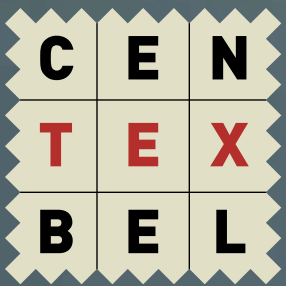


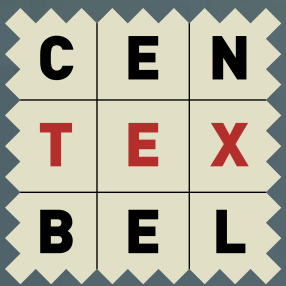
Nanotechnologie en textiel? Mogelijkheden, uitdagingen, valkuilen

Open Forum Antwerpen
21 januari 2011

Dr. Isabel De Schrijver
Centexbel



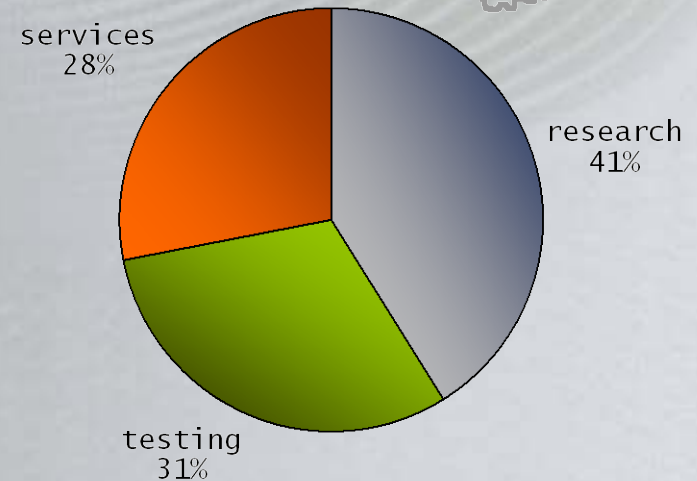
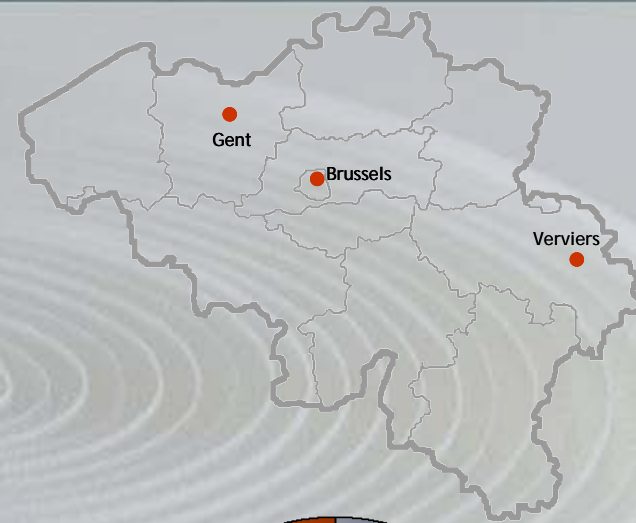
- Centexbel
 - Korte voorstelling Centexbel
- Wat is nanotechnologie?
- Nanotechnologie en textiel?
 - Toepassingen, case studies @ Centexbel
 - Mogelijkheden, uitdagingen, valkuilen...

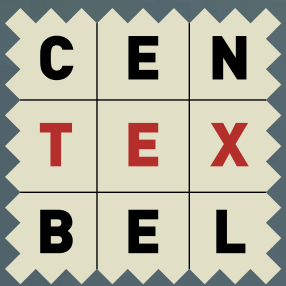


Centexbel: korte voorstelling

Centexbel = Technisch en Wetenschappelijk Centrum voor de Belgische Textielnijverheid

- non-profit
- ledenorganisatie
 - ~ 800 textielproducenten
 - ~ 100 geassocieerde leden
 - samenwerking met derden
- ~130 (50% wetenschappers)
- 2 locaties: Gent – Verviers





Centexbel: korte voorstelling

Labo: fysische, chemische, microbiologische analyse, brandgedrag



Onderzoek @ Centexbel

Functional Thermoplastic Textiles

(compounding, extrusie, (bio)polymeren, (nano)functionalisatie, textiel & toepassingen)



Textiel Coating en Finishing

(coating, finishing & laminatie, enzym behandeling, plasmabehandeling, UV-behandeling, hotmelt,...)

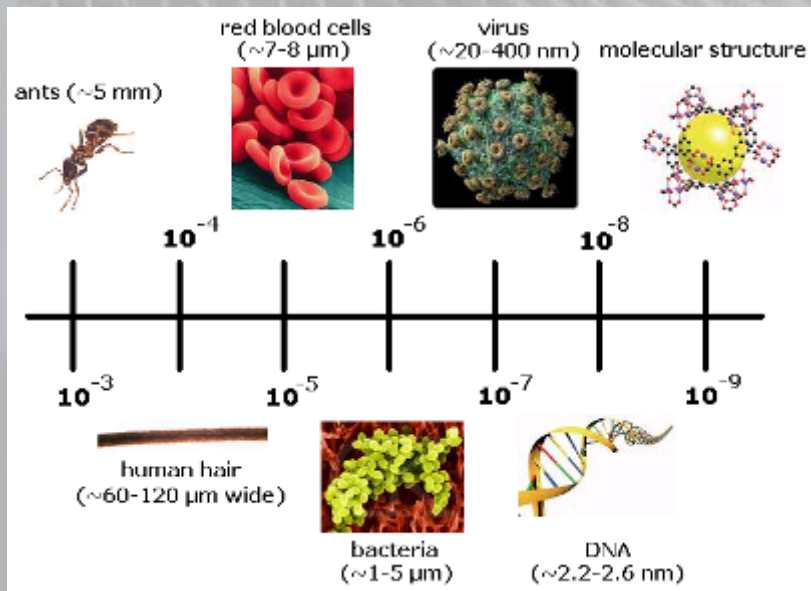


Human Health, Safety & Security

Wat is nanotechnologie?

Nanotechnologie wordt beschouwd als één van de meest belovende technologieën van de 21st eeuw

- ↓ ecologische impact en consumptie van natuurlijke middelen
- ↑ effectiviteit van bestaande consumentengoederen en industriële producten
- ↑ ontwikkeling van nieuwe toepassingen

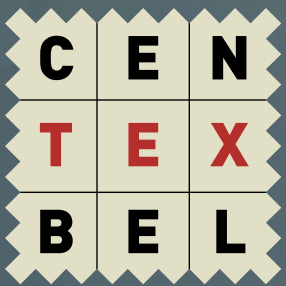


Wat is nano?

→ tenminste één dimensie in de grootteorde 1 – 100 nanometer

Size does matter

→ nanoschaal: ≠ fysische, chemische en biologische eigenschappen in vergelijking met de bulksamenstelling



Nanotechnologie en textiel?

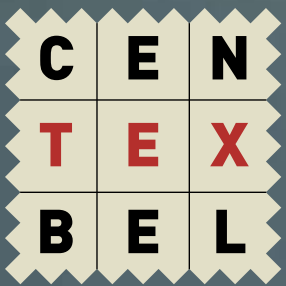
Uitdaging: overdracht nanofunctionaliteit naar textielmaterialen

Textiel = veeleisende toepassing

- Typische methoden om nanotechnologie en textiel te combineren:

	Extrusie	Coating / Finishing
Direct	Nanovezels	Specifieke depositietechnieken: evaporatie, sputtering, ALD, plasma coating,...
Indirect	Nanopartikels: extrusie / compounding	Nanopartikels in 'traditionele' textiel coating formulaties

- Compatibiliteit met bestaande productieprocessen?
 - **Direct: nieuwe installaties noodzakelijk**
 - **Indirect: nieuwe materialen, compatibel met bestaande processen?**

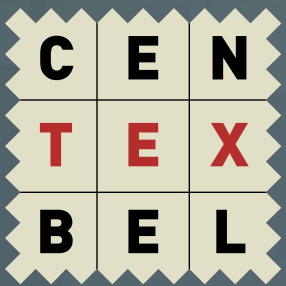


Nanotechnologie en textiel?

- Elke methode heeft specifieke uitdagingen:

	Extrusie	Coating / Finishing
Direct	Productietechnisch - moeilijker te realiseren	Vanuit nano-oogpunt zijn textiel materialen 3D structuren met ruw oppervlak en vaak gecontamineerd
Indirect	Vermijden van agglomeratie (dispersie), compatibel met bestaande compounds	Vermijden van agglomeratie (dispersie), compatibel met bestaande formulaties

- Compatibiliteit met typische textieleigenschappen: duurzaamheid, flexibiliteit, prijs, vergelijkbare mechanische eigenschappen, lage hardheid

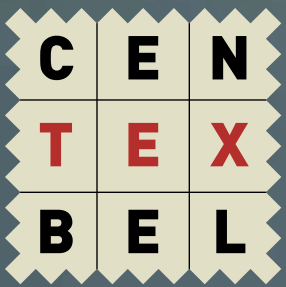


Nanotechnologie en textiel?

Micro - nanovezels

	Extrusie	Coating / Finishing
Direct	Nanovezels	Specifieke depositie technieken: evaporatie, sputtering, ALD, plasma coating,...
Indirect	Nanopartikels: extrusie / compounding	Nanopartikels in 'traditionele' textiel coating formulaties

- Microvezels < 1 dtex ($\pm 10 \mu$): directe extrusietechnieken
- Sub μ -fibre 0.1- 0.01 dtex (enkele tot 1μ): melt-blown, bico (split garens, "Islands in the sea" – oplossen van matrix)
- 100 nm \sim 0.0001 dtex: electrospinning



Nanotechnologie en textiel?

