

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239326**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424850**

(22) Data zgłoszenia: **13.03.2018**

(51) Int.Cl.

D01F 1/02 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 2/00 (2006.01)

(54) **Sposób wprowadzania nanokrystalicznego modyfikatora o właściwościach magnetycznych i luminiscencyjnych do włókien celulozowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.09.2019 BUP 20/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
22.11.2021 WUP 34/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**AGATA SZCZESZAK, Poznań, PL
MAŁGORZATA SKWIERCZYŃSKA, Poznań, PL
MARCIN RUNOWSKI, Jerzykowo, PL
PIOTR KULPIŃSKI, Łódź, PL
STEFAN LIS, Poznań, PL**

PL 239326 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modyfikowanych włókien celulozowych typu lyocell o właściwościach magnetycznych i luminescencyjnych.

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

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

W amerykańskim opisie patentowym nr US6680116B2 ujawniono metodę otrzymywania włókien celulozowych typu lyocell, wiskoza, cupro, modyfikowanych nieorganicznymi pigmentami luminescencyjnymi, które po wzbudzeniu promieniowaniem widzialnym lub ultrafioletowym w zakresie długości fali od 200 do 680 nm emitują światło widzialne, w zakresie długości fali od 380 do 680 nm. Są to w szczególności siarczki cynku, siarczki kadmowo-cynkowe, gliniany metali ziem alkalicznych, siarczki lub krzemiany metali ziem alkalicznych, wszystkie domieszkowane jednym lub większą liczbą pierwiastków metali przejściowych lub pierwiastków lantanowca. Jednakże pigmenty te mają średnią wielkość cząstek od 1 do 30 μm co może wpływać na pogorszenie właściwości mechanicznych włókien.

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

Znane są także różne rodzaje włókien celulozowych (w tym także lyocell) o właściwościach magnetycznych, czyli dające odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne. Small [Small A C, & Johaston J H. (2009). J. Colloid. Interface. Sci, Vol. 331, No. 1, PP. 122–126] opisał sposób modyfikacji włókien celulozowych poprzez zastosowanie wodnej zawiesiny cząstek magnetytu mających nadać włóknom charakter magnetyczny. Jednak sfunkcjonalizowane włókna zostały jedynie pokryte magnetycznymi cząstkami Fe_3O_4 na powierzchni, a nie w całej objętości.

Rubacha (Rubacha M., Zięba J., *Magnetic Textile Elements, Fibres and Textiles in Eastern Europe*, vol. 15, 2007) opisał sposób wytwarzania włókien o właściwościach magnetycznych metodą z użyciem N-tlenku-N-metylomorfolin (NMMO). Jako modyfikator używał żelazo karbonylowe w postaci proszku. W celu nadania włóknom właściwości magnetycznych, modyfikator musiał być wprowadzony w ilości między 10–50% wag., co skutkowało znaczącym obniżeniem właściwości mechanicznych.

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

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji włókien celulozowych metodą NMMO polegającą na wprowadzeniu do włókien celulozowych nanomodyfikatora typu rdzeń@powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}/\text{LnF}_3$, w którym CzKo oznacza czynnik kompleksujący.

Nanomodyfikatory są zbudowane z magnetycznego rdzenia – nanocząstek magnetytu Fe_3O_4 o rozmiarach od 1 do 50 nm, korzystnie 5–15 nm, pokrytego warstwą krzemionki SiO_2 o grubości od 10 do 50 nm, korzystnie 10–30 nm. Krzemionka ta jest powierzchniowo modyfikowana grupami aminowymi NH_2 , w ilości od 0,002897 do 0,2897 mmol/m², korzystnie 0,014485 do 0,14485 mmol/m², do których przyłączony jest dwu- lub wielokleszczowy czynnik kompleksujący CzKo w ilości 0,5–1 mol CzKo/ NH_2 . Czynnik kompleksujący CzKo z kolei kompleksuje jony lantanowców znajdujące się na powierzchni nanocząstek domieszkowanych fluorków lantanowców LnF_3 , gdzie Ln = La, Ce, Gd, Yb i Lu. Domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 dodajemy w ilości od 0,1 do 0,5 mmol na 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$. Korzystnie jako czynnik kompleksujący stosuje się kwasy karboksylowe, najkorzystniej kwas poliakrylowy (PAA). Fluorki lantanowców LnF_3 domieszkowane są jonami Tb^{3+} lub mieszaniną Gd^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} .

Jako domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 , gdzie Ln oznacza La lub Ce, lub Gd, lub Yb, lub Lu stosuje się – domieszkę x cz. mol. Tb^{3+} , gdzie x przyjmuje wartość od 0,0001 do 0,25 cz. mol., korzystnie x = 0,04–0,05 cz. mol, względem Ln, gdzie Ln przyjmuje wartość 1-x.

