

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243360 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437439**

(22) Data zgłoszenia: **2021.03.29**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.10.03 BUP 40/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.08.14 WUP 33/2023**

(51) MKP:

D06M 10/00 (2006.01)

D06M 10/02 (2006.01)

D02J 3/18 (2006.01)

D02G 3/44 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

UNIwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ŁUKASZ KACZMAREK,

Konstantynów Łódzki, PL

ANNA JANAS-NAZE, Zgierz, PL

ANNA OLBORSKA, Łódź, PL

DARIA MICHAŁAK, Bełchatów, PL

MARTYNA BOSIAK, Pabianice, PL

ALEKSANDRA MISZTELA, Łódź, PL

JAKUB NYKIEL, Koło, PL

TOMASZ WARGA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

Anna Westrych, Łódź, PL

(54) Tytuł:

Sposób chemicznej modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu

PL 243360 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób chemicznej modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu. Rozwiązanie według wynalazku znajduje zastosowanie w szczególności w wyrobach dla zastosowań medycznych.

W amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US2007026239A1 opisane zostały chemiczne i biochemiczne techniki funkcjonalizacji przędzy i wyrobów włókienniczych w procesie jednoetapowym lub sekwencyjnym. Do modyfikacji zastosowano polimery łącznikowe, których cząsteczki są wielokrotnie podstawionymi związkami, pochodzącymi z polisacharydów lub białek z grupami aktywowanymi termochemicznie lub fotochemicznie. Grupy te po aktywacji pozwalają na tworzenie wiązań kowalencyjnych z cząsteczkami, które mają być przyłączone do materiałów lub włókien tekstylnych. Taka modyfikacja zastosowana została m.in. w celu umożliwienia przyłączenia barwników, polimerów, biocząsteczek lub materiałów nieorganicznych. Wynalazek umożliwia immobilizację substancji bioaktywnych za pośrednictwem polimeru łączącego się z przeciwbakteryjnym działaniem metali (takich jak srebro). Srebro osadzone jest na tkaninie, a następnie pokrywane polimerem łączącym. Proces przeprowadzony został z wykorzystaniem plazmy w próżni dla próbek poliestrowych.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US2019352806A1 znany jest proces wytwarzania tkaniny składającej się z długiego lub ciągłego włókna na bazie grafenu. Polega on na sporządzeniu dyspersji grafenowej z płatków grafenu rozproszonych w płynie, które zostały chemicznie sfunkcjonalizowane. Kolejnym etapem jest osadzanie i ścinanie włókna z dyspersji grafenowej na podłożu i usuwanie płynu w celu utworzenia długiego lub ciągłego włókna składającego się z dopasowanych chemicznie płatków grafenowych. Następnie wywoływane są reakcje chemiczne pomiędzy grupami funkcyjnymi dołączonymi do sąsiadujących płatków grafenowych w celu utworzenia włókna grafenowego. Następnie, łączy się dużą liczbę włókien ze sobą, w celu utworzenia przędzy włóknistej, a dalej kilku przędz włóknistych w celu utworzenia tkaniny.

W zgłoszeniu patentowym nr CN109793290A opisano sposób modyfikacji grafenem dzianiny, która wykorzystywana jest do produkcji swetrów. Włókna poliestrowe grafenowe i włókna bawełniane w stosunku wagowym 1 : 4 do 1 : 5 są mieszane z odpowiednią ilością czystych włókien poliestrowych. Odpowiednie części swetra są tkane przez przędzenie, inne zaś ręcznie szyte i poddawane obróbce końcowej w celu utworzenia gotowego produktu. Dzianinowy sweter z domieszką grafenu, tak jak włókna poliestrowe grafenu ma właściwości przeciwbakteryjne, jest odporny na promieniowanie ultrafioletowe oraz odporny na niską temperaturę. Ponadto, tak jak włókna bawełny, sweter zatrzymuje ciepło i absorbuje pot.

W opisie patentowym nr CN110042649B opisano zostało użycie plazmy atmosferycznej do funkcjonalnego wykańczania tkanin. Tkanina poddawana jest ciągłej obróbce z użyciem plazmy, która obejmuje trawienie i szczepienie, a ograniczenie jakie wynika z używania komór próżniowych jest tutaj zniwelowane. Zaletami tej metody są bezwodne warunki do wykończenia tkaniny, szybkość i wydajność, ponadto proces jest przyjazny dla środowiska, prosty i wywiera jednolity efekt obróbki. Ważnym aspektem jest brak selektywności dla tkaniny oraz fakt, że zmianie nie ulegają jej właściwości. Może mieć zastosowanie przy wykańczaniu antybakteryjnym, wodoodpornym i olejoodpornym, trudnopalnym oraz antystatycznym tkanin.

