

Depuneri de particule amorfe de dioxid de titan pe materiale textile

L. Frunza, I. Zgura, M. Enculescu, C. Florica,
V.F. Cotorobai, C.P. Ganea, L. Diamandescu, S. Frunza

Institutul National de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor
Magurele

Cuprins si bibliografie

Introducere

- Experimental
- probe
 - functionalizare
 - caracterizare (clasica)
 - proprietati de udare
 - hidrofilicitate indusa
 - proprietati fotocatalitice

- Rezultate
- depunere amorfa
 - interactiune particula-suport textil
 - verificarea aderenței
 - proprietati de udare
 - hidrofilicitate indusa
 - proprietati fotocatalitice

Concluzii

1. I. Zgura, S. Frunza, L. Frunza, M. Enculescu, C. Florica, C.P. Ganea, C.C. Negrila, L. Diamandescu, *Titanium dioxide layer deposited at low temperature upon polyester fabrics*, J. Optoelectron. Adv. Mater., in evaluare 2014.

2. I. Zgura, S. Frunza, L. Frunza, M. Enculescu, C. Florica, V.F. Cotorobai, C.P. Ganea, *Polyester fabrics covered with amorphous titanium dioxide layers: combining wettability measurements and photoinduced hydrophylicity to asses their surface properties*, Rom. Rep. Phys. accepted 2015.

3. I. Zgura, S. Frunza, M. Enculescu, C. Florica, F. Cotorobai, *Deposition of Titanium Dioxide Layers upon Polyester Textile Materials: Checking the Adherence by Ultra-Sonication*, Rom. J. Phys., in press 2015.

Introducere

TiO₂ atat in volum cat si ca strat subtire, depus pe diferite materiale este folosit pentru proprietatile de:

- blocare a radiatiilor UV
- antibacteriene
- fotocatalitice

Acoperirea fibrelor cu TiO₂ se face prin metode diferite:

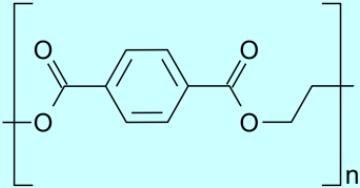
- sputtering
- ion beam evaporation
- plasma enhanced chemical vapor deposition
- sol-gel
- (dip-)pad-dry-cure
- impregnarea TiO₂ intr-o rasina si depunerea pe tesaturi etc

Fibrele din poliester (PES) au o rezistenta termica scazute → metodele de acoperire folosesc o temperatura mai mica decat pentru fibrele naturale

Scopul lucrarii este de a testa si caracteriza depunerea de TiO₂ pe suprafata tesaturilor din fibre PES

Experimental 1

Probe

Sample label	Textile 2D-element/ thread *	Nature/formula of the fibers	Thickness [mm]	Density [g/cm ³]	Color
PES2	Knitted/ interlock/Nm 70/1	Polyester/	0.82	0.25	White
PES3	Knitted/ interlock/Nm 50/1		0.89	0.26	White
PES28	Fabric warp Nm 70/2/ weft Nm 70/2		0.46	0.47	White
PES30	Fabric warp Nm 70/2/ weft Nm 40/2		0.52	0.41	White
PLA	Non-woven	Poly(lactic acid) /	0.64	0.31	White

Functionalizare

#**Sputtering (SP)** cu o instalatie Sputter-Coater (Tectra GmbH) cu tinta TiO₂ (99.9% oxid, K.J. Lesker), timp de 6 h. Presiune:

- 4x10² Pa
- 8.6x10² Pa (cele mai multe probe)
- 4x10³ Pa

#**Sol-gel (SG)** prin introducerea tesaturilor intr-un sol de TiO₂ cu o viteza de 10 mm/min. Precursor : tetraisopropoxide (TIP) (Sigma Aldrich) in alcool eticlic + ac. Acetic + HCl