Jako domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 , gdzie Ln oznacza La lub Yb, lub Lu stosuje się mieszaninę $y_1\text{Ce}^{3+}$, $y_2\text{Gd}^{3+}$ i $y_3\text{Eu}^{3+}$, gdzie:

- y_1 cz. mol. Ce^{3+} – gdzie $0 < y_1 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_1 = 0,09$ – $0,1$ cz. mol.,
- y_2 cz. mol. Gd^{3+} – gdzie $0 < y_2 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_2 = 0,29$ – $0,31$ cz. mol.,
- y_3 cz. mol. Eu^{3+} – gdzie $0,001 < y_3 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_3 = 0,0075$ – $0,0015$ cz. mol.,

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

W zależności od doboru jonów domieszkujących lantanowców można uzyskać barwę zieloną lub czerwoną. I tak układ LnF_3 : x cz. mol. Tb^{3+} zapewnia zielony kolor, zaś LnF_3 : y_1 cz. mol. Ce^{3+} + y_2 cz. mol. Gd^{3+} + y_3 cz. mol. Eu^{3+} czerwony kolor luminescencji. Różnice ilościowe udziału poszczególnych lantanowców nie wpływają na barwę, a jedynie na jej intensywność. Zastosowanie różnych fluorków lantanowców LnF_3 oraz odmiennych układów jonów domieszkujących umożliwia uzyskanie odpowiedniej barwy emisji światła widzialnego zaś zmieniając udział ilościowy poszczególnych domieszek można sterować intensywnością luminescencji.

W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nanomodifikatora, przy czym sposób ten może być realizowany w kilku odmianach.

W pierwszym etapie otrzymujemy koloid zawierający rdzeń magnetyczny Fe_3O_4 o wielkości cząstek od 1 do 50 nm, korzystnie od 5 do 15 nm. Otrzymujemy go w wyniku syntezy bądź w wyniku dyspersji sproszkowanego suchego Fe_3O_4 przy pomocy ultradźwięków bądź innych metod. Następnie do koloidu Fe_3O_4 dodaje się alkoholany krzemianu, korzystnie tetraetylokrzemian (TEOS) w ilości od 20 do 60 mmol/g Fe_3O_4 , korzystnie od 35 do 45 mmol/g Fe_3O_4 , po czym koloid poddaje się mieszanii. Następnie w celu zmodyfikowania powierzchni $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ grupami aminowymi $-NH_2$, dodaje się aminoalkoksylsian, korzystnie 3-aminopropylotrietoksylsian (APTES) w ilości od 10 do 45 mmol/g Fe_3O_4 , korzystnie od 15 do 25 mmol/g Fe_3O_4 , po czym koloid poddaje się mieszanii. W kolejnym etapie do koloidu nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/NH_2$ dodaje się czynnik kompleksujący, korzystnie w postaci roztworu, wybrany z grupy ligandów dwu i wielokleszczowych, korzystnie kwasy polikarboksyłowe, najkorzystniej kwas poliakrylowy 90 (PAA). Czynniki kompleksujące korzystnie stosuje się w nadmiarze celem wysycenia grup aminowych w $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/NH_2$. Ilość ta jest każdorazowo dopasowywana do wielkości cząstek. Do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4/SiO_2/NH_2/CzKo$ wprowadza się jony lantanowców Ln^{3+} , w postaci łatwo rozpuszczalnych soli, w stosunku molowym odpowiadającym zaplanowanej zawartości jonów domieszkowanych w produkcie końcowym, w celu skompleksowania ich przez czynnik 95 kompleksujący CzKo. Jony Ln^{3+} wprowadza się w ilości pozwalającej uzyskać od 0,1 do 0,5 mmol LnF_3 na 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/NH_2$. Następnie współstrąca się fluorki lantanowców przez dodanie do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/NH_2/CzKo/Ln^{3+}$ źródła fluoru w postaci jego łatwo rozpuszczalnej soli, przy czym korzystnie stosuje się 50% nadmiar fluorku amonu NH_4F .

W celu oczyszczenia otrzymanego produktu $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2/NH_2/CzKo/LnF_3$, przemycza się wielokrotnie, korzystnie 3 razy etanolem, 2 razy wodą i oddziela w postaci osadu, korzystnie przy użyciu magnezu.

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

Modyfikowane włókna celulozowe typu lyocell będące przedmiotem niniejszego patentu wykazują właściwości zarówno magnetyczne jak i luminescencyjne. Dwufunkcyjność włókna tę zawdzięczają zastosowaniu modyfikatorów typu rdzeń@powłoka.

