Studies in Functionalisation of Textiles using Polyurethane Coatings

INDRAJIT CHANDRAKANT BRAMHECHA

DEPARTMENT OF TEXTILE & FIBRE ENGINEERING
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
HAUZ KHAS, NEW DELHI-110016
JANUARY 2022

© Indian Institute of Technology Delhi (IITD), New Delhi, 2022

Studies in Functionalisation of Textiles using Polyurethane Coatings

by

INDRAJIT CHANDRAKANT BRAMHECHA

Department of Textile & Fibre Engineering

Submitted
in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy
to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI
JANUARY 2022

Dedicated to the mother land

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis titled **"Studies in Functionalisation of Textiles using Polyurethane Coatings"**, being submitted by Mr. Indrajit Chandrakant Bramhecha to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of Doctor of Philosophy, is a record of bonafide research work carried out by him. He has worked under my guidance and supervision and fulfilled the requirements for submission of the thesis which has attained the standard required for a Ph.D. degree of this Institute.

The results contained in this thesis have not been submitted, in part or in full, to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

16/06/2022

Dr. Javed Nabibaksha Sheikh
Associate Professor
Department of Textile & Fibre Engineering
Indian Institute of Technology Delhi New Delhi - 110016, India

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have the essence that it has without the persistent scholastic, philosophical and emotional support provided by the following people.

Foremost, I revere the patronage and extreme cooperation bestowed upon me by my supervisor, Dr Javed N. Sheikh, throughout my PhD. He has taught me more than I could ever give them credit for here, and have shown me, by examples, what good academicians should be akin to.

I am highly grateful to my SRC members, Prof. Joshi, Prof. Butola and Prof. Saha (Dept. of Materials Science and Engineering) who manifested their excellence in their suggestions that helped me to improve my research work. I also wish to record my profound gratitude to all the teachers of our Department, as it is their collective efforts over the years that I enjoyed the privilege to comfortably work amidst state-of-the-art infrastructure with almost all required facilities at hand. I am also grateful to the reviewers of my journal articles for their valuable feedback that helped improve the quality of my research work.

Next, I would like to take this opportunity to thank all the Lab Technicians and other staff of our Department, for their kind help. Here, I extend special appreciation to Mr. Suresh, Mr. Veerender and Mr. Biswal who often reached out to extend their services beyond the call of their duties.

I extend my gratitude to all the old and present members of my research group, my Lab and my Department for rendering 24×7 selfless support. My heartiest gratitude to Mr. Prasun, Mr Chandra jeet, Dr Rahul, Dr Sanchi, Mr Ankit, Dr Nagender and Mr Ankur. No words can portray my deep feeling of appreciation for Dr. Ghosh. I deeply feel the need to thank the Govt. of India (past and present) for the welloiled campus and hostel. The verdant and flourishing beauty of the campus, maintained by the gardeners, rejuvenated me and rekindled my spirits daily. My gratitude goes out to all teachers who shared their expertise and values at all levels of my academic education, and made me competent enough to pursue PhD from this esteemed institution.

I would like to thank wellness club for making me energetic and fresh by arranging the yoga classes and different activities like Meditation sessions, international yoga day festival, etc. The wellness club helped me to maintain balance at physical as well as mental level.

The last round of thanks goes to the most important people at my personal front:

- First of all, my Grandparents Adv. Umedmal, Mrs Vijayabai and parents Mr Chandrakant and Mrs Deena, who by their labour and perseverance, provided me unremitting inspiration and patience to face the challenges encountered during my PhD; and also, for giving me complete liberty in all aspects of life and for trusting my decisions.
- My wife Sonal, being my pillar support by taking care of matters single handedly that may have disturbed me and adjusting accordingly in time of needs. Daughter Ms Bhumika for making me stress free after returning home.
- My sister Teesha, brother-in-law Lokkish, brother Aishwary and sister-in-law Khushbu; My in laws Ghevarchand, Suhas, Aarti and Shrenik Gadiya for support whenever needed in all walks of life.
- My beloved Hostel friends Mukesh, Chetan, Ayush, Anurag and also the batchmates Gurneet, Priyal, Priyanka, Rupali, Ashok and Dr Vikas.

