

Marcin H. KUDZIN
Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ
Justyna MAMNICKA
Zdzisława MROZIŃSKA
Agnieszka LISIAK-KUCIŃSKA

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNYCH PRZED PROMIENIOWANIEM ULTRAFIOLETOWYM WYROBÓW WŁÓKIENNICZYCH

STRESZCZENIE *Istotnym elementem ochrony skóry przed niekorzystnym wpływem promieniowania ultrafioletowego jest odzież. Właściwości barierowe dla promieniowania UV wyrobów włókienniczych mogą być poprawione poprzez odpowiednią, kierunkową ich modyfikację. W niniejszej pracy prezentujemy wyniki badań oceny modyfikacji wyrobów włókienniczych, ukierunkowanej na nadawaniu im właściwości barierowych dla promieniowania UV poprzez aplikację absorbera UV. Stosowanym środkiem był nowy, powstały w wieloetapowym procesie syntezy, absorber o budowie barwnika bezpośredniego. Modyfikowanym materiałem włókienniczym była dzianina bawełniana. Skuteczność modyfikacji sprawdzana była na spektrofotometrze UV-Vis oraz spektrometrze FT/IR.*

Słowa kluczowe: *UPF, tekstylia ochronne, absorbery UV*

mgr Marcin KUDZIN

e-mail: kudzin@iw.lodz.pl

dr inż. Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ, prof. nadzw. IW

e-mail: info@iw.lodz.pl

Instytut Włókiennictwa w Łodzi

mgr inż. Justyna MAMNICKA

e-mail: justyna.mamnicka@gmail.com

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Politechnika Łódzka

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 256, 2012

1. WSTĘP

Wśród najważniejszych środków chroniących nasz organizm przed destrukcyjnym działaniem promieniowania UV są tekstylia – wyroby odzieżowe zapewniające odpowiednią ochronę naszej skóry. Stosowanym w praktyce parametrem, charakteryzującym właściwości ochronne danego wyrobu włókienniczego, jest wskaźnik UPF (ang. *Ultraviolet Protection Factor*), który wyznacza się metodą spektrofotometryczną zgodnie z Normą Europejską PN-EN-ISO 13758-1 *Tekstylia. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych* [11] i oblicza z następującego wzoru:

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) \varepsilon(\lambda) \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290}^{\lambda=400} E(\lambda) T_i(\lambda) \varepsilon(\lambda) \Delta\lambda}$$

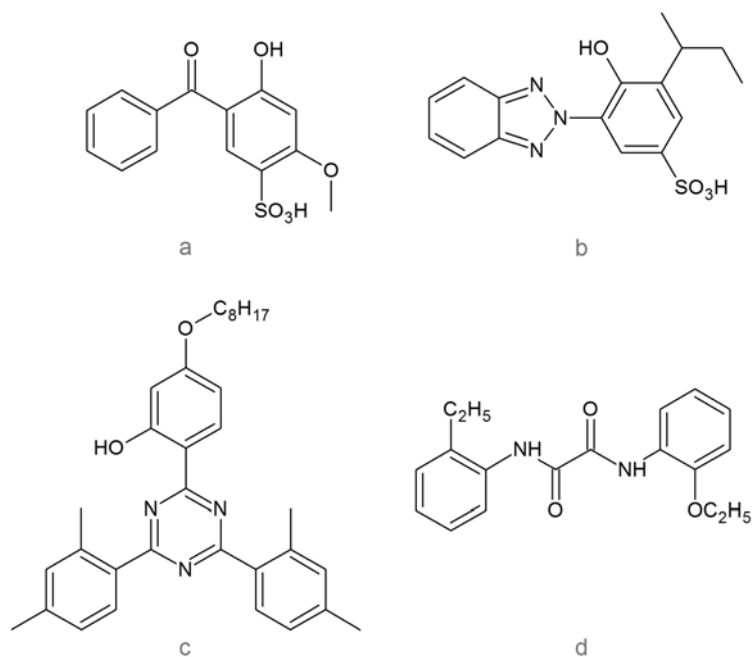
gdzie:

- $E(\lambda)$ – energia światła słonecznego o długości fali λ (Wm^2/nm);
- $\varepsilon(\lambda)$ – względna efektywność rumieniotwórcza;
- $T_i(\lambda)$ – transmitancja widmowa próbki i przy długości fali λ ;
- $\Delta\lambda$ – przedział długości fali (nm).