#Testarea **aderentei** cu ultrasunete

Experimental 2

Caracterizare

- X-ray diffraction (**XRD**) cu echipament D8 Advance (Bruker-AXS); radiatie $\text{CuK}\alpha$
- X-ray photoelectron spectroscopy (**XPS**) cu spectrofotometru de electroni SPECS, analizor Phoibos 150, sursa XR-50M cu anod monocromatic de Al. Compensator de sarcina: FG15/40. Program: Spectral Data Processor 2.3
- Scanning Electron Microscopy (**SEM**) pcu un instrument Zeiss Evo 50 XVP
- Analiza termogravimetrica (**TG**) cu aparat Diamond TG-DTA (Perkin Elmer) pana la 1050 K, cu viteza 10 Kmin-1.
- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (**FTIR**) in modul ATR cu un aparat Spectrum BX II (Perkin Elmer)
- Optical microscopy (**OM**)

Proprietati de udare

Masurarea unghiului de contact
Drop Shape Analysis System DSA100
Test liquid: water

Hidrofilicitate indusa

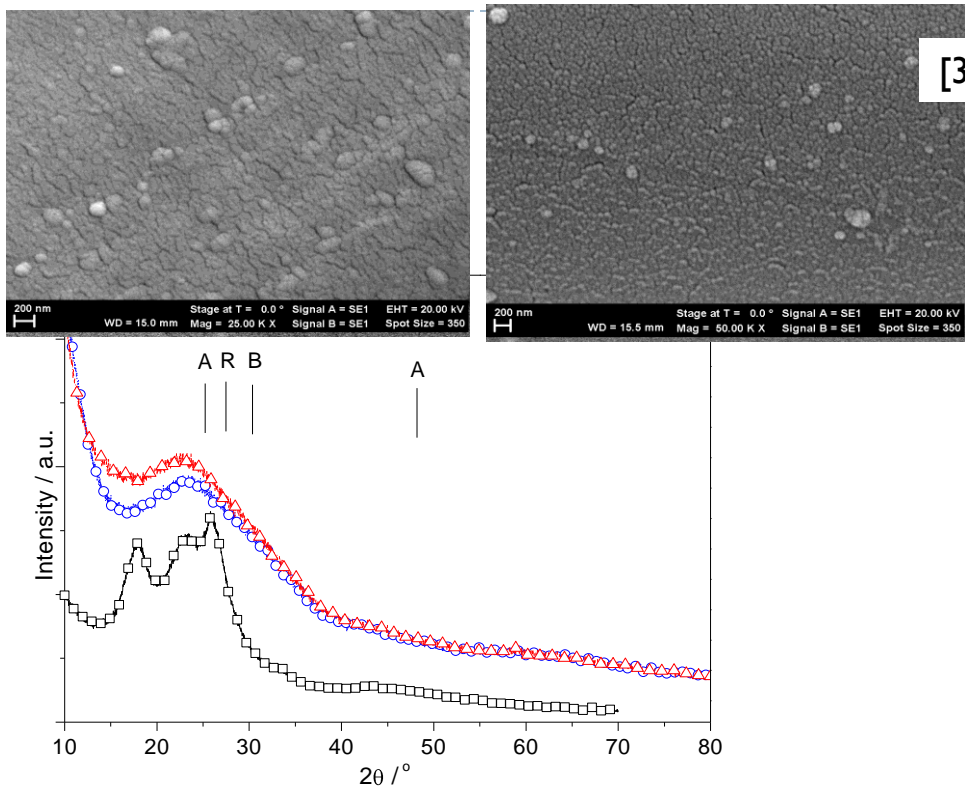
Iluminare/intuneric

Simulator solar AM 1.5G (Lot Oriel) cu iesire colimata; 210 min
Lampa LS150-Xe free ozone (Lot Oriel)
Cutie neagra

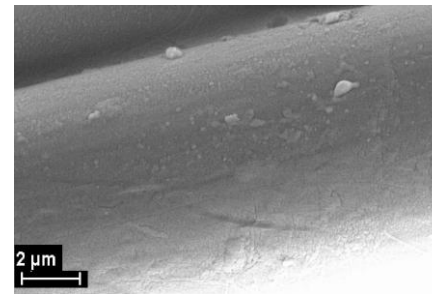
Proprietati fotocatalitice

Photocatalysis Evaluation Checker model PCC2 (ULVAC RIKO Inc.)
Albastru de metilen (**MB**) colorant care se degradeaza: intensitatea luminii pulsate la 610 nm, reflectate de suprafata acoperita cu MB timp de 60 min.

