Zadanie badawcze BZT 0163, 2019– Technika wzmocnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana w analizie powierzchni włókienniczych modyfikowanych nanocząstkami metali szlachetnych
6. Zadanie badawcze BZT 0154, 2017-2018- Funkcjonalizacja powierzchniowa materiałów włókienniczych za pomocą heterogenicznych powłok nanokompozytowych
7. Zadanie badawcze BZT 0148, 2017-2018- Badania nad materiałami włókienniczymi do ochrony roślin przed ślimakami inwazyjnymi
8. Zadanie badawcze BZT 0147, 2016– Badanie powłok polimerowych modyfikowanych nanorurkami węglowymi
9. Zadanie badawcze BZT 0129, 2013– Zaawansowane techniki spektroskopowe do analizy powierzchniowej włókien modyfikowanych
10. Zadanie badawcze BZC 0143, 2013– Badania nad wytwarzaniem techniką *melt-blown* włóknin z polihydroksyalkanianów oraz włóknin kompozytowych z polihydroksyalkanianów i innych polimerów
11. Zadanie badawcze BZC 0151, 2013– Otrzymywanie materiałów włókienniczych pokrytych powłokami antybakteryjnymi z wykorzystaniem metody magnetronowej

Wystąpienia konferencyjne

Udział w 23 konferencjach krajowych i międzynarodowych, na których zaprezentowano wystąpienia ustne i posterowe.

Referaty:

1. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Hydrophobic and conductive cotton fabric with silver nanowires and silanes, Autex 2022- 21st World Textile Conference, 7-10.06.2022, Łódź, Polska (konferencja on-line)
2. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Conductive cotton fibrous structure with Ag nanowires, IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 19-20.05.2022, Łódź, Polska
3. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Management of thermal properties by modification of aramid fabrics with silver nanowires, TEXCHEM RegioTEX, 4-5.11.2021, Hradci Kralove, Czechy (konferencja on-line)
4. **Nejman A.**, Baranowska-Korczyk A., Celichowski G., Cieślak M., Conductive, antibacterial and UV resistant aramid textile materials functionalized with silver nanowires and silanes, Aachen-Dresden-Denkendorf Textile Conference 2021, 9-10.11.2021, Stuttgart, Niemcy (konferencja on-line)

5. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Cotton fabric and silver nanowires for electronic textiles, MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (jesień 2021), 26.11.2021, Poznań, Polska (konferencja on-line)
6. **Nejman A.**, Baranowska-Korczyc A., Izabela Jasińska, Paweł Swaczyna, Celichowski G., Cieślak M., Multifunctional cotton fabric modified with silver nanowires, 18th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN21), 06-09.07.2021, Thessaloniki, Grecja (konferencja on-line)
7. **Nejman A.**, Baranowska-Korczyc A., Celichowski G., Cieślak M., Para-aramid fabric functionalized with AgNWs@SnO₂, 7 th Young Researchers' Innovative Ideas: Science - Start-Ups – Industry, 28.05.2021, Wrocław, Polska (konferencja on-line)
8. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Multifunctional meta-aramid fabric modified with silver nanowires and silanes, XIII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (wiosna 2021), 22.03.2021, Poznań, Polska (konferencja on-line)
9. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., The influence on functional properties of para-aramid fibrous structure modified with polydopamine and silver nanowires, XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (jesień 2020), 16.11.2020, Poznań, Polska (konferencja on-line)
10. **Nejman A.**, Puchowicz D., Kamińska I., Celichowski G., Cieślak M., Structuring and functionalization of the para-aramid fabric for textronic purposes, 1st International Conference on Precisely Structured Polymer Materials, 27-30.10.2019 Łódź, Polska
11. Celichowski G., Mackiewicz E., Cieślak M., Giesz P., **Nejman A.**, Grobelny J., Nanodruty srebra jako modyfikatory materiałów włóknistych, IX Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 1-3 lipca 2019, Wrocław, Polska
12. **Nejman A.**, Kamińska I., Celichowski G., Cieślak M., Wpływ modyfikacji nanodrutami srebra na właściwości materiałów aramidowych, III Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat 2019, 13-14.06.2019, Łódź, Polska
13. **Nejman A.**, Kamińska I., Celichowski G., Cieślak M., Assessment of silver nanowires modification impact on aramid fabrics properties, Global Chemistry Congress GCC 2019, 10-12.06.2019, Rzym, Włochy
14. **Nejman A.**, Giesz P., Cieślak M., The assessment of nicotine degradation on cotton fabric modification with TiO₂-Ag, using thermal analysis, International Conference on Materials Research and Nanotechnology, 10-12.06.2019, Rzym, Włochy
15. Giesz P., **Nejman A.**, Puchowicz D., Celichowski G., Cieślak M., Nanostructured titania coatings on the fiber surface, The 90th Textile Institute World Conference, Textiles: Inseparable from the human environment, 25-28.04.2016, Poznań, Polska

16. **Nejman A.**, Goetzendorf-Grabowska B., Królikowska H., Cieślak M., Struktury włókiennicze modyfikowane mikrokapsułami PCM do zastosowań technicznych, Konferencja Technicznych i Specjalnych Wyrobów Włókienniczych InnovaTex 2014, 16 – 17.10.2014, Łódź, Polska