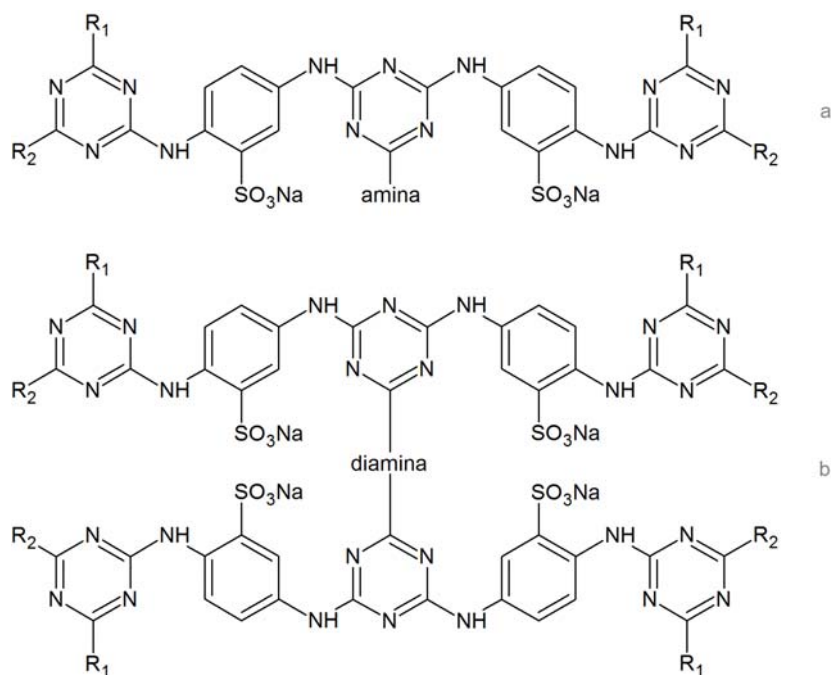
Przyjęta przez wyżej wspomnianą normę wartość $UPF \geq 40$ została uznana jako zapewniająca bardzo dobrą ochronę, gdyż wymaga zatrzymania przez wyrób 97,5% padającego promieniowania.

Właściwości barierowe wyrobów włókienniczych mogą być z powodzeniem poprawione poprzez zastosowanie specjalnych absorberów UV. Jest to szeroka gama produktów o różnej budowie chemicznej, których zadaniem jest absorbowanie promieniowania z zakresu 290-400 nm. Kwanty pochłoniętej energii zamieniane są na ciepło, dzięki obecności wielu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Znaczna ilość stosowanych w praktyce absorberów UV zawiera wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Typowe struktury takich produktów przedstawiono na rysunku 1.

Odpowiednia modyfikacja strukturalna absorbera UV wpływa na określenie właściwości fizyko-chemicznych – rozpuszczalność w wodzie czy powinowactwo do wybranego rodzaju włókien.



Rys. 1. Przykłady absorberów UV zawierających wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe: a) pochodna 2-hydroksybenzofenonu [10]; b) 2-hydroksybenzotriazolu [10]; c) 2-hydroksyfenylotriazyny [7]; d) dianilid kwasu szczawiowego [8]



Rys. 2. Ogólny wzór otrzymanych absorberów:
a) absorbery „proste”; b) absorbery „podwojone”

W Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, we współpracy z Instytutem Włókiennictwa w Łodzi, opracowano szereg absorberów UV, przeznaczonych do wyrobów celulozowych [2-6]. Mają one strukturę chemiczną zbliżoną do barwników reaktywnych i bezpośrednich. Absorbery z grupami reaktywnymi zasługują na szczególną uwagę ze względu na możliwość trwałego związania się z włóknem celulozowym, dzięki czemu wyrób włókienniczy zyskuje właściwości barierowe, które utrzymują się, pomimo wielokrotnych procesów prania. Zaletą absorberów typu barwnika bezpośredniego jest możliwość ich dłuższego przechowywania, także w postaci roztworów wodnych; nie hydrolizują w czasie, tak jak absorbery typu barwnika reaktywnego [9].