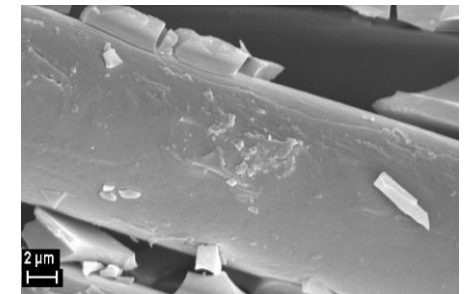
Rezultate: particulele TiO₂ sunt amorfe



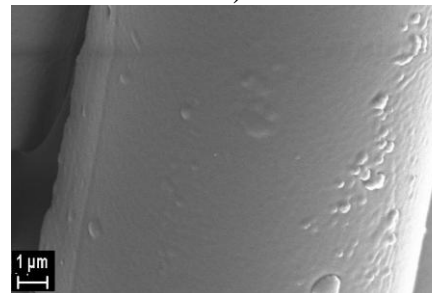
[3]



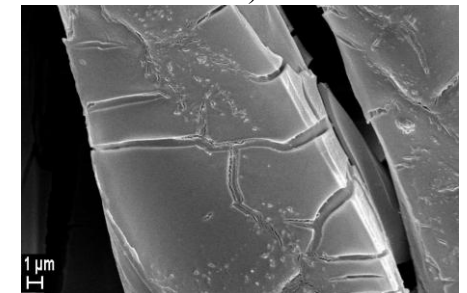
a)



a')



b)

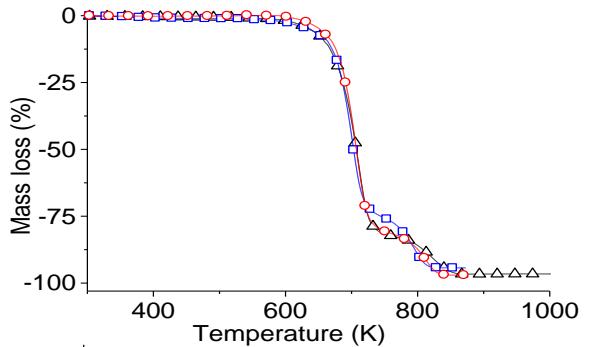


b')

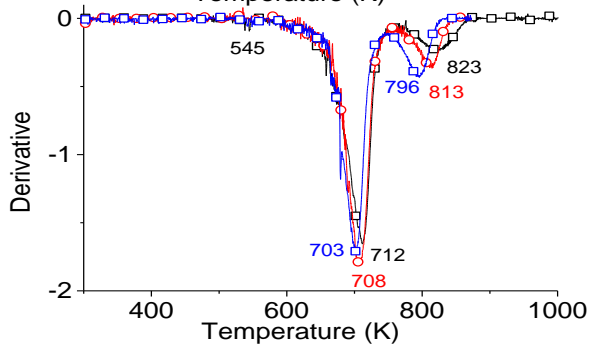
Imagini SEM ale probelor: a) TiO₂SP8.6/PES2; a') TiO₂SG/PES2; b) TiO₂SP8.6/PLA; b') TiO₂SG/PLA. [1]