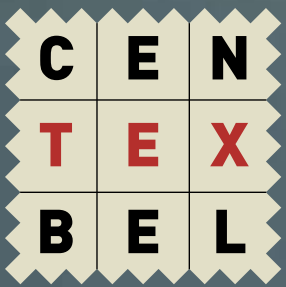
Micro - nanovezels

Waarom fijnheid nastreven?

- Zachtheid: “peau de pêches” – zelfs harde en stugge materialen voelen zacht aan bij fijne diameters – vooral van belang bij kledij, hygiënetextiel,...
- Verhogen van specifiek oppervlak: 10x fijner filament = 100 x langer (zelfde gewicht) = 10 x groter oppervlak
 - Interactie met gassen, chemicaliën, “vuil deeltjes”
 - Sensoren, veiligheidskledij, stofdoeken

Nadelen van fijne vezels?

- Productietechnisch - moeilijker te realiseren:
 - Hogere eisen aan polymeren en additieven (nano)
 - Hogere eisen aan (extrusie)apparatuur (duurder)
 - Complexiteit spin-platen, spin-balken
 - Machine-output is geringer

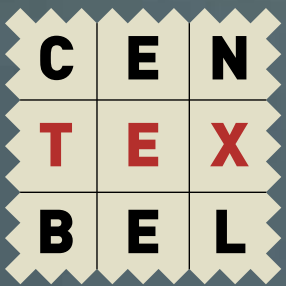


Nanotechnologie en textiel?

Micro - nanovezels

Nadelen van fijne vezels?

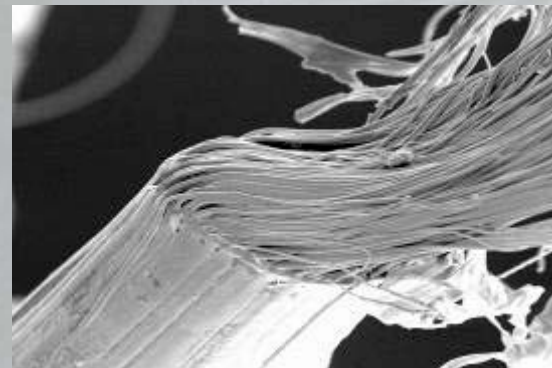
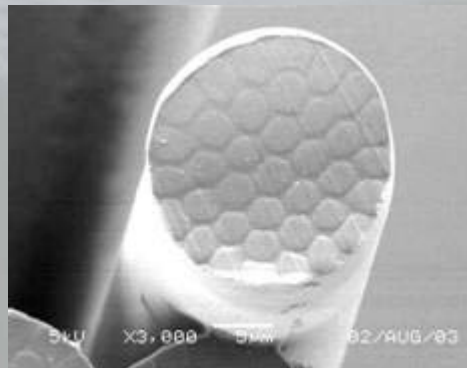
- Sterkte van de individuele vezel wordt gering
 - Zelfs als intrinsieke sterkte (cN/dtex) behouden blijft
 - Beperkingen bij verwerkingen (abrasie, stofvorming)
 - Beperkingen naar gebruik: abrasie, resiliëntie
- Kleurdiepte is geringer
 - Fijnere vezels vergen diepere pigmentatie (extrusie)
 - Fijnere vezels vergen hogere kleurstof% (verven)
 - Snelheid van aanverven – hoger (inegaliteit)
 - Groter oppervlak – mogelijks lagere echtheden (wrijf en natte echtheid)
 - Snellere degradatie oiv licht



Nanotechnologie en textiel? Micro - nanovezels

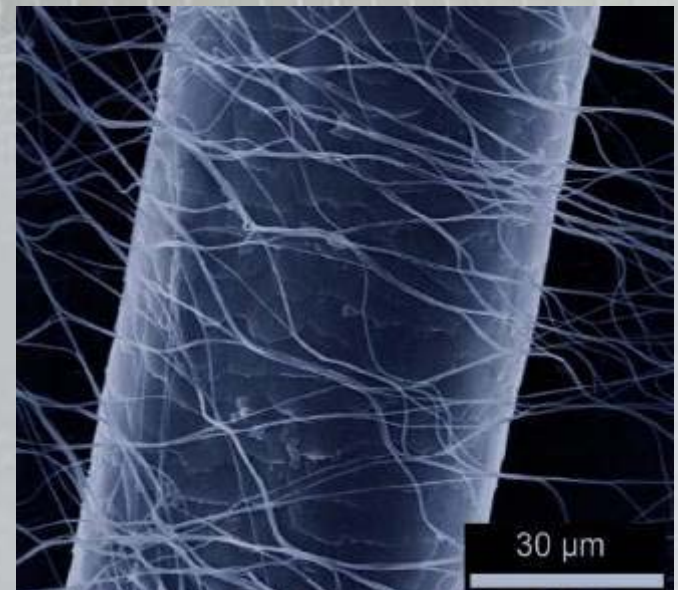
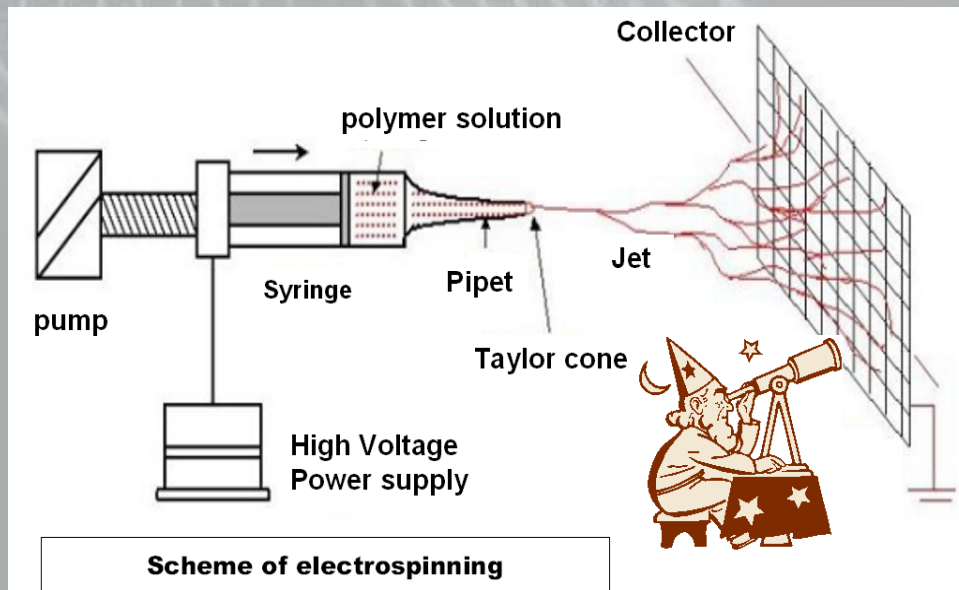
Bico

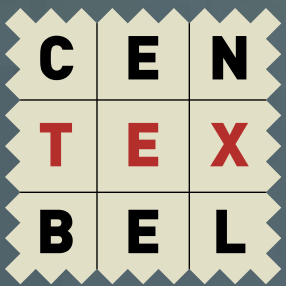
- Segmented pie:
 - Splitsen van 2 polymeren bv. PA/PET, PET/PP , ...
 - Verwijderen van matrix polymeer (polyvinylalcohol PVOH)
 - Hollow segmented pie (artificieel leder – touch)
- Islands in the sea
 - Matrix polymeer oplossen of mechanisch verstoren
 - Eilanden: geven microvezels



Electrospinning

- Vezel wordt afgelegd als vlies
- Zeer lage productie
- Medische toepassingen, filter toepassingen en barrière effecten, katalysatoren, sensoren, ...





Nanotechnologie en textiel?

Nano gemodificeerde oppervlakken

	Extrusie	Coating / Finishing
Direct	Nanovezels	Specifieke depositie technieken: evaporatie, sputtering, ALD, plasma coating,...
Indirect	Nanopartikels: extrusie / compounding	Nanopartikels in 'traditionele' textiel coating formulaties

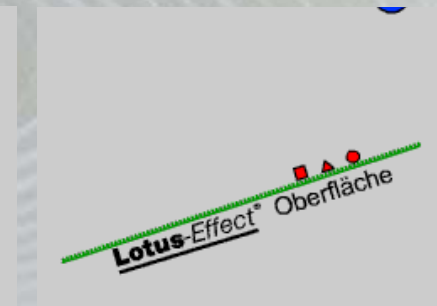
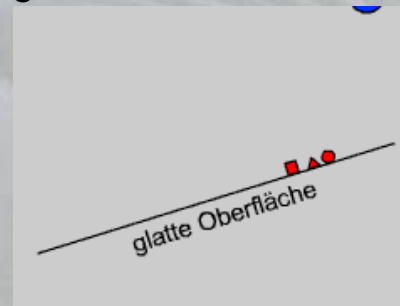
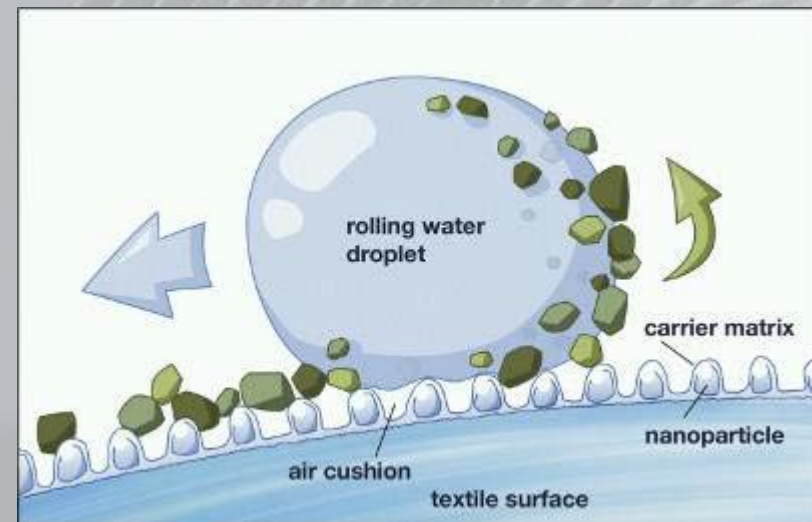
Nano gemodificeerde oppervlakken

- Lotus-effect
- Sol-gel coating
- ALD
- Plasma coating
- ...

Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

Lotusbloemeffect

- Combinatie micro- en nanostructuren
- Betere resultaten dan met fluorcarbon
- Water, olie en vuil wordt verwijderd



MAAR... abrasiegevoelig, effect gaat verloren wanneer de structuur wordt beschadigd

Natuurlijk lotuseffect: herstel is mogelijk

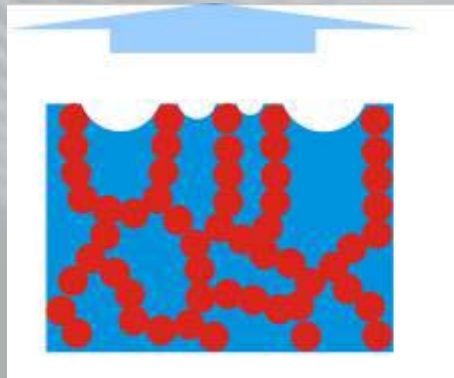
Textiel: herstel is (nog) niet mogelijk

Nanotechnologie en textiel?

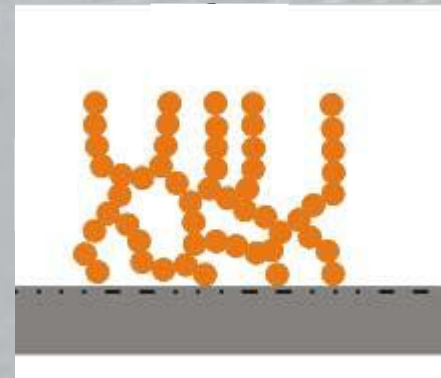
Nano gemodificeerde oppervlakken

Sol gel coating

- Sol = colloïdale oplossing van metaaloxides
- Gel = fase geproduceerd na verdamping van het solvent
- Drogen van de gelfase → nanoporeus oppervlak

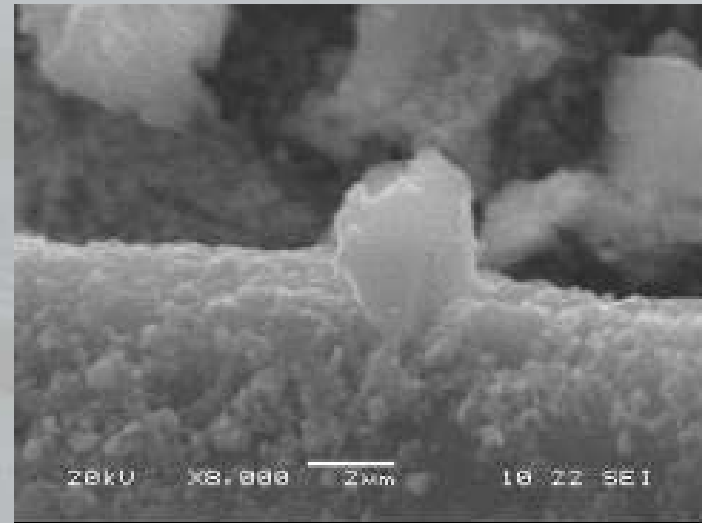
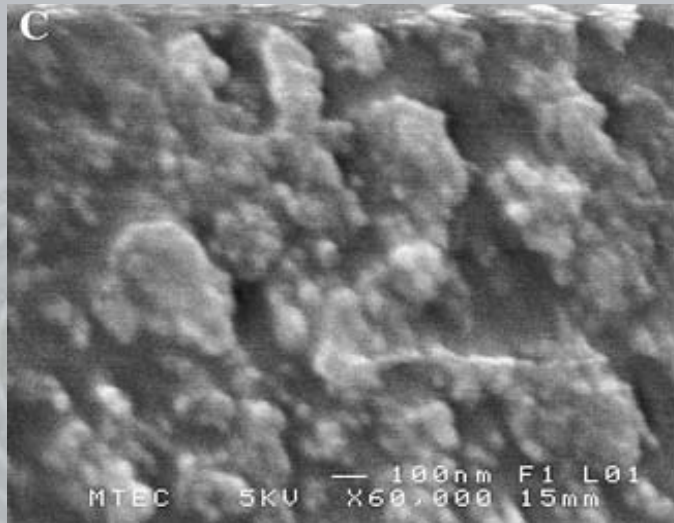


Gel fase voor drogen



Na drogen

Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken



Harde, duurzame nanolaag, Si-O-Si gebaseerd, eenvoudig te functionaliseren → antimicrobieel, hydrofoob, hydrofiel, abrasie verhogend, ...

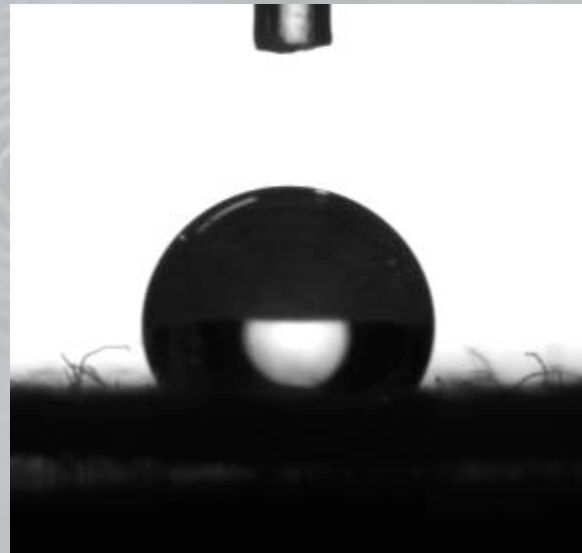
Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

- Water contacthoekmetingen op katoen:

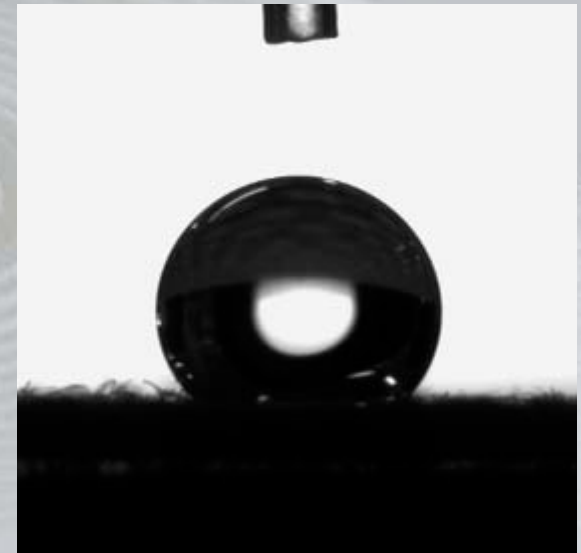
Referentie



Sol-gel



Fluorinated sol gel

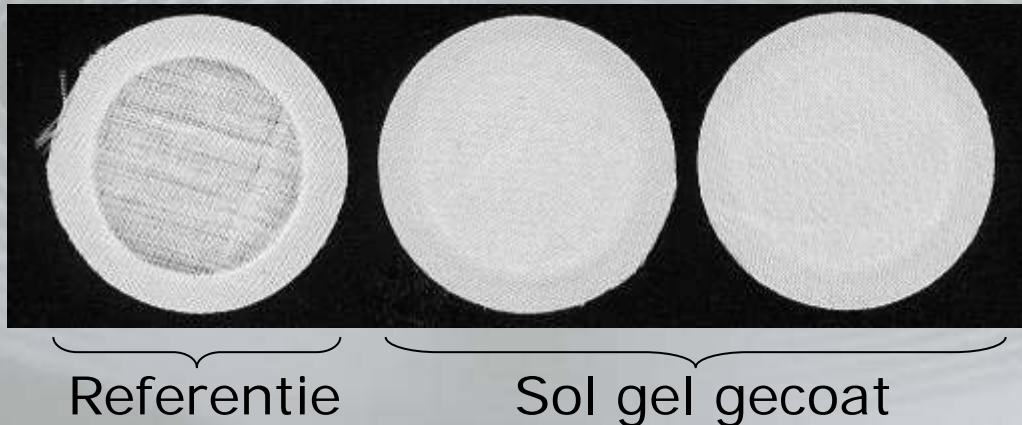


- Eveneens goede oleofobiciteitsniveaus kunnen bekomen worden

Sol gel nanolaag → easy/ self cleaning eigenschappen

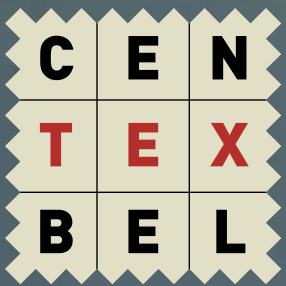
Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

- Martindale Testing (EN ISO12947 - part 2):
 - Evaluatie abrasieweerstand
 - PES na 100000 cycli