Wszystkie otrzymane produkty można podzielić ze względu na budowę chemiczną na dwie grupy, przedstawione na rysunku 2.

Absorbery reaktywne zawierają w swoich cząsteczkach jako podstawniki R_1 i R_2 atomy chloru bądź 4-(β -siarczanoetylosulfonylo)-anilinę. Ugrupowania te umożliwiają tworzenie wiązań kowalencyjnych z grupami hydroksylowymi celulozy na drodze odpowiedniej reakcji podstawienia nukleofilowego lub addycji nukleofilowej.

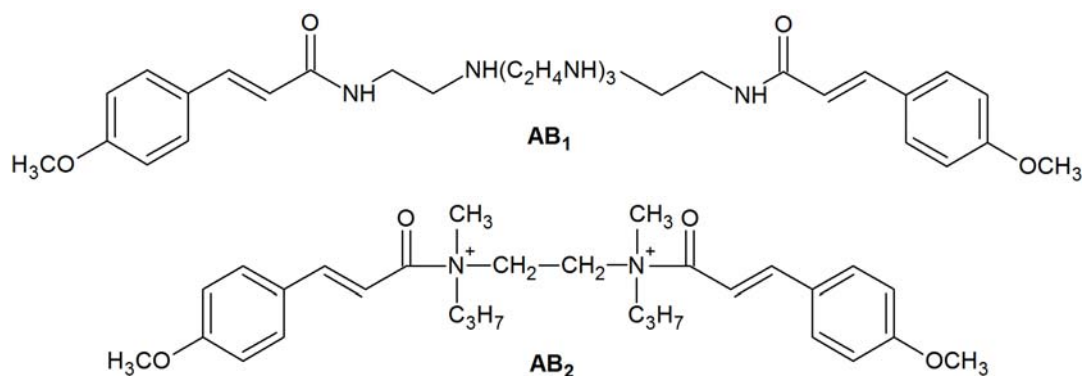
W przypadku absorberów bezpośrednich, jako podstawniki R_1 i R_2 stosowane są dowolne podstawniki, na ogół aminy aromatyczne bądź alifatyczne. Absorbery tego typu wiążą się z włóknem w wyniku tworzenia wiązań wodorowych lub oddziaływań typu Van der Waalsa.

Wszystkie absorbery mogą być aplikowane na wyroby z włókien celulozowych w procesach analogicznych, jak w przypadku odpowiadających im charakterem klas barwników (tj. barwników reaktywnych lub bezpośrednich). Ważną zaletą otrzymanych produktów jest możliwość nanoszenia ich w jednej kąpeli aplikacyjnej wraz z barwnikiem, co pozwala na redukcję kosztów oraz ilości powstających ścieków.

Innym sposobem aplikacji absorberów typu „bezpośredniego” jest ich dodawanie do środków piorących bądź płynów do zmiękczenia tkanin. W ten sposób właściwości ochronne wyrobu zwiększają się po każdym kolejnym procesie prania i płukania. Struktura i charakter takich substancji są różne. W patencie firmy BASF [1] zalecane są amidy kwasu cytrynowego o charakterze zasadowym lub kationowym (rys. 3).

Substancje tego typu wykazują większe powinowactwo do ujemnie naładowanego włókna celulozowego niż typowe, anionowe barwniki bezpośrednie.

Nowy absorber typu barwnika bezpośredniego otrzymano w wieloetapowym procesie syntezy, prowadzonej poprzez kolejne kondensacje pochodnej triazyny z odpowiednimi aminami aromatycznymi. Otrzymany produkt charakteryzuje się wysoką absorbancją molową przy długości fali 309 nm.



Rys. 3. Przykłady absorberów UV pochodnych kwasu cynamonowego wykazujących powinowactwo do włókien celulozowych

Efektem współpracy Instytutu Włókiennictwa w Łodzi i Instytutu Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej w ramach projektu ENVIROTEX *Barierowe materiały nowej generacji chroniące człowieka przed szkodliwym działaniem środowiska*, dofinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, jest otrzymanie nowego absorbera oznaczonego symbolem AX (pełna nazwa absorbera oraz szczegóły struktury chemicznej nie zostają podane w niniejszym opracowaniu ze względu na prace związane z postępowaniem patentowym).