Modyfikowane włókna celulozowe uzyskane wg przykładu II wykazują właściwości zarówno magnetyczne jak i luminescencyjne. Dwufunkcyjność włókna te zawdzięczają zastosowaniu nanomodyfikatora typu rdzeń@powłoka, czyli $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$. Na figurze 1 zaprezentowano serie dyfraktogramów proszkowych (XRD) wykonanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego BRUKER D8 Advance, dla magnetytu oraz nanomodyfikatora $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$ otrzymanego wg przykładu I, niemodyfikowanego włókna oraz włókna zmodyfikowanego otrzymanego wg przykładu II. Na otrzymanych dyfraktogramach widoczne są pasma pokrywające się z wzorcami, pochodzącymi z bazy Inorganic Crystal Structure Database, magnetytu Fe_3O_4 wzorzec nr 96-900-2321 i fluorku ceru CeF_3 wzorzec nr 96-101-0977. Przedstawione dyfraktogramy dowodzą, iż wprowadzenie nanomodyfikatora do włókna nie wpływa na strukturę nanomodyfikatora. Niezwykle istotną cechą otrzymanych włókien jest homogeniczne rozłożenie cząstek w objętości włókna, czego dowodzą dobre właściwości mechaniczne włókien, tzn. niska gęstość liniowa i wysoka wytrzymałość na rozciąganie. Obecność wewnętrznej powłoki krzemionkowej w strukturze nanomodyfikatora zapewnia jednocześnie doskonałe właściwości magnetyczne jak i intensywną luminescencję, niezaburzoną oddziaływaniem magnetycznego rdzenia. Dodatkowo warstwa krzemionki chroni magnetyczny rdzeń od szkodliwego wpływu środowiska zewnętrznego, tj. temperatury i agresywnych czynników, np. kwasów. Ponadto, krzemionka, posiadająca w swej strukturze grupy OH, podobnie jak celuloza, wpływa na idealne dopasowanie i wysoką kompatybilność nanomodyfikatora z włóknem. Taka zgodność jest niezwykle korzystna, ponieważ wysokie powinowactwo nanomodyfikatora do włókna czyni je połączeniem bardzo trwałym, niewpływającym jednocześnie na wytrzymałość włókna. Na figurze 2 przedstawione są widma emisji otrzymanego wg przykładu I nanomodyfikatora $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$ oraz włókna modyfikowanego $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$ otrzymanego wg przykładu II, wykonane przy użyciu spektrofotometru fluorescencyjnego Hitachi F-700. Na widmach emisji pojawiają się charakterystyczne wąskie pasma odpowiadające przejściom z najniższego wzbudzonego poziomu Tb^{3+} , odpowiedzialnego za zieloną barwę emisji. Ze względu na charakterystyczne wąskie pasma emisji, typowe dla Tb^{3+} włókna te są niemożliwe do podrobienia przy użyciu innych związków.

Modyfikowane włókna celulozowe uzyskane wg przykładu IV wykazują właściwości zarówno magnetyczne jak i luminescencyjne. Dwufunkcyjność włókna te zawdzięczają zastosowaniu nanomodyfikatora typu rdzeń@powłoka, czyli $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$. Na figurze 3 zaprezentowano serie dyfraktogramów proszkowych (XRD) wykonanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego BRUKER D8 Advance, dla magnetytu oraz nanomodyfikatora $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$ otrzymanego wg przykładu III, niemodyfikowanego włókna oraz włókna zmodyfikowanego otrzymanego wg przykładu IV. Na otrzymanych dyfraktogramach widoczne są pasma pokrywające się z wzorcami, pochodzącymi z bazy Inorganic Crystal Structure Database, magnetytu Fe_3O_4 wzorzec nr 96-900-2321 i fluorku lantanu LaF_3 wzorzec nr 96-900-9995. Przedstawione dyfraktogramy dowodzą, iż wprowadzenie nanomodyfikatora do włókna nie wpływa na strukturę nanomodyfikatora. Niezwykle istotną cechą otrzymanych włókien jest homogeniczne rozłożenie cząstek w objętości włókna, czego dowodzą dobre właściwości mechaniczne włókien, tzn. niska gęstość liniowa i wysoka wytrzymałość na rozciąganie. Obecność wewnętrznej powłoki krzemionkowej w strukturze modyfikatora zapewnia jednocześnie doskonałe właściwości magnetyczne jak i intensywną luminescencję, niezaburzoną oddziaływaniem magnetycznego rdzenia. Dodatkowo warstwa krzemionki chroni magnetyczny rdzeń od szkodliwego wpływu środowiska zewnętrznego, tj. temperatury i agresywnych czynników, np. kwasów. Ponadto, krzemionka, posiadająca w swej strukturze grupy OH, podobnie jak celuloza, wpływa na idealne dopasowanie i wysoką kompatybilność nanomodyfikatora z włóknem. Taka zgodność jest niezwykle korzystna, ponieważ wysokie powinowactwo nanomodyfikatora do włókna czyni je połączeniem bardzo trwałym, niewpływającym jednocześnie na wytrzymałość włókna. Na figurze 4 przedstawione są widma emisji otrzymanego wg przykładu III nanomodyfikatora $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$ oraz włókna modyfikowanego $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$ otrzymanego wg przykładu IV, wykonane przy użyciu spektrofotometru fluorescencyjnego Hitachi F-700. Na widmach emisji pojawiają się charakterystyczne wąskie pasma odpowiadające przejściom z najniższego wzbudzonego poziomu Eu^{3+} , odpowiedzialnego za czerwoną barwę