- Vergelijkbare resultaten op katoen en PP weefsel

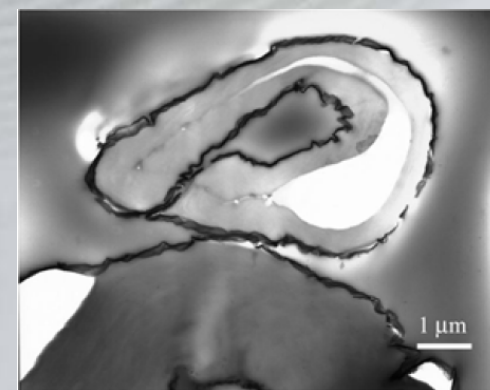
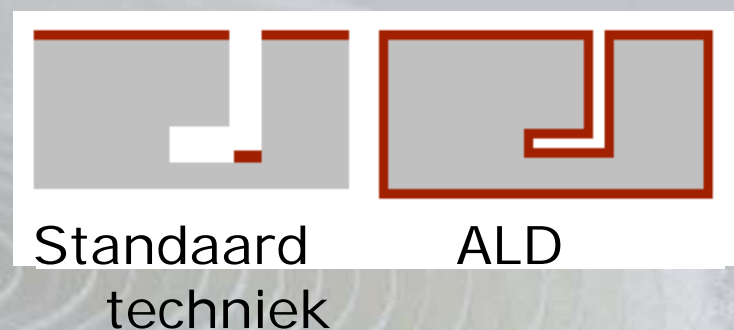
Nanolaag → impact op abrasieweerstand



Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

ALD – Atomic Layer Deposition

- Depositie via ALD:
 - Atomic Layer Deposition
 - Proces bij lage drukken (in vacuum kamer)
→ **conforme coatings**
- Voorbeeld: ALD depositie op katoenvezels
→ Extreem conform
→ Mogelijkheid vorming anti-corrosielaag



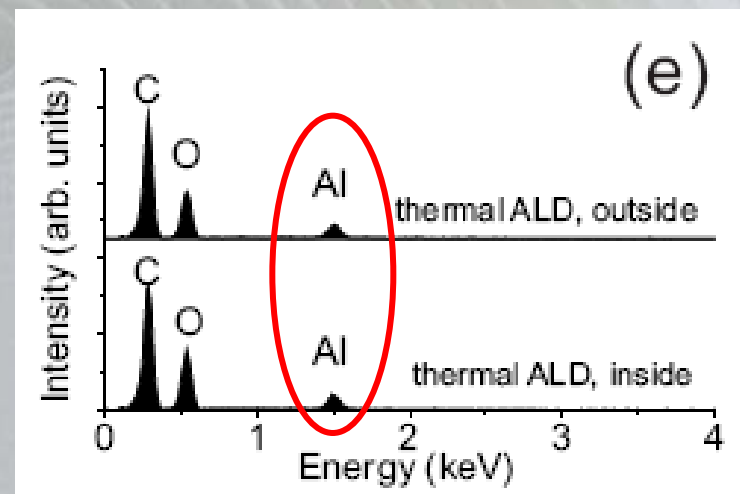
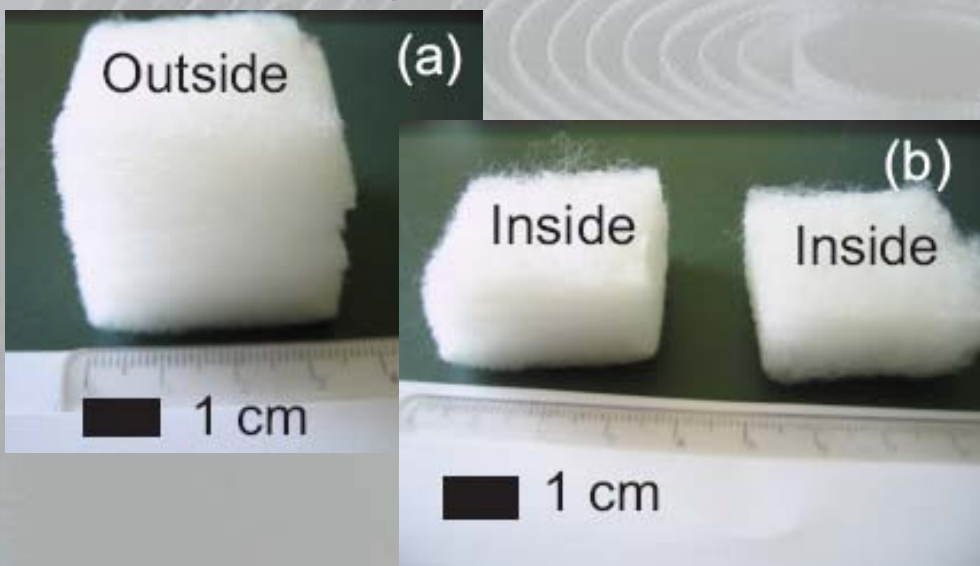
C E N

T E X

B E L

Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

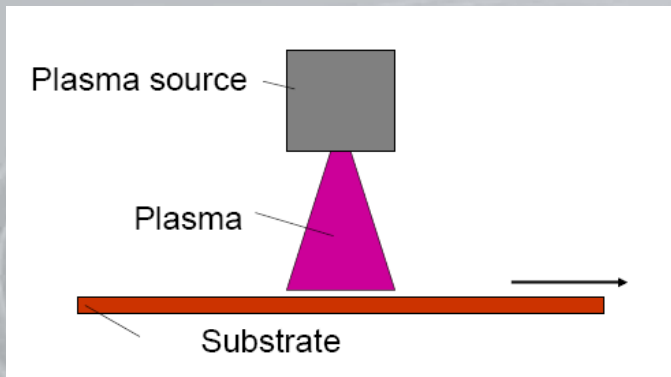
- Voorbeeld*: ALD depositie op non woven (NW):
 - Al-oxide (Al_2O_3) depositie
 - PES NW kubus dimensies: zijde = 3.5cm
 - XPS analyse: penetratie of coating?



Depositie is uniform doorheen het staal

Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

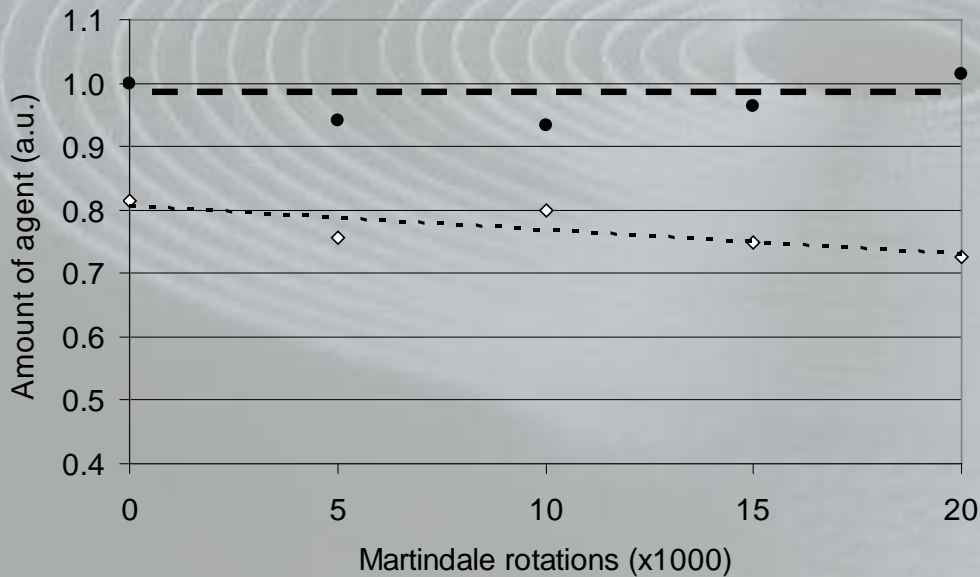
Atmospheric plasma coating



- "Removal": reinigen, etsen, steriliseren
- "Addition":
 - Activatie: (tijdelijke) toename oppervlakte-energie
 - Functionalisatie: (permanente) introductie chemische groepen
 - Depositie / coating

Nanotechnologie en textiel? Nano gemodificeerde oppervlakken

- Voorbeeld: antimicrobiële coatings
 - goede antimicrobiële effecten (log 4 reductie)
 - minimale add-on (0.2g/m², i.e. <10 nm)
 - goede abrasie resistentie (Martindale testing)



plasma & depositie

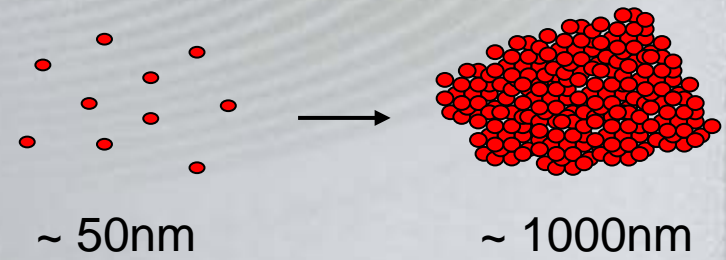
enkel depositie

Geen degradatie coating tot 20.000 rotaties

	Extrusie	Coating / Finishing
Direct	Nanovezels	Specifieke depositie technieken: evaporatie, sputtering, ALD, plasma coating,...
Indirect	Nanopartikels: extrusie / compounding	Nanopartikels in 'traditionele' textiel coating formulaties

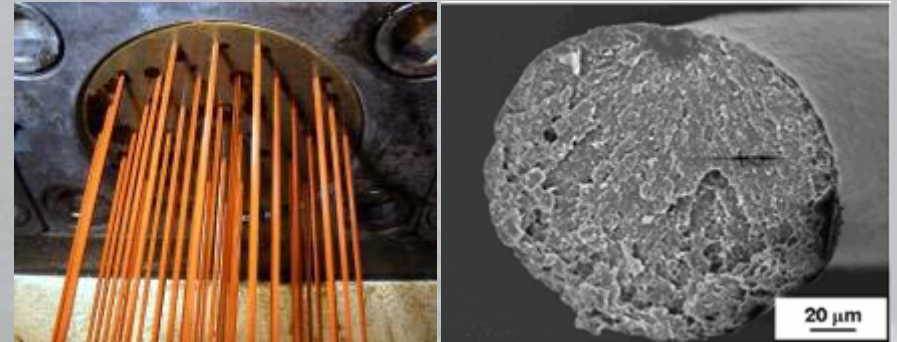
Nanopartikels: < 100 nm

- 1D nanopartikels (plaatjes)
- 2D nanopartikels (tubes, rods)
- 3D nanopartikels (sferische deeltjes)



Fundamentele uitdaging: agglomeratie vermijden (!)