Celem wynalazku jest optymalizacja sposobu modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu. Sposób według wynalazku poszerza zakres związków możliwych do wykorzystania w roli łączników, jak również parametrów przyłączanych płatków utlenionego grafenu.

Sposób chemicznej modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu według wynalazku charakteryzuje się tym, że polega na umieszczeniu przygotowanej przędzy do obróbki w układzie rolek obracających się z prędkością od 0,2 m/s do 5 m/s, przepuszczeniu przędzy przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, przepuszczeniu przędzy przez kąpiel w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu w zakresie 0,01%–15% o temperaturze od 0–80°C, płukaniu w wodzie demineralizowanej, przepuszczeniu przędzy przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu w zakresie 0,01%–15% o temperaturze w przedziale od 15–80°C, płukaniu w wodzie demineralizowanej, suszeniu jej w strumieniu powietrza o temperaturze w przedziale od 20–80°C w czasie od 1 do 20 sek., a następnie nawinięciu zmodyfikowanej przędzy na cewkę. Korzystnie modyfikacji podaje się włókna bawełny lub poliestru lub polipropylenu. Korzystnie rolki obracają się z prędkością 0,3 m/s. Szczególnie korzystnie roztwór etylenodiaminy ma stężenie 1% i temperaturę 40°C. Pożądanym jest, gdy zawiesina utlenionego grafenu płatkowego ma stężenie 1% i temperaturę 50°C. Celowym jest, gdy

płatki grafenu są o wielkości od 100 nm² do 500 μm² oraz o grubości od 1 do 5 warstw atomowych oraz ich stopień utlenienia jest w przedziale od 5% do 30% oraz charakteryzuje się powierzchnią właściwą od 130 m² do 1000 m². Korzystnie utlenione płatki grafenu z przędzą są chemicznie połączone etylenodiaminą.

Sposób chemicznej modyfikacji przędzy, dotyczy w szczególności włókna bawełny lub poliestru lub polipropylenu jako nośnika chemicznie związanego ze strukturą grafenową za pośrednictwem filarów związku diaminy łączących grupy tlenowe obecne na włóknie oraz na grafenie C_{grafen}OONH-(CH₂)_n-OONHC_{przędza}. Chemicznie zmodyfikowana przędza utlenionym grafenem płatkowym w wyniku wytworzenia trwałego połączenia chemicznego wiązaniem – C_{grafen}OONH-(CH₂)_n-OONHC_{bawełna} – według wynalazku wykazuje właściwości bakteriobójcze oraz wykazuje właściwości elektrostatycznego przyciągania wirusów z grupy Corona w wyniku czego jego cząsteczki w pierwszej kolejności są kotwiczone na strukturach grafenowych wykazujących obszarowy rozkład ładunku, co powoduje ich dezaktywację i w konsekwencji prowadzi do ich obumierania.

Poszukiwanie nowych obszarów zastosowania grafenu prowadzi często do jego funkcjonalizacji odpowiednimi grupami chemicznymi w celu nadania mu dedykowanych właściwości fizykochemicznych. Wykorzystano funkcjonalizację tlenku grafenu jako narzędzia do chemicznego szczepienia go z innymi materiałami. Umożliwiło to zmianę właściwości materiału rdzeniowego poprzez nadanie mu dodatkowych cech, w szczególności przewodności elektrycznej, odporności na promieniowanie UV czy bakteriobójczości.

Sposób chemicznej modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu według wynalazku, przedstawiono w poniższych przykładach.