→ Formarea de particule care nu se disting separat

Rezultate: interactia particule-suport

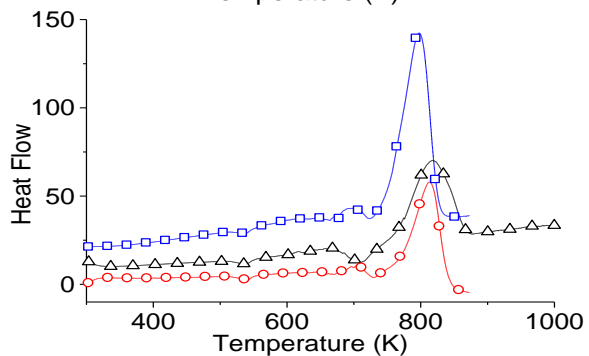


Incarcarea probelor cu TiO₂ este destul de mica, ca. 1-2 %
Variatia de temperatura este similara pe toate probele PES



Apa adsorbita fizic are o importanta mica pentru cracterizarea probelor

Curbele asimetrice DTG arata prezenta mai multor specii legate la suprafata care conduc la intensitati diferite pentru procesele de descompunere



Curbe TG (a), DTG (b) si Heat Flow (c) pentru probe PES2 :
- Forma originala (up triangles),
- acoperite cu TiO₂ prin SG (squares)
- acoperite prin SP la 8.6×10^2 Pa (circles) [1].

Rezultate: exista o interactie particule-suport

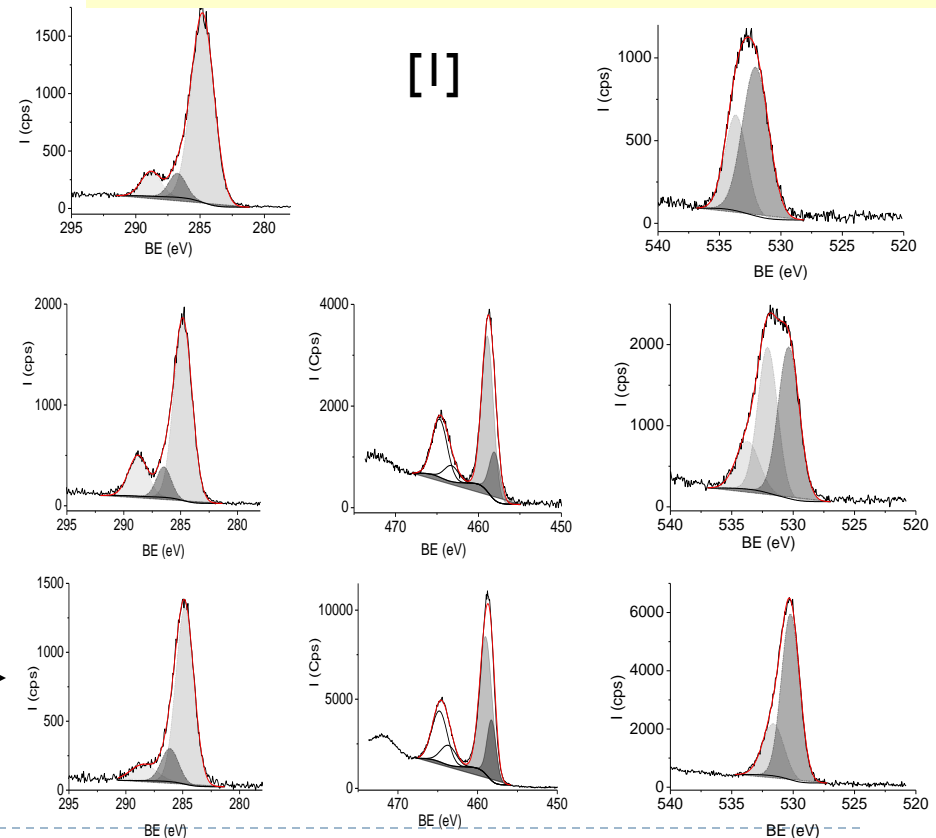
XPS compozitia suprafetei

Sample	C	O	Ti	Other elements	Ti/O a ratio
PES2	80.5	19.5	-	traces of P	
TiO ₂ SG/PES2	60.4	32.7	6.9	traces of Cl	0.211
TiO ₂ SP8.6/PES2	35.1	47.4	17.5	traces of N	0.369
PLA	66.9	31.5	-	1.7% Si	
TiO ₂ SG/PLA	59.9	32.9	7.2	traces N and Cl	0.218
TiO ₂ SP8.6/PLA	31.1	50.7	18.2	traces of N	0.359