Beperkingen huidige additieven?



- **grootte** additieven
- vaak onvoldoende **thermostabiliteit**
- negatieve invloed op **eigenschappen**
- enkel **lage concentraties** mogelijk = te laag voor het verkrijgen van de gewenste eigenschappen



**NANOCOMPOSITEN → NIEUWE PERSPECTIEVEN
in TEXTIELTOEPASSINGEN !**

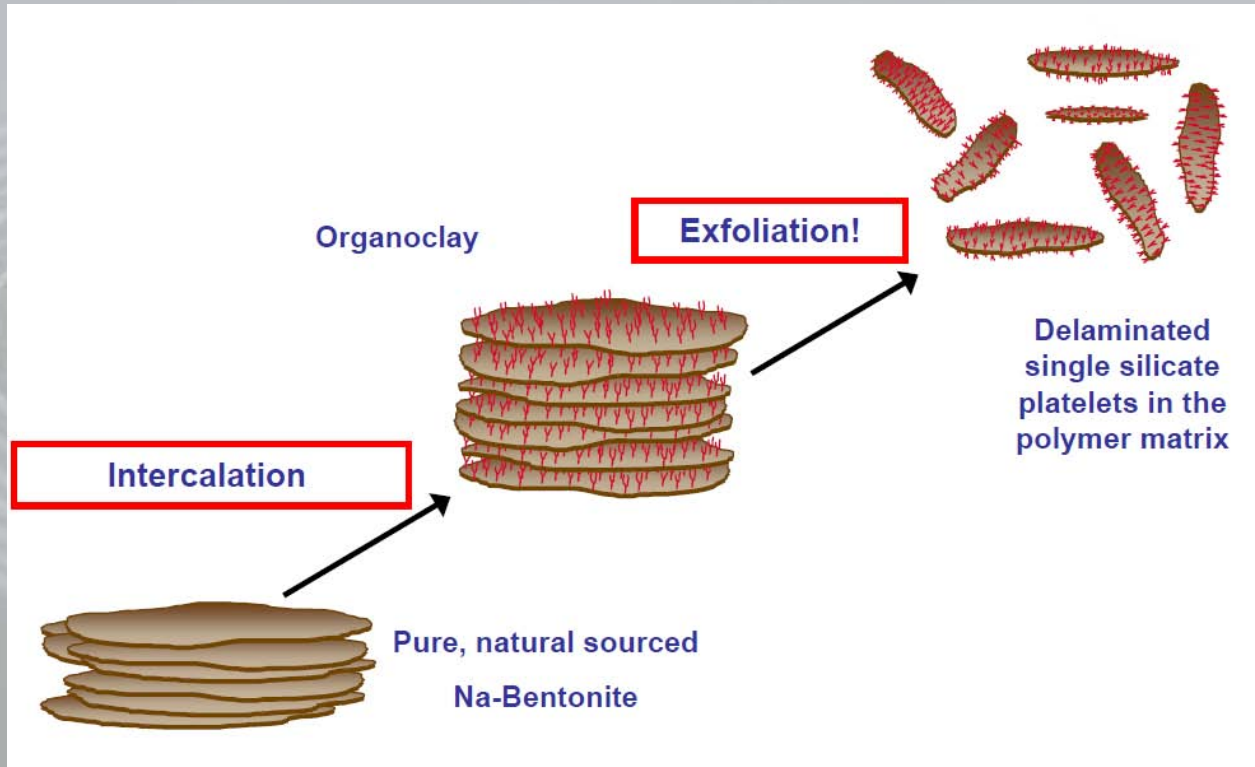
1D nano: nanoklei

- Natuurlijk: montmorilloniet, hectoriet, sepioliet,...
- Synthetisch klei (geen onzuiverheden)

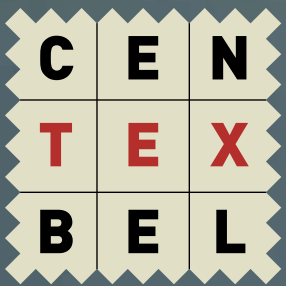


Geclaimde eigenschappen:

Verbeterde mechanische eigenschappen, FR gedrag, thermische stabiliteit, krimpreductie, barrière eigenschappen (films, air-tight layers)



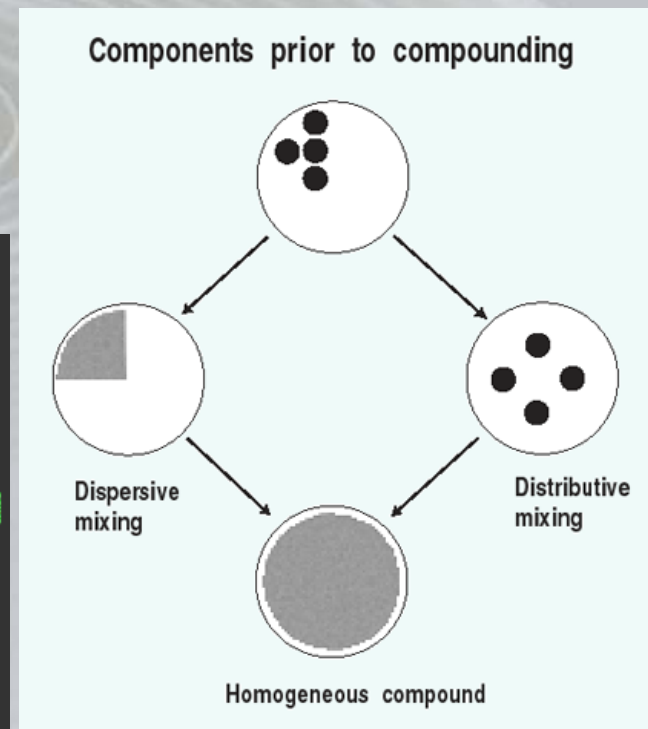
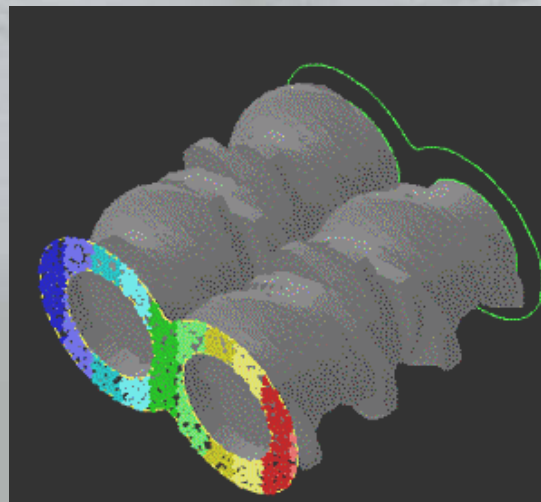
Polymeren: hydrofoob
Niet gemodificeerd nanoklei → moeilijke dispersie → oppervlaktemodificatie noodzakelijk



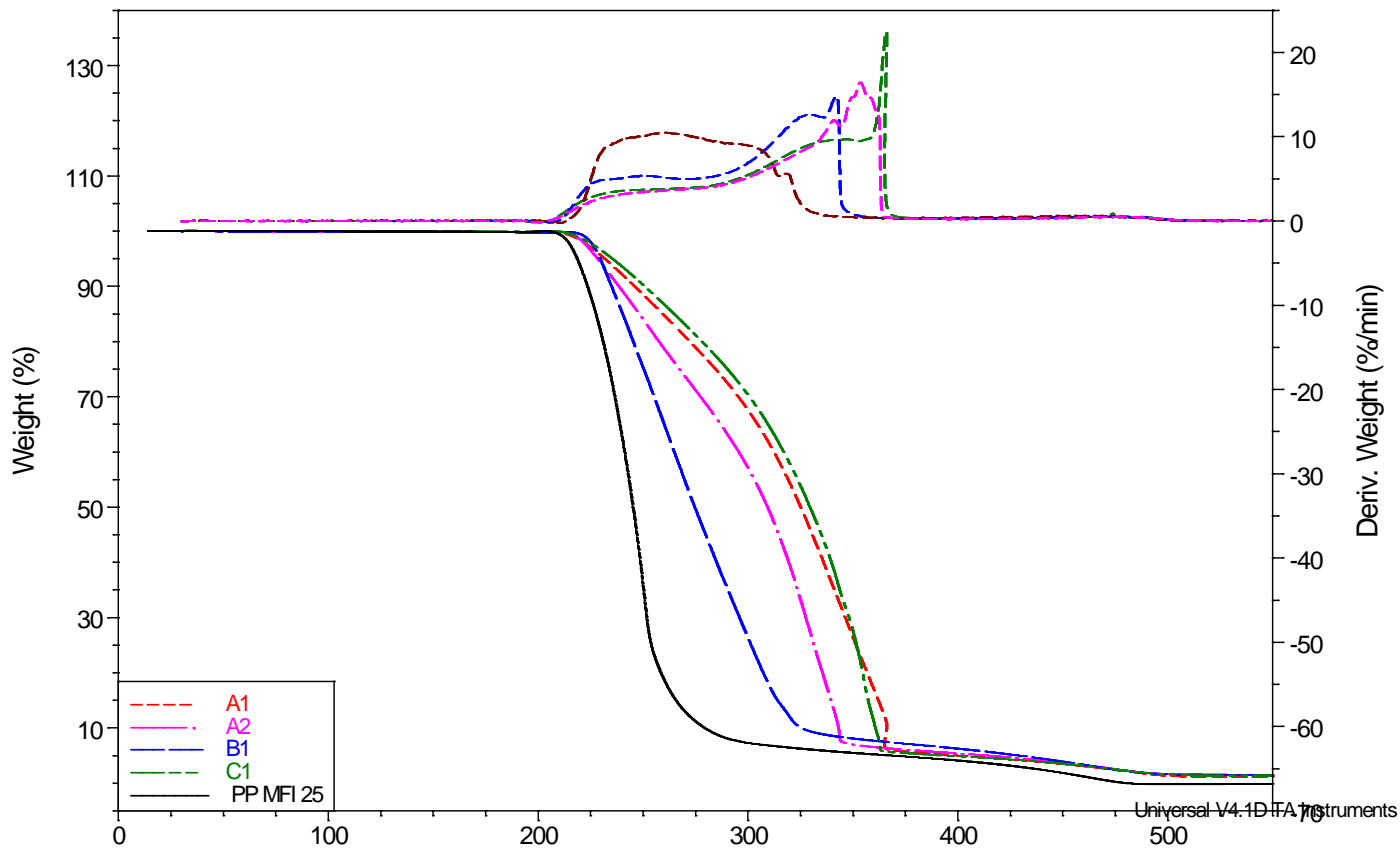
Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