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

Przykład I

0,3475 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 5 ml wody przepłukanej uprzednio argonem przez 15 minut (w celu usunięcia rozpuszczonego tlenu) z dodatkiem 0,05 ml 30% HCl (aby zapobiec utlenieniu jonów Fe^{2+}). Otrzymany roztwór wymieszano z 0,675 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczonego w 20 ml wody destylowanej. Następnie do roztworu dodano 10 ml NH_3 . Natychmiast strącił się czarny osad. Reakcja była prowadzona w warunkach otoczenia przy ciągłym mieszaniu. Otrzymany rdzeń magnetyczny Fe_3O_4 przemywano 3 razy etanolem i 2 razy wodą oddzielając w postaci osadu przy użyciu magnezu. Oczyszczony produkt zdyspergowano w wodzie przy użyciu ultradźwięków. Oznaczono stężenie koloidu. Pobrano taką ilość koloidu, która zawierała 50 mg Fe_3O_4 i dopełniono wodą do 38 ml. Następnie dodano 160 ml etanolu i wymieszano na ultradźwiękach. Do koloidu dodano 2 ml NH_3 i mieszano na mieszadle magnetycznym przez 5 minut, po czym dodano 0,25 ml TEOS. Po 30 minutach ciągłego mieszania na mieszadle magnetycznym dodano 0,25 ml APTES i 0,25 ml TEOS. Koloid mieszano przez 20 h. Cała reakcja była prowadzona w warunkach otoczenia. Procedura oczyszczania otrzymanego $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{NH}_2$ była taka sama jak w przypadku oczyszczania rdzenia magnetycznego Fe_3O_4 . Oczyszczony produkt zdyspergowano w wodzie przy użyciu ultradźwięków. Następnie koloid zawierający 20 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{NH}_2$ dopełniono wodą do 80 ml i wymieszano przy użyciu ultradźwięków z 10 ml roztworu zawierającymi 10 mg PAA. Do uzyskanego koloidu dodano roztwór zawierający 0,001197 mol Ce^{3+} i 0,000063 mol Tb^{3+} (uzyskany przez zmieszanie ze sobą 4,8 ml roztworu CeCl_3 o $c=0,25$ mol/l z 0,79 ml roztworu $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ o $c=0,08$ mol/l). Do koloidu dodano 90 ml etanolu. W osobnej zlewce przygotowano roztwór NH_4F poprzez zmieszanie 0,21039 g NH_4F w 120 ml mieszaniny etanol-woda 1:1. Roztwór NH_4F dodawano kroplami do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{NH}_2 / \text{PAA} / (\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+})$. Reakcja była prowadzona w warunkach otoczenia przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym i trwała 30 minut. Po tym czasie uzyskany produkt oczyszczono przez przemycie produktu 3 razy etanolem i 2 razy wodą oddzielając w postaci osadu przy użyciu magnezu. Uzyskany produkt zdyspergowano w wodzie przy użyciu ultradźwięków.

Przykład II

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

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

Przykład III

Nanomodifikator uzyskano w taki sam sposób jak w przykładzie I, z tą różnicą, że do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{SiO}_2 / \text{NH}_2 / \text{PAA}$ dodano roztwór zawierający 0,000293 mol La^{3+} , 0,000149 mol Gd^{3+} , 0,0000496 mol Ce^{3+} i 0,00000496 mol Tb^{3+} (uzyskany przez zmieszanie ze sobą 1,17 ml roztworu $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ o $c=0,25$ mol/l z 0,6 ml roztworu $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ o $c=0,25$ mol/l, 0,2 ml roztworu CeCl_3 o $c=0,25$ mol/l i z 0,1 ml roztworu $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ o $c=0,05$ mol/l). Do koloidu dodano 90 ml etanolu. W osobnej zlewce przygotowano roztwór NH_4F poprzez zmieszanie 0,08265 g NH_4F w 120 ml mieszaniny etanol-woda 1:1. Roztwór NH_4F dodawano kroplami do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{NH}_2 / \text{PAA} / (\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+})$. Reakcja była prowadzona w warunkach otoczenia przy ciągłym mieszaniu na mieszadle magnetycznym i trwała 30 minut. Po tym czasie uzyskany produkt oczyszczono przez przemycie produktu 3 razy etanolem i 2 razy wodą oddzielając w postaci osadu przy użyciu magnezu. Uzyskany produkt zdyspergowano w wodzie przy użyciu ultradźwięków.