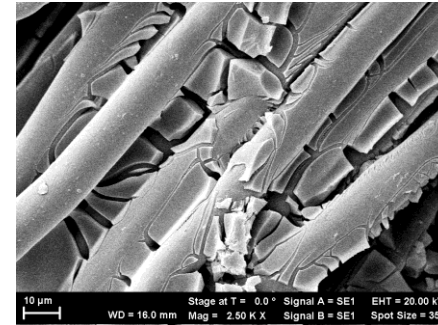
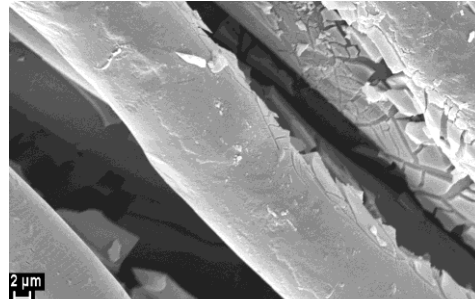
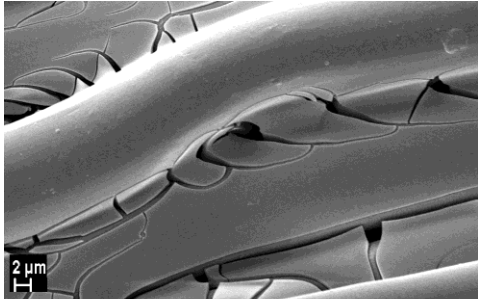
→ Este mai mult Ti pe probele SP decat pe cele SG

Pozitia pentru Ti e deplasata cu ~1 eV spre BE mai joase, posibil datorita rugozitatii partii expuse
 Atomi de C legati de Ti s-ar putea identifica

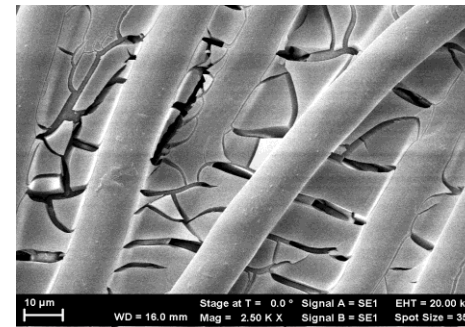
Semnalul Cls creste la compozite datorita contaminarii
 Maximele O1s si Ti 2p_{3/2} au mai multe componente



Rezultate: testarea aderenței stratului depus



Cu tratament



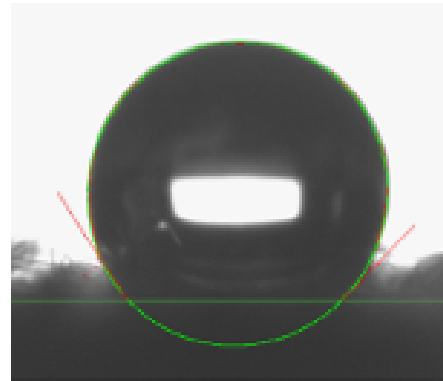
Fara tratament

Imaginile SEM după sonicare timp de **3 min** [3] au indicat că fibrele depuse sunt similare cu cele nedepuse [3]

→ **stratul este foarte aderent.**

Cresterea duratei tratamentului cu ultrasunete la **1 ora** [3] nu desprinde stratul depus dar distruge stratul între fibre.