Speciale compounding know-how is noodzakelijk

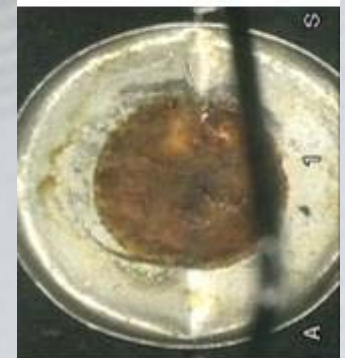
- twin screw extruder (co-rotating, $L/D > 40$)
- tenminste twee ventilatiepoorten (vacuum)
- controle over elke individuele barrel zone
- gravimetrische doseerinstallatie
- hoge torque



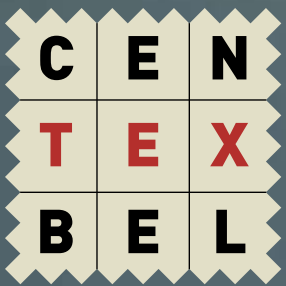
Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels



NO CHAR



CHAR



Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

Health and safety?

- Blootstelling = inademing stof
→ geen nanopoeider
- Eindproducten
→ organoklei encapsulated (0.5 – 5 w%)
- Quaternaire ammonium chemie
→ aan klei gebonden
→ geen blootstelling

Gezondheidstudies

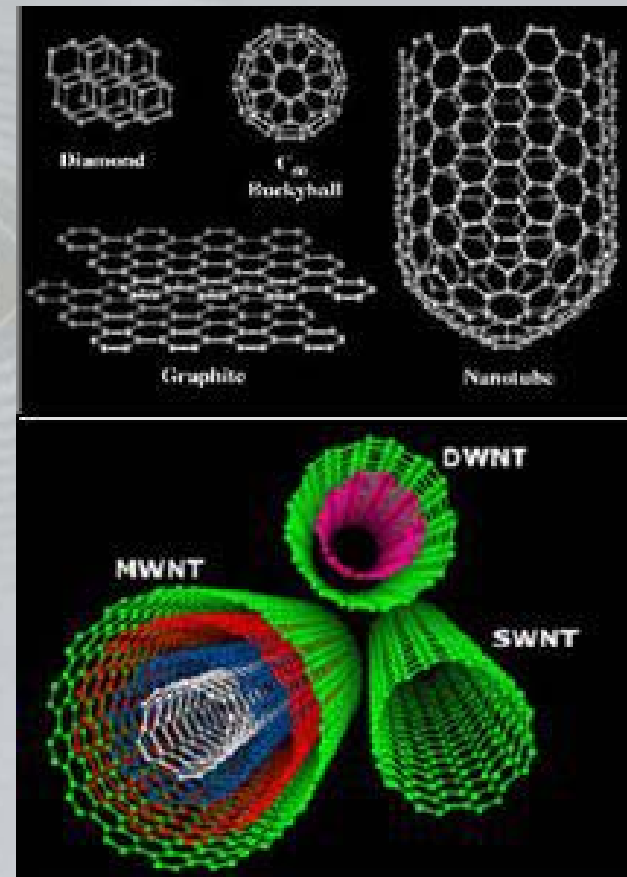
- Niet geabsorbeerd via orale blootstelling
- Geen systematische opname via de huid
- Niet inadembaar
- Niet toxisch

2D nano: nanotubes (carbon nanotubes)

- **Modificatie van C**
 - Buisje van grapheen sheet
 - Ideal: gesloten aan het einde
- **Metallisch of half-geleider**
 - Bepaald door de oprolrichting
- **Single wall – Multi wall**

Geclaimde eigenschappen

- ultrasterk
- geleidend
- perfecte dimensionele stabiliteit
- werkzaam bij lage concentraties

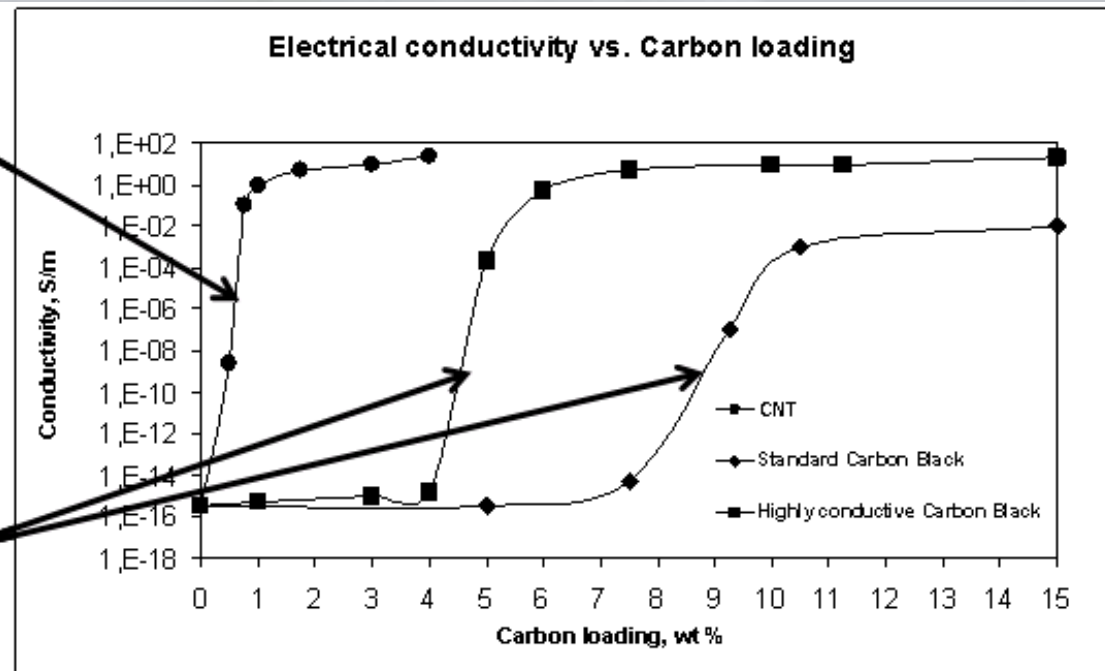
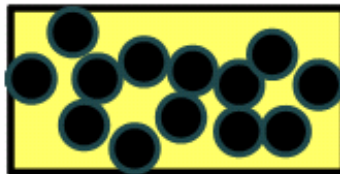


Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

High Aspect
ratio particles,
Carbon Nano
Tubes (CNT)



Round
particles, e.g.
Carbon Black

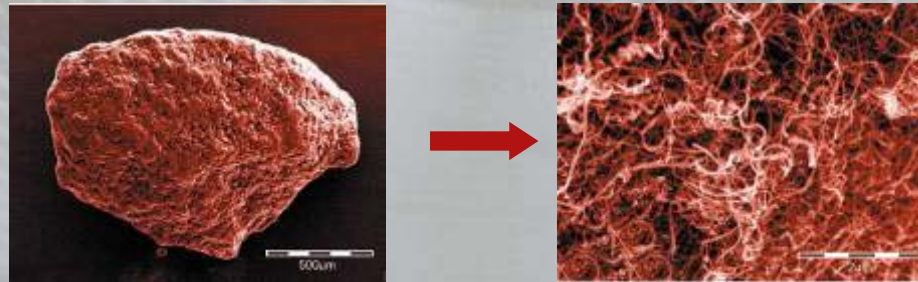


Source: Nanocyl

Carbon nanotubes in extrusie toepassingen

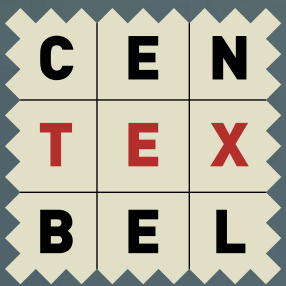
PA6 en PP masterbatches (15 % CNTs) → twin screw compounder → compounds (verschillende CNT concentraties)

Eigenschappen zijn afhankelijk van dispersiegraad en concentraties CNTs



Aggregatie van CNTs

- fysische aggregatie: μm level inter-tube interactie
- chemische aggregatie: van der Waals krachten



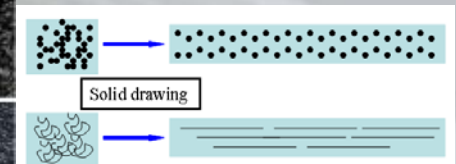
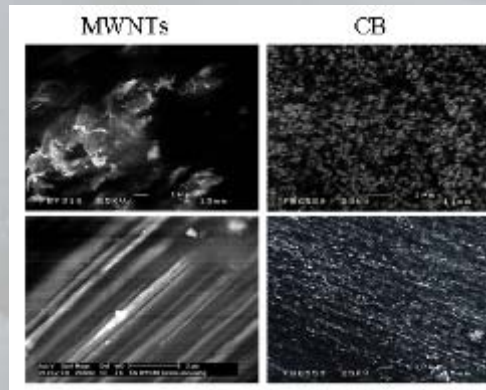
Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

→ Dispersie = knelpunt, uitdaging voor toepasbaarheid CNTs in garextrusieprocessen

garextrusie → strenge dispersie-eisen (deeltjesgrootte → aggregaten dienen kleiner te zijn dan 5 μm !)