I humbly extend my thanks to all those who directly or indirectly contributed to the completion of this research work. Last but most important, I thank Almighty God for enclosing me with such wonderful people in all walks of my life who made me accomplish this endeavour in a pleasantly fruitful manner.

INDRAJIT CHANDRAKANT BRAMHECHA

ABSTRACT

Textiles had evolved from simple apparel to multifunctional textiles due to increasing consciousness about the quality of life, requirement of protection against various agencies and necessity of sustainable manufacturing. In the modern era, functional properties, like antimicrobial activity, mosquito repellency, water repellency and UV protection, are highly demanded. Multifunctional textiles offer multiple functionalities, unlike the conventional finished textile, thereby reducing the cost of production. The textile coating is hailed as an important method for imparting multiple functionalities in a single coating formulation and has been one of the routine methods for processing technical textiles. Among the various coated textiles, polyurethane-coated textile is a significant contributor in achieving this position. Polyurethane (PU) is a widely employed polymer in coating for technical textile applications due to its desirable properties.

PUs employed in the textile coating are generally solvent-borne and derived from synthetic polyols. The use of solvents and synthetic polyols accompanies its limitations in terms of sustainability. This research intends to reduce the use of solvents in PU-coated textile and prepare sustainable and functional polyol based on bio-reagent, followed by preparing a novel waterborne multifunctional PU for textile coating. This research work is divided into five parts.

In the first part of the research work, a sustainable acid (citric acid {CA}) was modified to prepare a functional polyol. The citric acid was coupled with different diols to make a polyol for polyurethane synthesis. Among the various experimented diols, polyethylene glycol 200 (PEG200) gave the optimum properties and reproducibility, confirmed by the acid number analysis test. The optimised sustainable functional polyol (SFP) was thoroughly characterised

to evaluate the functional groups, molecular structure and molecular weight. It was used in further research work.

The second part involves the preparation of waterborne polyurethane based on SFP. Different formulations of waterborne PU (WPU) were prepared by reacting SFP in different concentrations. The prepared WPUs were analysed for the change in molecular weight and thermal characteristics. The prepared WPUs were coated on cotton to impart multifunctional properties. The coated fabrics were evaluated for various chemical, thermal, mechanical and functional properties. WPU-coated samples showed inherent antibacterial properties ranging from 84% to 99% against *E. coli* and *S. aureus* bacteria, water barrier property of 100+ cm of water pressure, and water vapor transmission rate up to 1506 $g/24hr.m^2$ indicating nonporous breathable coating. SFP can be claimed as the sustainable waterborne antibacterial ingredient for PU synthesis, which can find applications in the coating of textiles for technical applications. Based on the inferences of the various evaluations, the optimised WPU was used in further research work.

The third part of the research work demonstrated the preparation of inherently multifunction PU for textile coating. The SFP and ethyl anthranilate-based PU (Mos PU) with inherent mosquito repellency, UV protection, antibacterial activity and breathable waterproof properties was synthesised. The Mos PU was characterised and confirmed chemically using ATR-FTIR and GPC. Without deterioration of the mechanical properties of the base cotton fabric, the coating was carried out with varying add-ons. Thermal properties of Mos PU and coated samples were studied. The functional properties of the prepared coated cotton fabric were assessed against repeated laundering. The prepared coated cotton fabric showed excellent mosquito repellency even after 10 washes, appreciable water vapor transmission rate, excellent UV protection and appreciable antibacterial activity. The functional properties of the prepared coated samples were very promising even after 10 washing cycles. Based on the results, the prepared Mos PU can be claimed as the inherent mosquito repellent waterproof breathable PU for technical textiles.