2. METODYKA BADAŃ

Materiał włókienniczy stosowany do badań

Do aplikacji absorbera UV zastosowano dzianinę bawełnianą (symbol: DzCO) o splocie lewo-prawym, masie powierzchniowej 159 g/m^2 , która została poddana procesowi bielenia nadtlakiem wodoru (biel chemiczna) w warunkach przemysłowych.

Modyfikacja absorberem UV

Dzianinę bawełnianą poddawano procesowi prania z jednoczesną aplikacją absorbera UV o właściwościach barwnika bezpośredniego oznaczonego symbolem AX. Dla porównania uzyskanych właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV próbki poddawano praniu bez dodatku absorbera. Proces prania wykonywano metodą okresową w laboratoryjnym aparacie barwiarskim

firmy Ugolini. Wszystkie operacje mokre wykonywano z użyciem wody zmiękzonej.

Po procesie prania z dodatkiem absorbera UV, próbki dzianiny bawełnianej poddawano pięciu cyklom prania domowego już bez absorbera, według normy PN-EN-ISO 105-C06: 2010 *Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na pranie domowe i komunalne*. Pranie bez absorbera miało na celu sprawdzenie trwałości związania absorbera z matrycą włókienniczą, a wykonywano je w warunkach odzwierciedlających pranie domowe [12].

Do badań stosowano każdorazowo roztwór piorący zawierający 4 g/dm³ środka do prania ISO i 0,4 g/dm³ absorbera o symbolu AX. Proces prania wykonywano w temperaturze 40°C; po zakończeniu prania próbki dzianiny płukano dwukrotnie, każdorazowo przez 1 minutę, w dwóch oddzielnych porcjach wody o temperaturze 40°C, a następnie suszono w suszarce w temperaturze 60°C.

Metody oceny

Ocena skuteczności modyfikacji próbek dzianiny bawełnianej polegała na wykonaniu widm transmitancji oraz określeniu wskaźnika UPF. Badania wykonano zgodnie z normą europejską PN-EN-ISO 13758-1 *Tekstyliia. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych*, przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru Jasco 550.

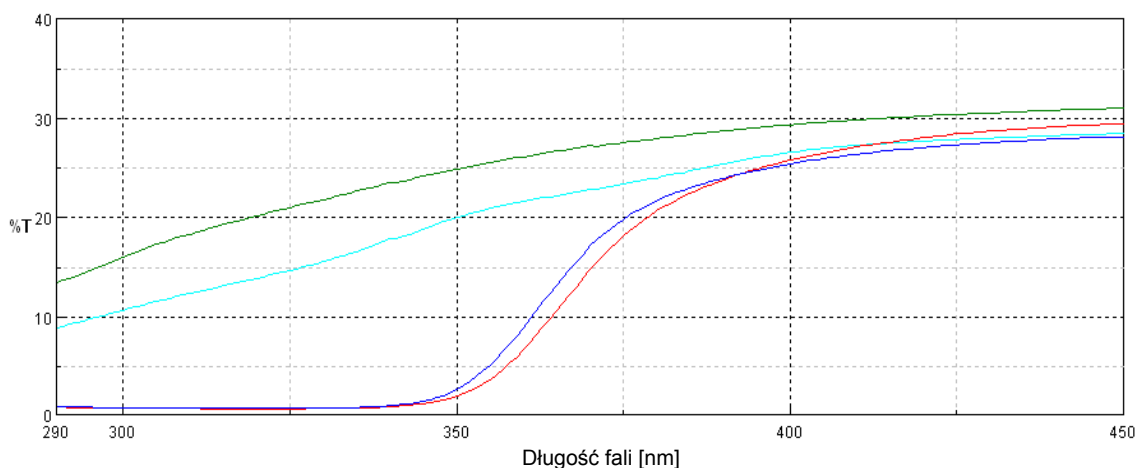
Dodatkowym badaniem było sporządzenie widm absorpcyjnych przy wykorzystaniu spektrometrii FTIR. Analiza widm absorpcji w podczerwieni wykonywana była w celu określenia zmian charakterystyki chemicznej próbek po modyfikacji. W badaniach wykorzystano spektrometr JASCO FT/IR serii 6000.