- Diameter vezel – enkele micron
- Verspinbaarheid: take-up speed 1000-2000m/min + drawing process (draw ratio PA6: 2.5, PP: 3)
- Filter mess size – 1/10 micron

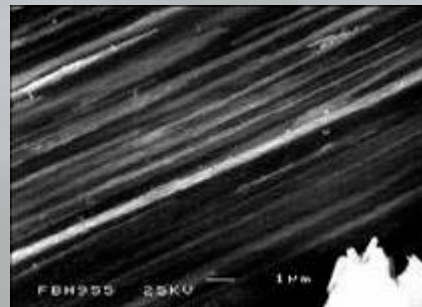
→ Uitlijning carbon nanotubes tijdens verstreking
→ verlies van geleiding
Non-stretched tape: $10^4 \Omega$
5x stretched tape: $10^5 \Omega$
10x stretched tape: $10^7 \Omega$



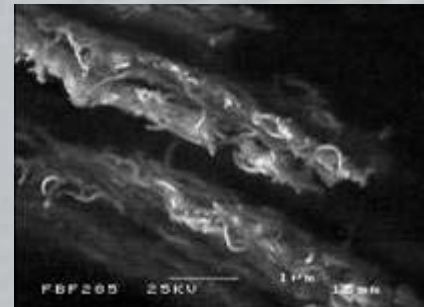
Thermische nabehandeling is noodzakelijk



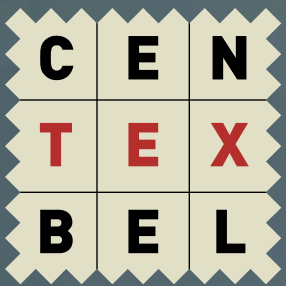
as extruded



solid state drawn



solid state drawn & annealed



Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

Carbon nanotubes in coating toepassingen

- Step 1: combinatie CNT met coating binders
- Dispersiemethodes
- high speed mixing
 - ultrasonic dispersion
 - **Experimentele observaties**
 - Sterke verdunning
 - **1% CNT dispersie**
 - **40% binder dispersie**
 - Toename viscositeit
 - Evaluatie compatibiliteit



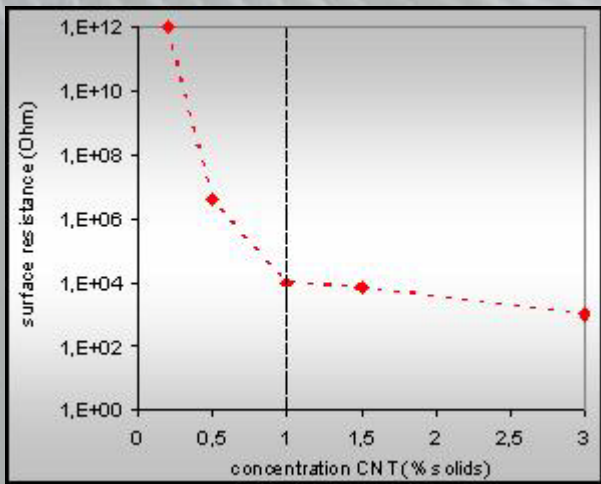
- Step 2: evaluatie CNT dispersies

Evaluatie compatibiliteit CNT-dispersie met coating dispersie

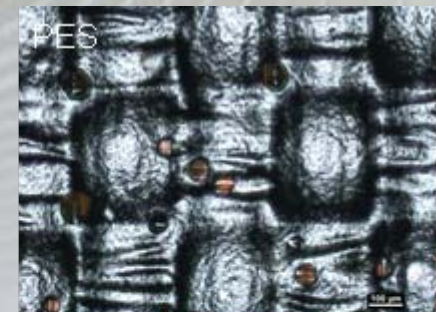
- Microscopische observatie
 - Goed compatibiliteit:
 - CNT niet zichtbaar
 - homogeen oppervlak
 - zwarte oplossing
 - Niet compatibel:
 - aggregaten van CNT-deeltjes
 - fasescheiding



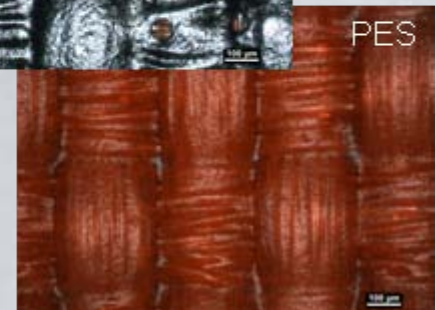
- Step 3: applicatie van CNT coatings + meten elektrische geleiding
 - 1% - 3 % CNT
 - resistiviteit: 10^3 to $10^6 \Omega$



with CNT

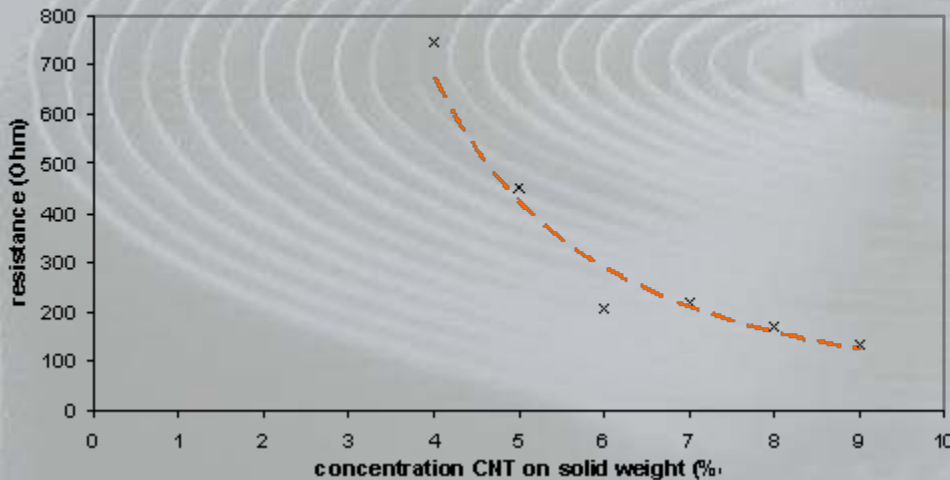


w/o CNT



- 4% to 9 % CNT
- 1 en 2 lagige coatings
- resistiviteit: 132 Ω (2 layers)

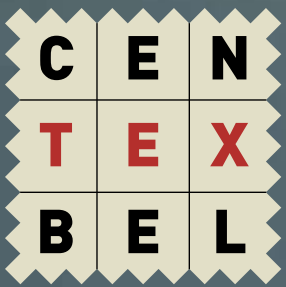
electrical conductivity measurements on coatings (ISO 2878)



% CNT	1 layer (Ohm)	2 layers (Ohm)
4	1830	746
5	1330	451
6	600	206
7	775	219
8	364	169
9	325	132

Conclusions

- CNT zijn compatibel met binders voor textielcoatings
- conductiviteit level: anti-statisch – geleidend 130 Ω



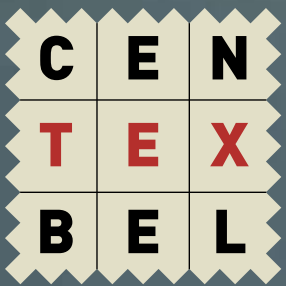
Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

Health and safety?

Gebrek aan standaarden, onvoldoende kennis over onzuiverheden, functionalisaties, impact op mens en milieu

Grote onzekerheid → onderzoek afhankelijk van type CNTs → niet toepasbaar op alle CNTs

- Verwacht **biopersistent**
- Vezel → $> 15-20 \mu\text{m}$: niet verwijderd door de longen (// asbestos paradigm)
- Metaal contaminaties & “nanoparticle effect” → **oxidatieve geïnduceerde ontsteking en toxiciteit**



Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

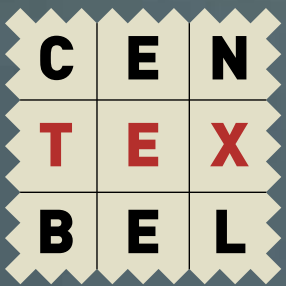
- carbon nanotube diameter = 10 to 15 nanometers
- lengte = 1 and 10 μm
- productieproces → carbon nanotubes komen voor in agglomeraten: diameters = 4000 microns, typisch 50 tot 900 micron.



Aggregatie van CNT door fysieke en chemische interactie

CNTs @ Centexbel:

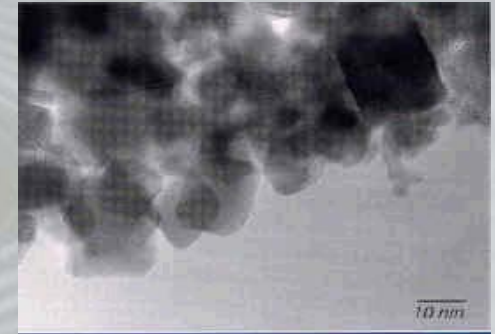
- CNTs als dispersie of masterbatch, geen CNT poeders
- laag risico op blootstelling



Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

3D nano

- Metaaloxides: TiO_2 , ZnO , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , CuO , Al_2O_3 ,...
- Gecombineerde oxides: ITO,...
- Metalen: Ni, Ag, Zn, Sn, Co,...
- Bucky balls, fullerenes,...