Przykład IV

Roztwór przedzalniczy przygotowano jak w przykładzie II, przy czym jako nanomodifikatora użyto 262,5 g wodnego roztworu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$ o stężeniu $c=20 \text{ mg/ml}$ otrzymanego wg przykładu III. Mieszaninę rozpuszczano pod obniżonym ciśnieniem (20 hPa) i w temperaturze 115°C przy użyciu gniotownika wyposażonego w pompę próżniową i ogrzewanie przeponowe. Proces zakończono po ok. 2 h, gdy zawartość wody w roztworze spadła do ok. 14% wag., a celuloza rozpuściła się i mieszanina przybrała bursztynowy kolor. Stopiony roztwór przedzalniczy przepuszczono przez filierę, skąd poprzez lukę powietrzną trafił do wodnej kąpieli zestalającej, o temperaturze ok. 20°C . Następnie włókna poprzez galety trafiły do wodnej kąpieli płuczającej, skąd po przejściu przez kolejne galety były odbierane na szpuli z prędkością 10 m/min. Następnie włókna zostały wypłukane w wodzie i wysuszone na powietrzu.

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

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikacji włókien celulozowych metodą NMMO polegającą na wprowadzeniu do włókien celulozowych nanomodifikatora, **znamienny tym**, że stosuje się nanomodifikator typu rdzeń@powłoka



w którym

- CzKo oznacza czynnik kompleksujący,
- LnF_3 oznacza domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 w ilości od 0,1 do 0,5 mmol na 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, przy czym jako domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 stosuje się układy:
 - LnF_3 gdzie Ln oznacza La lub Ce, lub Gd, lub Yb, lub Lu z domieszką x cz. mol. Tb^{3+} , gdzie x przyjmuje wartość od 0,0001 do 0,25 cz. mol. korzystnie $x=0,04-0,05$ cz. mol, względem Ln,

lub

- LnF_3 , gdzie Ln oznacza La lub Yb, lub Lu z domieszką mieszaniny $y_1\text{Ce}^{3+}$, $y_2\text{Gd}^{3+}$ i $y_3\text{Eu}^{3+}$, gdzie:
 - y_1 cz. mol. Ce^{3+} – gdzie $0 < y_1 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_1=0,09-0,1$ cz. mol.,
 - y_2 cz. mol. Gd^{3+} – gdzie $0 < y_2 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_2=0,29-0,31$ cz. mol.,
 - y_3 cz. mol. Eu^{3+} – gdzie $0,001 < y_3 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_3=0,0075-0,0015$ cz. mol.,

przy czym całkowita ilość domieszek nie może przekraczać 0,5 cz. mol.,

zaś nanomodifikator wprowadza się do włókna w procesie polegającym na dodaniu wodnego koloidu nanomodifikatora do rozdrobnionej masy celulozowej z wodnym roztworem NMMO i przeciwutleniaczem w ilości 0,1–20% wag. w stosunku do celulozy, korzystnie 0,1–1% wag. dodaje się wodny koloid zawierający nanomodifikator o stężeniu koloidu nieprzekraczającym 70 mg/ml, a następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze nieprzekraczającej 150°C , korzystnie w 115°C , po czym stopioną masę celulozową przepuszcza się przez filierę i kąpiele zestalające i płuczające.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako przeciwutleniacz stosuje się ester propylowy kwasu gallusowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanomodifikator o stężeniu nieprzekraczającym 40 mg/ml.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że celulozę rozpuszcza się pod ciśnieniem 20 hPa.
5. Sposób wytwarzania nanomodifikatora typu rdzeń@powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}/\text{LnF}_3$, w którym CzKo oznacza czynnik kompleksujący zawierający domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 polegający na naniesieniu na rdzeń magnetyczny Fe_3O_4 warstwy modyfikowanej krzemionki, **znamienny tym**, że do koloidu Fe_3O_4 dodaje się alkoholany krzemianu w ilości od 20 do 60 mmol/g Fe_3O_4 , po czym koloid poddaje się mieszanemu, a następnie dodaje się aminoalkoksylan w ilości od 10 do 45 mmol/g Fe_3O_4 , po czym koloid poddaje się mieszanemu i z kolei do koloidu nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$ dodaje się czynnik kompleksujący, po czym