The fourth part of the research work attempts the coating of cotton fabric using graphene-functionalised WPU to impart antibacterial activity, breathability, near-infrared (NIR) shielding and UV protection. The prepared coated fabrics were evaluated for textile properties and functional properties. The coated samples displayed excellent UV protection (UPF>50), NIR resistance of up to 90% of the incident, antibacterial properties above 99% against *E. coli* and *S. aureus* bacteria, water barrier property of 100+ cm of water pressure and water vapor transmission rate up to 960.62 g/24hr.m^2 demonstrating a selectively hydrophilic continuous film coating. The prepared graphene-functionalised PU formulation, based on the results, can be claimed as a multifunctional coating for protective textiles.

The fifth part of the research work aims to prepare flexible, UV-ray, X-ray and γ-ray (gamma rays) attenuation coated fabric using lead oxide-functionalised WPU. A single layer of prepared samples showed excellent functional properties, viz. up to 3.5 % attenuation of incident γ-photons and up to 60 % attenuation of incident X-ray, durable antibacterial properties up to 99.9 % against *E. coli* and *S. aureus* bacteria, 100+ cm of breaking hydrostatic pressure rating, 50+ UPF rating and water vapor transmission rate up to 1105 g/24hr.m^2. Therefore, lead oxide-functionalised FPU can be claimed as the efficient radiation attenuating coating formulation for making protective textiles in the medical and defence sectors.

सार

जीवन की गुणवत्ता के बारे में बढ़ती जागरूकता, विभिन्न दुष्प्रभाओ के खिलाफ सुरक्षा की और टिकाऊ निर्माण की आवश्यकता के कारण वस्त्र साधारण परिधान से बहुकार्यात्मक वस्त्रों में विकसित हुए हैं। आधुनिक युग में, जीवाणुरोधी, मच्छर प्रतिरोधी, जल घृणा और पराबैंगनी किरणों से सुरक्षा जैसे कार्यात्मक गुणों की अत्यधिक मांग की जाती है। बहुकार्यात्मक वस्त्र पारंपरिक तैयार वस्त्र के विपरीत कई कार्यक्षमताएं प्रदान करते हैं, जिससे उत्पादन की लागत कम हो जाती है। कपड़ा लेपिकरन के एक अकेले लेपिकरन सूत्रीकरण में कई कार्यक्षमताओं को प्रदान करने के लिए एक महत्वपूर्ण विधि के रूप में स्वागत किया जाता है, और तकनीकी वस्त्रों के प्रसंस्करण के लिए नियमित तरीकों में से एक रहा है। विभिन्न लेपित वस्त्रों में, पॉलीयूरेथेन लेपित वस्त्र इस स्थिति को प्राप्त करने में एक महत्वपूर्ण योगदानकर्ता है। पॉलीयूरेथेन (PU) अपने वांछनीय गुणों के कारण तकनीकी वस्त्र अनुप्रयोगों के लिए लेपिकरन में एक व्यापक रूप से नियोजित बहुलक है।

कपड़ा लेपिकरन में नियोजित PU आम तौर पर विलयक-जनित होते हैं और कृत्रिम पॉलीओल्स से प्राप्त होते हैं। विलयक और कृत्रिम पॉलीओल का उपयोग, स्थिरता के मामले में अपनी सीमाओं के साथ होता है। इस शोध का उद्देश्य PU लेपित कपड़े में विलयक के इस्तेमाल को कम करना और जैव अभिकर्मक आधारित पर्यावरण हितैषी और कार्यात्मक पॉलीओल तैयार करना है, इसके बाद कपड़ा लेपिकरन के लिए एक नया जलजनित बहुकार्यात्मक PU तैयार करना है। इस शोध कार्य को पांच भागों में बांटा गया है।

शोध कार्य के पहले भाग में, एक कार्यात्मक पॉलीओल तैयार करने के लिए एक पर्यावरण हितैषी अम्ल (साइट्रिक अम्ल (CTA)) को संशोधित किया गया था। पॉलीयूरेथेन संश्लेषण में उपयोग होने वाले पॉलीओल बनाने के लिए साइट्रिक अम्ल को अलग अलग डायोल के साथ जोड़ा गया था। विभिन्न प्रयोग किए गए डायोलों में, पॉलीइथाइलीन ग्लाइकॉल 200 (PEG200) ने इष्टतम गुण और प्रतिलिपि प्रस्तुत की, जिसकी पुष्टि अम्ल