Rezultate: proprietati de udare



Picaturi de apa in contact cu suprafata probelor [2]:

a) $\text{TiO}_2\text{SG/PES2}$ (169.3/169.3); b) $\text{TiO}_2\text{SP8.6/PES2}$ (133.2/134.4)

Se observa firisoare mici ale materialului textil

Ec. Cassie-Baxter

Sample	CA /degree	$f = \frac{1 + \cos\theta_c}{1 + \cos\theta_0}^*$
PES2	136.9	0.24457
PES3	138.1	0.23188
PES28	152.1	0.10598
PES30	124.8	0.38949
PLA	129.6	0.3288
$\text{TiO}_2\text{SG/PES2}$	169.3	0.01782
$\text{TiO}_2\text{SG/PES3}$	169.7	0.01683
$\text{TiO}_2\text{SG/PES28}$	152.7	0.11089
$\text{TiO}_2\text{SG/PES30}$	158.9	0.06733
$\text{TiO}_2\text{SG/PLA}$	140.6	0.22574
$\text{TiO}_2\text{SP4/PES2}$	133.8	0.20981
$\text{TiO}_2\text{SP4/PES3}$	166.0	0.02044
$\text{TiO}_2\text{SP4/PES28}$	Hydrophilic	0.6812
$\text{TiO}_2\text{SP4/PES30}$	155.8	0.05995
$\text{TiO}_2\text{SP4/PLA}$	150.3	0.08992

* $\theta = 84^\circ$ pentru probele originale, 89.4° pentru cele depuse SG si 62.1° pentru cele depuse SP.

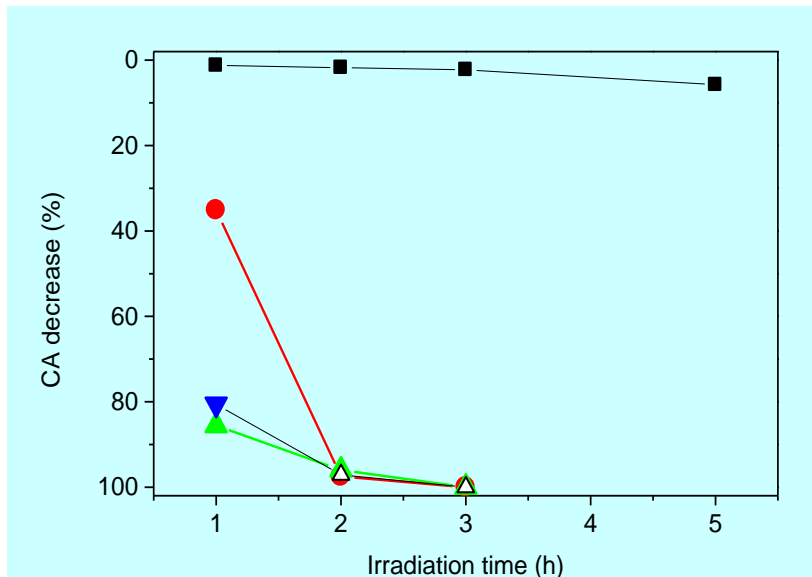
Materialele originale sunt hidrofobe ($\text{CA} > 90$), fata de polimerii de acelasi fel extrudati, care au $\text{CA} = 84$.
 → Tesaturile au CA mai mare formate intre aer, apa si suprafata tesaturii, cu nanorugozitate. Unele probe au $\text{CA} > 150$, sunt superhidrofobe. O proba lasa sa treaca apa prin ea, imediat, ceea ce se explica prin ochiurile mari dar si prin faptul ca depunerea de particule hidrofobe determina margini hidrofobe. Proba PLA e superhidrofoba.

→ **Masuratorile de CA sunt folosite pentru o prima evaluare a morfologiei acoperirii.**

Rezultate: proprietati de udare si hidrofilitate indusa

Hidrofilitatea indusa este un efect acum binecunoscut care se observa pentru film sau cristale de TiO₂.

Ca rezultat al iluminarii, CA ~ 0
Lumina induce inversarea proprietatilor hidrofile prin depozitarea probei in intuneric.