- do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}$ wprowadza się jony lantanowców Ln^{3+} , w postaci łatwo rozpuszczalnych soli, a następnie współstrąca się fluorki lantanowców przez dodanie do koloidu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{CzKo}/\text{Ln}^{3+}$ źródła fluoru w postaci jego łatwo rozpuszczalnej soli.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako alkohol krzemianu stosuje się, tetraetylokrzemian.
 7. Sposób według zastrz. 5 albo 6, **znamienny tym**, że alkohol krzemianu stosuje się w ilości od 35 do 45 mmol/g Fe_3O_4 .
 8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako aminoalkoksylan stosuje się 3-aminopropylotrietoksylan.
 9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako czynnik kompleksujący stosuje się związek wybrany z grupy ligandów dwu i wielokleszczowych.
 10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako czynnik kompleksujący stosuje się, kwasy polikarboksylowe
 11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako czynnik kompleksujący stosuje się, kwas poliakrylowy.
 12. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako źródło fluoru w procesie współstrącania stosuje się fluorek amonu NH_4F korzystnie w 50% nadmiarze.
 13. Modyfikowane włókna celulozowe typu lyocell, **znamiennie tym**, że zawierają nanomodyfikator typu rdzeń@powłoka



w którym

- CzKo oznacza czynnik kompleksujący,
- LnF_3 oznacza domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 w ilości od 0,1 do 0,5 mmol na 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2$, przy czym jako domieszkowane fluorki lantanowców LnF_3 stosuje się układy
 - LnF_3 gdzie Ln oznacza La lub Ce, lub Gd, lub Yb, lub Lu z domieszką x cz. mol. Tb^{3+} , gdzie x przyjmuje wartość od 0,0001 do 0,25 cz. mol. korzystnie $x=0,04-0,05$ cz. mol. względem Ln,

lub

- LnF_3 , gdzie Ln oznacza La lub Yb, lub Lu z domieszką mieszaniny $y_1\text{Ce}^{3+}$, $y_2\text{Gd}^{3+}$ i $y_3\text{Eu}^{3+}$, gdzie:
 - y_1 cz. mol. Ce^{3+} – gdzie $0 < y_1 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_1=0,09-0,1$ cz. mol.,
 - y_2 cz. mol. Gd^{3+} – gdzie $0 < y_2 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_2=0,29-0,31$ cz. mol.,
 - y_3 cz. mol. Eu^{3+} – gdzie $0,001 < y_3 < 0,49$ cz. mol., korzystnie $y_3=0,0075-0,0015$ cz. mol.,
 przy czym całkowita ilość domieszek nie może przekraczać 0,5 cz. mol.

Rysunki

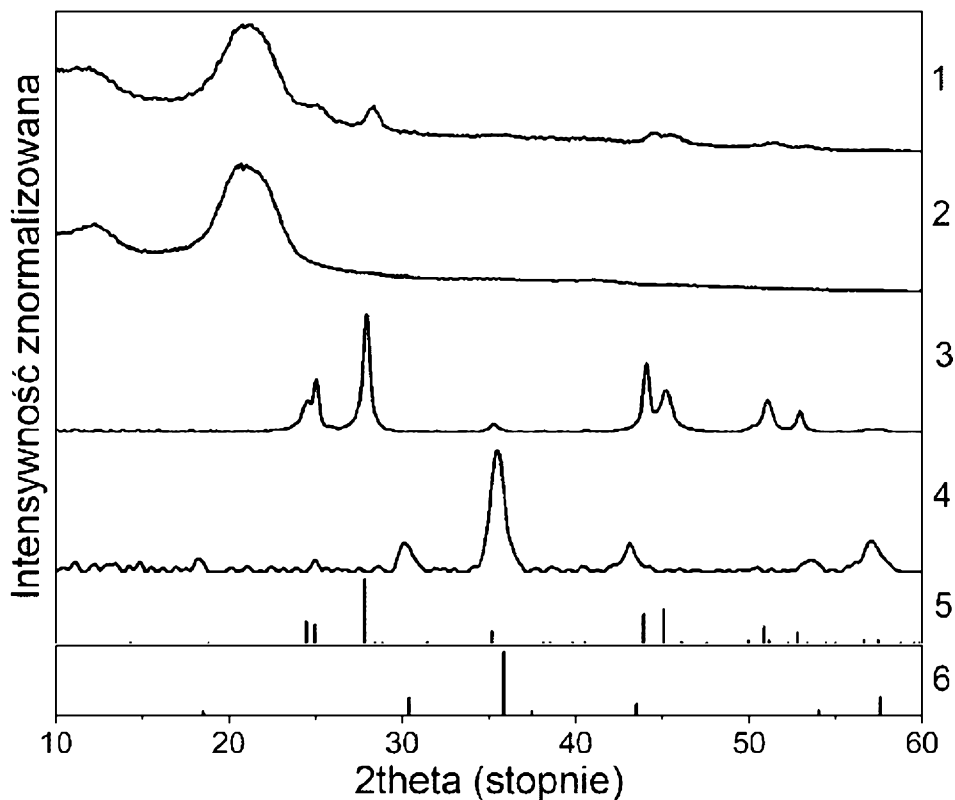


Fig 1

- 1 włókno modyfikowane $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$;
- 2 włókno niemodyfikowane;
- 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$;
- 4 Fe_3O_4 ;
- 5 CeF_3 heksagonalny P 6₃22, wzorzec nr 96-101-0977 (ICSD);
- 6 Fe_3O_4 regularny F d-3m, wzorzec nr 96-900-2321 (ICSD).