संख्या विश्लेषण द्वारा की गई। अनुकूलित पॉलीओल, पर्यावरण हितैषी कार्यात्मक पॉलीओल (SFP), की विशेषताएं जैसे कार्यात्मक समूहों, आणविक संरचना और आणविक भार जाची गई। इसका प्रयोग आगे के शोध कार्य में किया जाएगा।

दूसरे भाग में SFP के आधार पर जलजनित पॉलीयूरेथेन की तैयारी शामिल है। जलजनित PU (WPU) के विभिन्न सूत्रीकरण, SFP के अलग अलग सांद्रता में प्रयोग करके तैयार किए गए थे। तैयार किए गए WPU के आणविक भार और तापीय विशेषताओं का परिवर्तन विश्लेषित किया गया। वस्त्रों में बहुक्रियाशीलता प्रदान करने के लिए तैयार किए गए WPU सूती कपड़े पर लेपित किये गये थे। लेपित कपड़ों का विभिन्न रासायनिक, तापीय, यांत्रिक और कार्यात्मक गुणों का मूल्यांकन किया गया था। WPU लेपित नमूनों में *ई. कोलाई* और *एस. ऑरियस* जीवाणु के खिलाफ 84% से 99% तक अंतर्निहित जीवाणुरोधी गुण, 100 + सेंटी मीटर (से.मी.) पानी के दबाव की जल अवरोधक गुण, और प्रति दिन 1506 ग्राम प्रति 24 घंटे प्रति वर्ग मीटर ($g/24hr.m^2$) तक जल वाष्प संचरण दर देते हैं, जो गैर झरझरा श्वसन क्षमता गुण दर्शाता है। SFP को PU संश्लेषण के लिए पर्यावरण हितैषी जलजनित जीवाणुरोधी घटक के रूप में दावा किया जा सकता है, जो तकनीकी अनुप्रयोगों के लिए वस्त्रों की लेपिकरन में अनुप्रयोगों को पा सकता है। विभिन्न मूल्यांकनों के निष्कर्षों के आधार पर, अनुकूलित WPU का उपयोग आगे के अनुसंधान कार्य में किया गया था।

शोध कार्य के तीसरे भाग में कपड़ा लेपिकरन के लिए स्वाभाविक बहुक्रिया PU की तैयारी का प्रदर्शन किया गया। अंतर्निहित मच्छर प्रतिरोधकता, पराबैंगनी किरणों से संरक्षण, जीवाणुरोधी गतिविधि और श्वसन क्षमता योग्य जलरोधक गुणों के साथ SFP और एथिल एंथ्रानिलेट आधारित PU (Mos PU) को संश्लेषित किया गया था। Mos PU की पुष्टि रासायनिक रूप से ATR-FTIR और GPC का उपयोग करके किया गया। आधार भूत सूती कपड़े के यांत्रिक गुणों में गिरावट के बिना, अलग अलग ऐड ऑन के साथ लेपिकरन किया गया। Mos PU के साथ साथ लेपित नमूनों के तापीय गुणों का अध्ययन किया गया। तैयार लेपित सूती कपड़े के कार्यात्मक गुणों का आकलन बार बार धुलाई के खिलाफ किया गया था। तैयार Mos PU लेपित सूती कपड़े ने 10 बार धुलाई के

बाद भी उत्कृष्ट मच्छर प्रतिरोधी, प्रशंसनीय जल वाष्प संचरण दर, उत्कृष्ट पराबैंगनी किरणों से संरक्षण और सराहनीय जीवाणुरोधी गुण प्रस्तुत कीए थे। तैयार लेपित नमूनों के कार्यात्मक गुण 10 बार धोने के बाद भी बहुत आशाजनक थे। नतीजों के आधार पर, तैयार किया गया Mos PU तकनीकी वस्त्रों के लिए निहित मच्छर प्रतिरोधी जलरोधक श्वसन क्षमता वाले PU के रूप में दावा किया जा सकता है।