Przykład 1

Przygotowaną do obróbki przędzę bawełny umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,2 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawieszynie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 0,01% o temperaturze 80°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 5 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 100 nm² oraz o grubości 1 warstwy atomowej oraz o stopniu utlenienia na poziomie 5%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 130 m². Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 2

Przygotowaną do obróbki przędzę bawełny umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,3 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawieszynie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 1% o temperaturze 50°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 5 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 500 μm² oraz o grubości 5 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 30%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 1000 m². Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 3

Przygotowaną do obróbki przędzę bawełny umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 5 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 15% o temperaturze 80°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawieszynie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 15% o temperaturze 80°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza

o temperaturze 20°C w czasie 20 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 200 μm^2 oraz o grubości 4 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 20%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 900 m^2 . Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 4

Przygotowaną do obróbki przędzę poliestru umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,2 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 0,01% o temperaturze 80°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 5 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 10 μm^2 oraz o grubości 3 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 10%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 700 m^2 . Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 5

Przygotowaną do obróbki przędzę poliestru umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,3 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 1% o temperaturze 15°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 1 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 200 nm^2 oraz o grubości 1 warstwy atomowej oraz o stopniu utlenienia na poziomie 10%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 300 m^2 . Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 6

Przygotowaną do obróbki przędzę poliestru umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 5 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 15% o temperaturze 80°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 15% o temperaturze 80°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 20°C w czasie 20 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 500 nm^2 oraz o grubości 2 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 10%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 400 m^2 . Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 7

Przygotowaną do obróbki przędzę polipropylenu umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,2 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 0,01% o temperaturze 80°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 5 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 100 nm^2 oraz o grubości 2 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 15%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 1000 m^2 . Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 8

Przygotowaną do obróbki przędzę polipropylenu umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 0,3 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 1% o temperaturze 40°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 1% o temperaturze 50°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 80°C w czasie 5 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 500 nm² oraz o grubości 2 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 10%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 400 m². Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Przykład 9

Przygotowaną do obróbki przędzę polipropylenu umieszczono w układzie rolek obracających się z prędkością 5 m/s. Przepuszczono przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, w wyniku czego wytworzyły się na powierzchni włókna grupy tlenowe, w tym karboksylowe. Następnie przędzę skierowano do kąpeli w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu 0,01% o temperaturze 0°C. Kolejno przeprowadzono proces płukania w wodzie demineralizowanej i przepuszczono przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu 15% o temperaturze 15°C. Tak zmodyfikowaną przędzę poddano procesowi płukania w wodzie demineralizowanej oraz suszeniu w strumieniu powietrza o temperaturze 20°C w czasie 20 sek. Następnie zmodyfikowaną i wysuszoną przędzę poddano nawinięciu na cewkę.

Wykorzystano płatki grafenu o wielkości 700 nm² oraz o grubości 3 warstw atomowych oraz o stopniu utlenienia na poziomie 30%. Płatki grafenu charakteryzowały się powierzchnią właściwą 900 m². Ponadto, utlenione płatki grafenu z przędzą chemicznie połączone zostały etylenodiaminą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chemicznej modyfikacji przędzy z wykorzystaniem utlenionego grafenu, **znamienny tym**, że polega na umieszczeniu przygotowanej przędzy do obróbki w układzie rolek obracających się z prędkością od 0,2 m/s do 5 m/s, przepuszczeniu przędzy przez obszar wzbudzonej atmosferycznej plazmy, przepuszczeniu przędzy przez kąpiel w wodnym roztworze etylenodiaminy o stężeniu w zakresie 0,01%–15% o temperaturze od 0–80°C, płukaniu w wodzie demineralizowanej, przepuszczeniu przędzy przez kąpiel w zawiesinie utlenionego grafenu płatkowego o stężeniu w zakresie 0,01%–15% o temperaturze w przedziale od 15–80°C, płukaniu w wodzie demineralizowanej, suszeniu jej w strumieniu powietrza o temperaturze w przedziale od 20–80°C w czasie od 1 do 20 sek., a następnie nawinięciu zmodyfikowanej przędzy na cewkę.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że modyfikacji podaje się włókna bawełny lub poliestru lub polipropylenu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że rolki obracają się z prędkością 0,3 m/s.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że roztwór etylenodiaminy ma stężenie 1%.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że roztwór etylenodiaminy ma temperaturę 40°C.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że zawiesina utlenionego grafenu płatkowego ma stężenie 1%.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że zawiesina utlenionego grafenu płatkowego ma temperaturę 50°C.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że płatki grafenu są o wielkości od 100 nm² do 500 μm² oraz o grubości od 1 do 5 warstw atomowych oraz ich stopień utlenienia jest w przedziale od 5% do 30% oraz charakteryzuje się powierzchnią właściwą od 130 m² do 1000 m².
9. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że utlenione płatki grafenu z przędzą są chemicznie połączone etylenodiaminą.