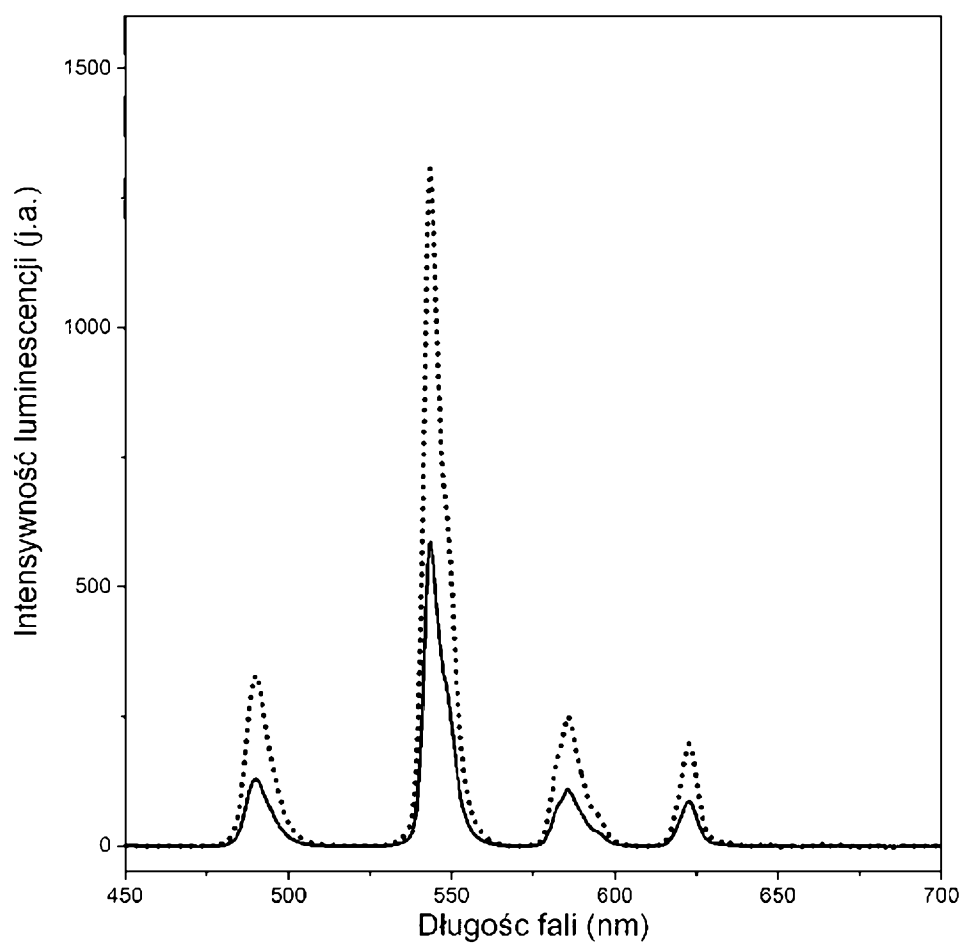


Fig. 2

- linia ciągła – włókno modyfikowane $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$;
- linia przerywana – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{CeF}_3: 5 \text{ cz. mol. Tb}^{3+})$.