कार्य का चौथा हिस्सा जीवाणुरोधी गतिविधि, श्वसन क्षमता, निकट अवरक्त किरणो (NIR) से परिरक्षण और पराबैंगनी किरणों से सुरक्षा प्रदान करने के लिए ग्राफीन कार्यात्मक WPU का उपयोग करके सूती कपड़े के लेपिकरन का प्रयास करता है। तैयार लेपित कपड़ों का मूल्यांकन वस्त्र गुणों और कार्यात्मक गुणों के लिए किया गया था। लेपित नमूनों ने उत्कृष्ट पराबैंगनी किरणों से संरक्षण ({पराबैंगनी किरण सुरक्षा कारक} UPF > 50), 90 % तक NIR प्रतिरोधी, *ई. कोलाई* और *एस. ऑरियस* जीवाणु के खिलाफ 99% से अधिक जीवाणुरोधी गुण, 100 से.मी. पानी के दबाव का जल अवरोध गुण प्रदर्शित कीया। वाष्प संचरण दर 960.62 $g/24hr.m^2$ तक एक चयनात्मक जलप्रेमी निरंतर परत लेपिकरन प्रदर्शित करता है। परिणामों के आधार पर तैयार ग्रैफेन कार्यात्मक PU सूत्रीकरण, सुरक्षात्मक वस्त्रों के लिए बहुकार्यात्मक लेपिकरन के रूप में दावा किया जा सकता है।

कार्य के पांचवें भाग का उद्देश्य सीसा ऑक्साइड कार्यात्मक WPU का उपयोग करके लचीला, पराबैंगनी किरणों, एक्स किरणों और (गामा) γ- किरणों को क्षीण करने वाला लेपित कपड़े तैयार करना है। तैयार नमूनों की एक परत ने उत्कृष्ट कार्यात्मक गुणों को दिखाया, जैसे γ-फोटॉनों के 3.5% क्षीण होना और एक्स–रे के 60% तक क्षीण होना, *ई. कोलाई* और *एस. ऑरियस* जीवाणु के खिलाफ 99.9 % तक टिकाऊ जीवाणुरोधी गुण, 100 + सेमी पानी के दबाव का जल अवरोध गुण, 50 + UPF रेटिंग और वाष्प संचरण दर 1105 $g/24hr.m^2$ तक। इसलिए, चिकित्सा और रक्षा क्षेत्रों में पीयू लेपित सुरक्षात्मक कपड़े बनाने के लिए सीसा ऑक्साइड कार्यात्मक PU को एक कुशल विकिरण क्षीणन सूत्रीकरण के रूप में दावा किया जा सकता है।

CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF EQUATIONS

LIST OF ABBREVIATIONS

Abbreviation	Full Form
ATR-FTIR	Attenuated total reflectance FTIR
CA	Citric acid
CFPU	Citric acid based functional polyurethane
CFWPU	Citric acid based functional waterborne polyurethane
CIE	Commission Internationale de l'éclairage
E. coli	*Escherichia coli* bacteria
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWPU	Functional waterborne polyurethane
K/S	Colour strength
Kx	1000 times
Mos PU	Mosquito repellent polyurethane
MDI	Methylene diphenyl diisocyanate
NCO	Isocyanate
NIR	Near infrared
PCL	Polycaprolactonediol 2000
PEG	Polyethylene glycol 200
PU	Polyurethane
PUD	Polyurethane dispersion
S. aureus	*Staphylococcus aureus bacteria*
SEM	Scanning electron microscopy
SFP	Sustainable functional polyol
UV	Ultra violet
WPU	Waterborne Polyurethane
WVTR	Water vapor transmission rate
XRD	X-Ray Diffraction