17. **Nejman A.**, prezentacja bloków tematycznych na konferencji podsumowującej projekt „Funkcjonalne nano- i mikromateriały włókiennicze - NANOMITEX” POIG.01.03.01-00-004/08, 25.04.2014, Łódź, Polska

18. Cieślak M., Schmidt H., **Nejman A.**, Assessment the impact of photocatalytic nanomodification on thermal properties of polypropylene fibers, BioTech 2012 Conference, 28-30.09.2012, Sopot, Polska

19. **Czubala A.**, Goetzendorf-Grabowska B., Badania bilansu cieplnego struktury włókienniczej modyfikowanej mikrokapsułkami PCM, Warsztaty Naukowe - „Nowe trendy w toksykologii - nanocząstki i nanomateriały”, 28-30.05.2012, Łódź, Polska

Postery:

1. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Multifunctional aramid fibrous structures modified with silver nanowires, VIII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 24.09.2021, Łódź, Polska

2. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Functionalization of para-aramid fabric with AgNWs and silane coatings, XIII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (wiosna 2021), 22.03.2021, Poznań, Polska (konferencja on-line)

3. **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Modification of meta-aramid fabric surface with polydopamine and silver nanowires, XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa MŁODZI NAUKOWCY W POLSCE – BADANIA I ROZWÓJ (jesień 2020), 16.11.2020, Poznań, Polska (konferencja on-line)

4. **Nejman A.**, Kamińska I., Celichowski G., Cieślak M., Modyfikacja włókienniczych materiałów aramidowych nanodrutami srebra, III Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii NanoMat 2019, 13-14.06.2019, Łódź, Polska

5. **Nejman A.**, Kamińska I., Puchowicz D., Celichowski G., Cieślak M., Wpływ plazmy na strukturę i właściwości włókien aramidowych, VII Sympozjum Doktorantów Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, 9-10.05.2019, Łódź, Polska

6. **Nejman A.**, Giesz P., Cieślak M., The assessment of thermal properties for textile materials modified with nano-Ag and TiO₂, 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application – NANOCON 2016, 19-21.10.2016, Brno, Czechy

7. Giesz P., Cieślak M., Mackiewicz E., Celichowski G., **Nejman A.**, Puchowicz D., Multifunctional cotton fabric modified with AgNWs and TiO₂, 8th International Conference on Nanomaterials - Research & Application – NANOCON 2016, 19-21.10.2016, Brno, Czechy

8. Giesz P., Cieślak M., Celichowski G., Mackiewicz E., Wróbel S., Puchowicz D., **Nejman A.**, Funkcjonalizacja powierzchniowa do zastosowań tekstronicznych, IV Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 12-13.05.2016, Łódź, Polska
9. Cieślak M., Puchowicz D., Lao M., Witczak E., Kaminska I., **Nejman A.**, Good old aramid in a new role, The 90th Textile Institute World Conference, Textiles: Inseparable from the human environment, 25-28.04.2016, Poznań, Polska
10. Cieślak M., Goetzendorf-Grabowska B., Karaszewska A., Kamińska I., **Nejman A.**, Giesz P., Biodegradable microspheres for bioactive modification of textile structures, The 90th Textile Institute World Conference, Textiles: Inseparable from the human environment, 25-28.04.2016, Poznań, Polska
11. Giesz P., Cieślak M., Celichowski G., **Nejman A.**, Puchowicz D., Otrzymywanie nanopowłok TiO₂ na powierzchni włókien bazaltowych, II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 7-8.05.2014, Łódź
12. **Nejman A.**, **Cieślak M.**, Thermal properties of nanotitania - modified polypropylene fibers, Trends in Nanotechnology – TNT 2013, 9-13.09.2013, Sevilla, Hiszpania
13. **Nejman A.**, Cieślak M., Karaszewska A., Gajdzicki B., Goetzendorf-Grabowska B., The impact of PCM microcapsules incorporation methods on thermal properties of modified knitted fabric, 13th World Textile Conference AUTEX, 21-24.05.2013, Drezno, Niemcy
14. Cieślak M., **Nejman A.**, Application of DSC method to identify the components of textile waste, 13th World Textile Conference AUTEX, 21-24.05.2013, Drezno, Niemcy
15. Cieślak M., **Nejman A.**, DSC and TGA techniques application for assessment of thermal properties of high-performance textile materials, 13th World Textile Conference AUTEX, 21-24.05.2013, Drezno, Niemcy
16. Cieślak M., **Nejman A.**, Assessment of thermal properties of polypropylene fibers modified with nanotitanium dioxide, HI TEMP 2012 Conference, 11-13.09.2012, Monachium, Niemcy
17. **Czubala A.**, Cieślak M., Goetzendorf-Grabowska B., Kamińska I., Gajdzicki B., Wpływ grubości warstwy powlekającej na efekt cieplny w tkaninie modyfikowanej mikrokapsułami PCM, Warsztaty Naukowe - „Nowe trendy w toksykologii - nanocząstki i nanomateriały”, 28-30.05.2012, Łódź, Polska

Nagrody

Nagroda za najlepszy poster zaprezentowany na VIII Łódzkim Sympozjum Doktorantów Chemii, 24.09.2021, Łódź, Polska - **Nejman A.**, Celichowski G., Cieślak M., Multifunctional aramid fibrous structures modified with silver nanowires