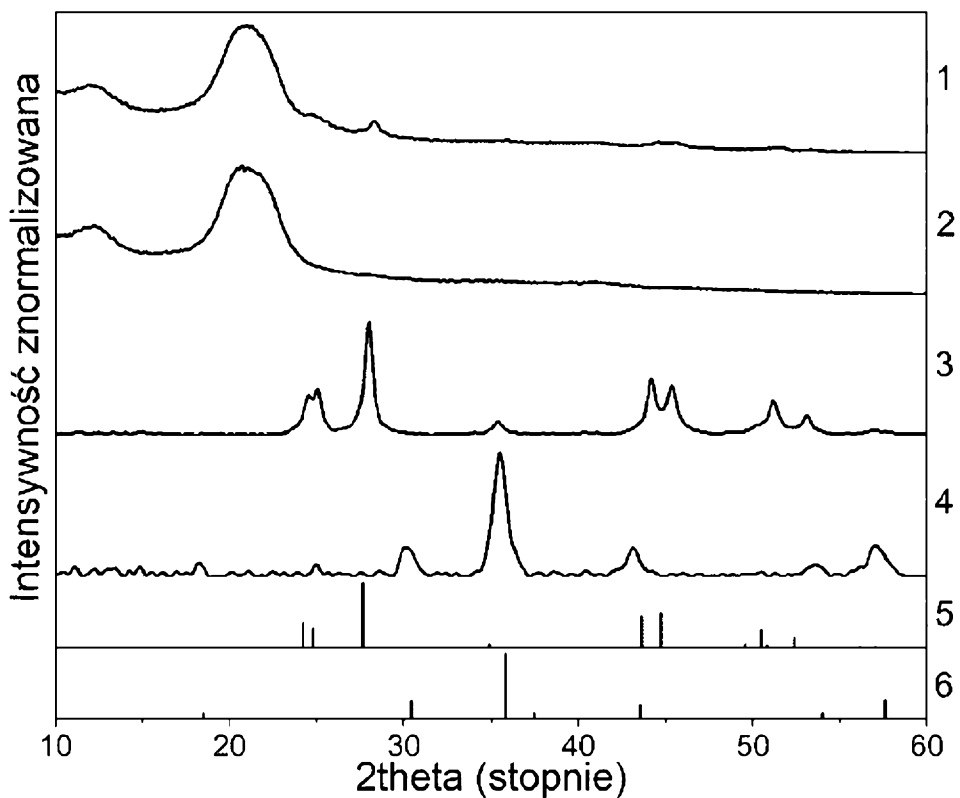


Fig.3

- 1 włókno modyfikowane $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$;
- 2 włókno niemodyfikowane;
- 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$;
- 4 Fe_3O_4 ;
- 5 LaF_3 heksagonalny P 6₃/mmc, wzorzec nr 96-900-9995 (ICSD);
- 6 Fe_3O_4 regularny F d-3m, wzorzec nr 96-900-2321 (ICSD).

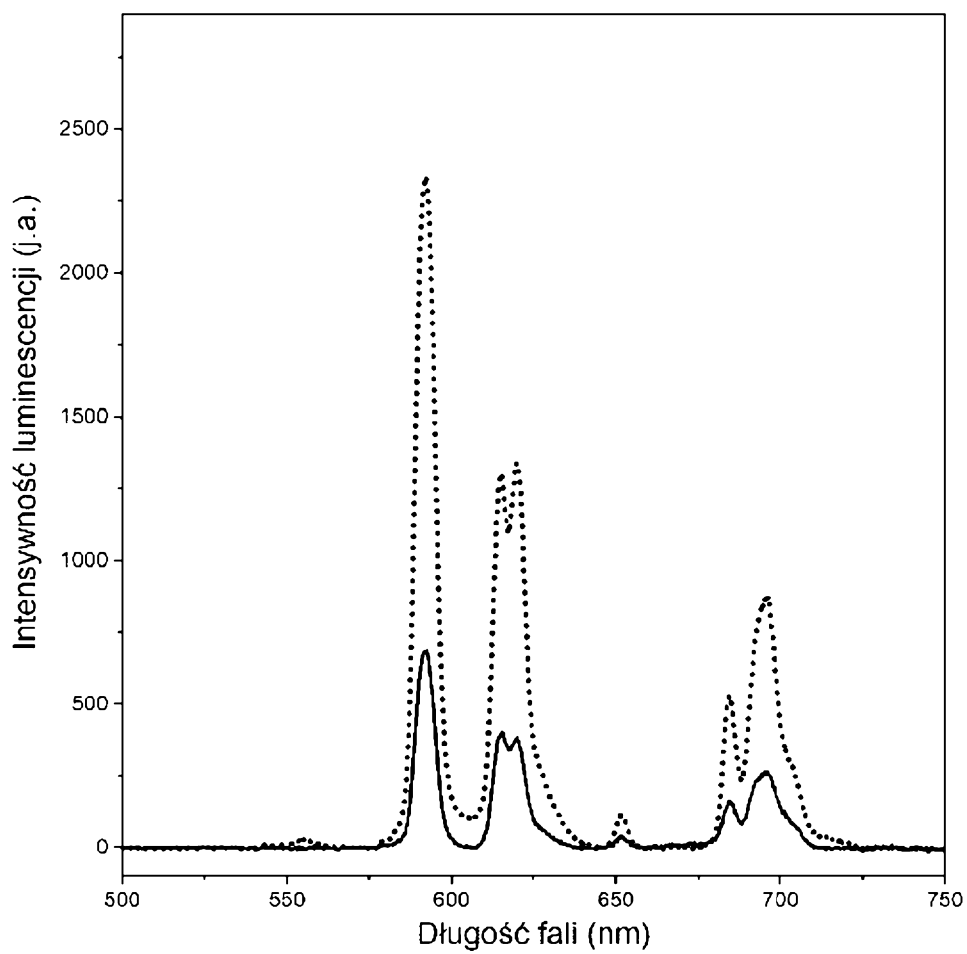


Fig. 4

- linia ciągła – włókno modyfikowane $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$;
- linia przerywana – $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{NH}_2/\text{PAA}/(\text{LnF}_3: 10 \text{ cz. mol. Ce}^{3+}, 30 \text{ cz. mol. Gd}^{3+}, 1 \text{ cz. mol. Eu}^{3+})$.