Geclaimde eigenschappen

Antimicrobieel, antistatisch, self-cleaning, flame-retardant, verbeterde mechanische eigenschappen, UV-shielding, abrasie bestendig, geleidend, ...

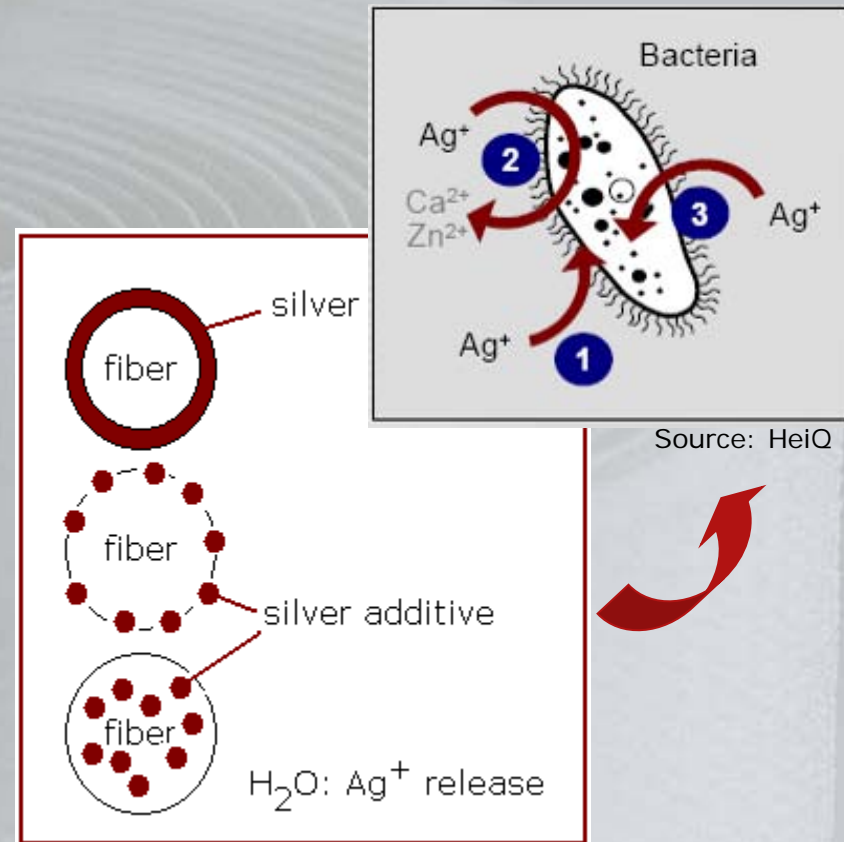
Antimicrobieel

Probleem: bacterie & textiel

- verminderd comfort
- geur
- verkleuring
- Verminderde levensduur textiel
- cross-contamination

Nanosilver

- Beschadigt celmembraan
- Vervangt Ca^{2+} en Zn^{2+} ionen
- Interactie met celmoleculen die S, O en N bevatten



C E N
T E X
B E L

Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

**Fresh Test
 (Tomato_15 days)**



**Nano-silver Box
 (Nano-silver 300ppm)**



**Conventional Box
 (without nano-silver)**

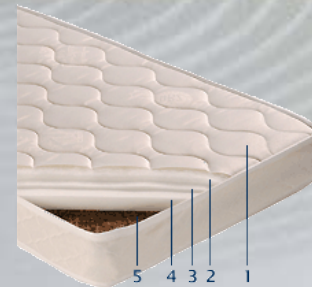
**Fresh Test
 (Bread_15 days)**

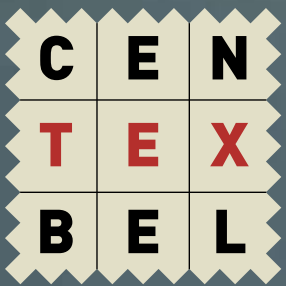


**Nano-silver Box
 (Nano-silver_300ppm)**



**Conventional Box
 (without nano-silver)**





Nanotechnologie en textiel? Nanopartikels

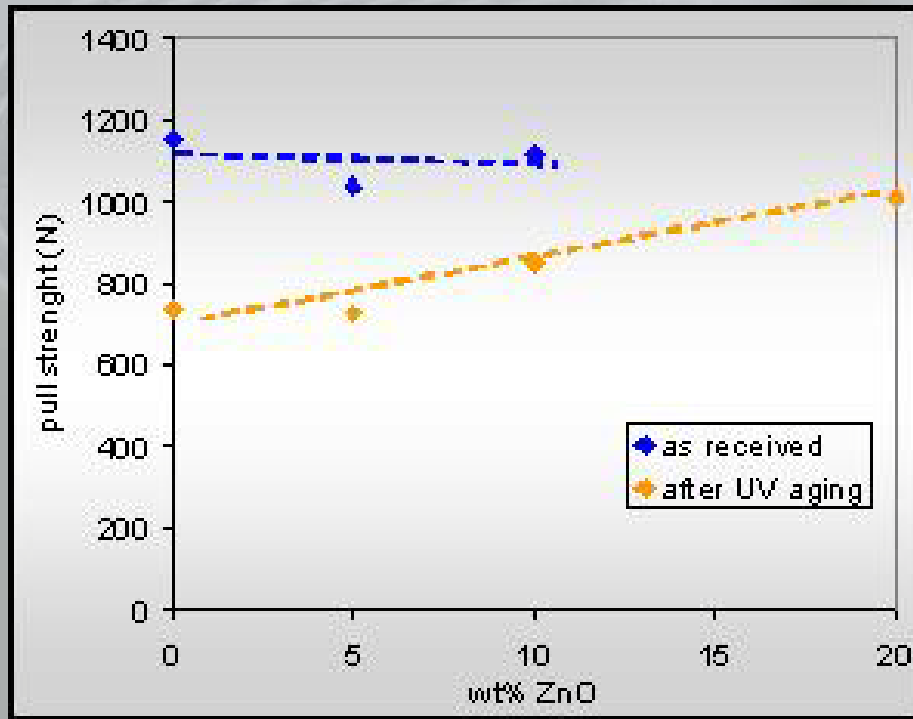
- Effectief in lage concentraties (10 ppb in water)
- Lage bacteriële resistentie
- Lage toxiciteit

Nanosilver

- Hoeveel zilver wordt gebruikt?
 - Waar gaat het naartoe?
 - Welke schade brengt het aan?
- ➔ Onvoldoende antwoorden, speculaties in plaats van wetenschappelijk onderbouwde informatie
- ➔ Discussie rond zilver (waar reeds redelijk wat over gekend is) verplaatst zich naar nanozilver (waarvan nog maar weinig geweten is)

UV beschermende textiel coatings

Gebruik van ZnO NP voor UV bescherming



20% ZnO nanodeeltjes → behoud van de treksterkte na 200 uur QUV testing

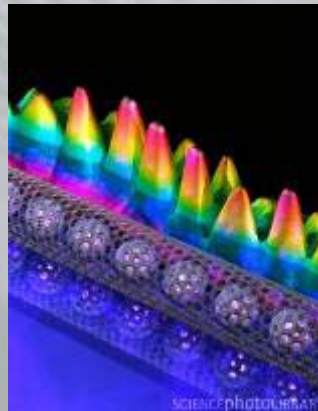
ZnO (als ook nano-Ag en TiO₂) → self-cleaning en antimicrobiële eigenschappen

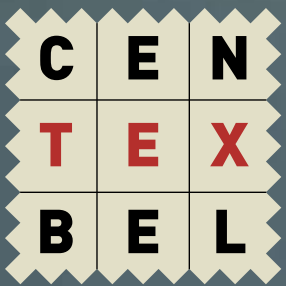
C E N

T E X

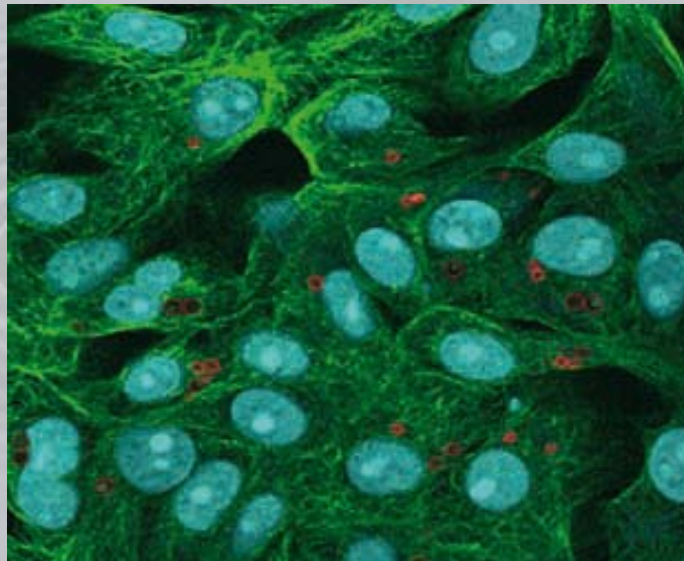
B E L

- Mits realistische verwachtingen kan nanotechnologie voor technologische meerwaarde in textielproducten zorgen!!!
- Science fiction en eeuwen oud
- Marketing
- Veel progressiemarge, overheid is gevoelig voor het thema!!





Nanotechnology: small things, big effects



Bedankt voor de aandacht!

Isabel De Schrijver
+32 9 243 82 35
ids@centexbel.be

Luc Ruys
+32 9 243 82 33
lr@centexbel.be