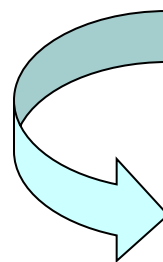
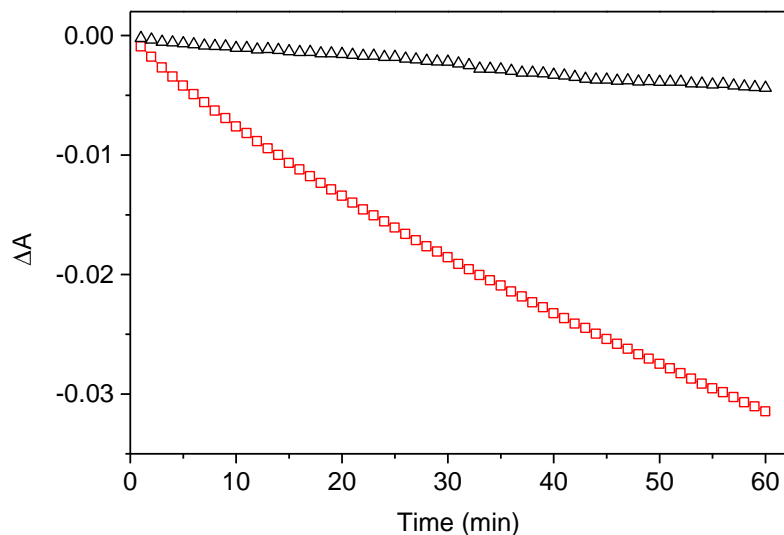
Dupa iradiere 210 min:

Sample	CA _{irr} /degree
TiO ₂ SG/PES2	154.8
TiO ₂ SG/PLA	143.0
TiO ₂ SP4/PES2	Hydrophilic
TiO ₂ SP4/PLA	117.7
TiO ₂ SP8.6/PES2	Hydrophilic
TiO ₂ SP8.6/PLA	Hydrophilic
TiO ₂ SP40/PES2	155.7
TiO ₂ SP40/PLA	31.1

← Filmele SG au hidrofilitate mai mica dupa iluminare, decat cele SP. De ex, pentru proba TiO₂SP4/PES2, scade la 0, dar creste cu 180 pentru TiO₂SP40/PES2.

Descresterea CA vs. timp la iradiere UV pentru: TiO₂SG/PES2 (squares); TiO₂SP8.6/PES2 (circles); TiO₂SG/PLA (up triangles); TiO₂SP8.6/PLA (down triangles) [2].

Rezultate: activitate fotocatalitica



Activitatea catalitica a compozitelor e mult mai mare (2-7 ori) decat aceea a tesaturii originale

Aceasta crestere ar putea fi atribuita transferului de sarcina de la tesatura la particula TiO_2 si la separarea eficienta a perechii gaura-electron ca si in cazuri similare

Modificarea absorbantei MB functie de timpul de iradiere pentru probele [1]:

- $\text{TiO}_2\text{SG}/\text{PES30}$ fabric (open squares)
- PES30 originala (open up triangles).

Concluzii

- Depunerea de TiO_2 pe material textile din PES a reusit, la temperatura joasa prin doua metode
- S-au gasit conditiile depunerii aderente
- Particulele de TiO_2 depuse sunt amorfe
- Particulele adera foarte bine la suprafata tesaturii
- Particulele modifica proprietatile de udare
- Materialele functionalizate prezinta proprietati fotocatalitice

Fiecare din aceste fapte constituie puncte de plecare pentru noi cercetari.

Mulumiri

Pentru suportul financiar al proiectului ID 281/2011, UEFISCDI

Dr. A. Dorogan (National Institute for Textile & Leather, Bucharest) pentru unele probe de materiale textile

Dr. G. Socol (National Institute for Lasers, Magurele) pentru experientele de iluminare/intuneric

Dr. C.C. Negrila (INCDFM) pentru experientele XPS

Tuturor celor prezenti, pentru atentie!