3. WYNIKI BADAŃ

Badano właściwości barierowe na podstawie widm transmitancji w zakresie od 290 do 400 nm oraz współczynnika UPF próbek dzianiny bawełnianej przed oraz po procesie modyfikacji absorberem AX.

Drugim kierunkiem badań próbek dzianiny z włókien bawełnianych była ocena trwałości efektu ochronnego przed promieniowaniem UV po wielokrotnym praniu wykonanym wg normy PN-EN-ISO 105-C06: 2010 *Tekstyliia. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na pranie domowe i komunalne*.

Widma poszczególnych wariantów próbek przedstawiono na rysunku 4; wyniki współczynnika UPF znajdują się w tabeli 1.



Rys. 4. Widma transmitancji badanych próbek dzianiny bawełnianej: niemodyfikowanej (zielony), niemodyfikowanej po procesie prania (niebieski), modyfikowanej absorberem AX (czerwony) oraz modyfikowanej absorberem po procesie prania (granatowy)

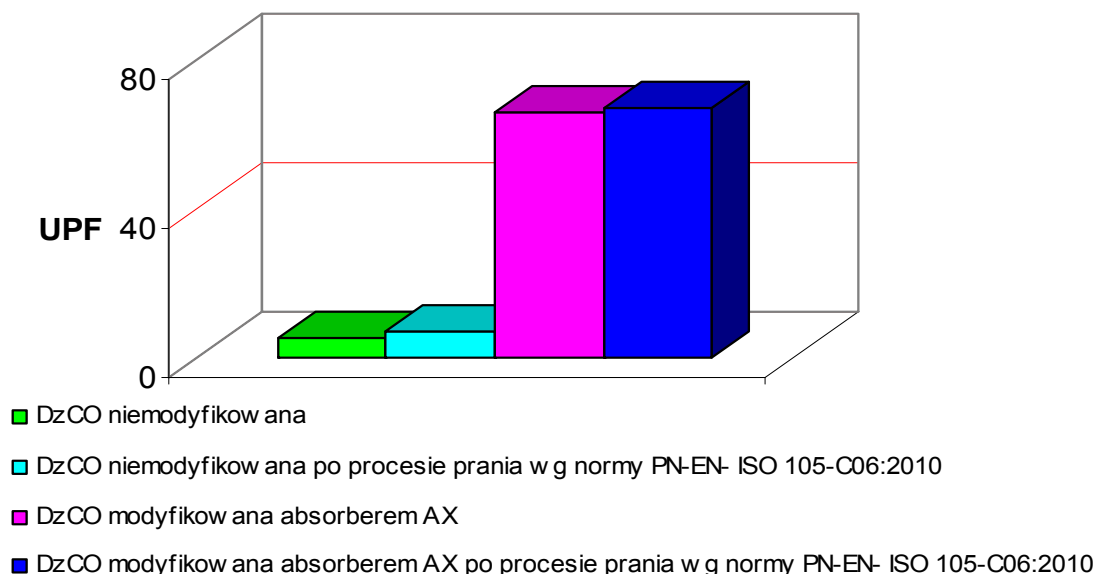
TABELA 1

Wyniki pomiaru wskaźnika UPF próbek dzianiny bawełnianej DzCO po aplikacji absorbera UV typu bezpośredniego AX

| Lp. | Wariant badanej próbki | Wartość wskaźnika UPF |
|-----|--|-----------------------|
| 1. | DzCO niemodyfikowana | 5 |
| 2. | DzCO niemodyfikowana po procesie prania wg normy PN-ISO 105-C06: 2010 | 7 |
| 3. | DzCO modyfikowana absorberem AX | > 50 |
| 4. | DzCO modyfikowana absorberem AX po procesie prania wg normy PN-ISO 105-C06: 2010 | > 50 |

Otrzymane wyniki badań pokazują, że modyfikacja dzianiny bawełnianej nowym absorberem AX o stężeniu 0,04% zapewni pełną ochronę przed promieniowaniem UV – wynik współczynnika UPF wyniósł > 50. Niemodyfikowane dzianiny bawełniane nie gwarantują dostatecznej ochrony naszego ciała przed promieniowaniem ultrafioletowym – wynik współczynnika UPF wyniósł 5 (wg PN-EN-ISO 13758-1 *Tekstylii. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych*).

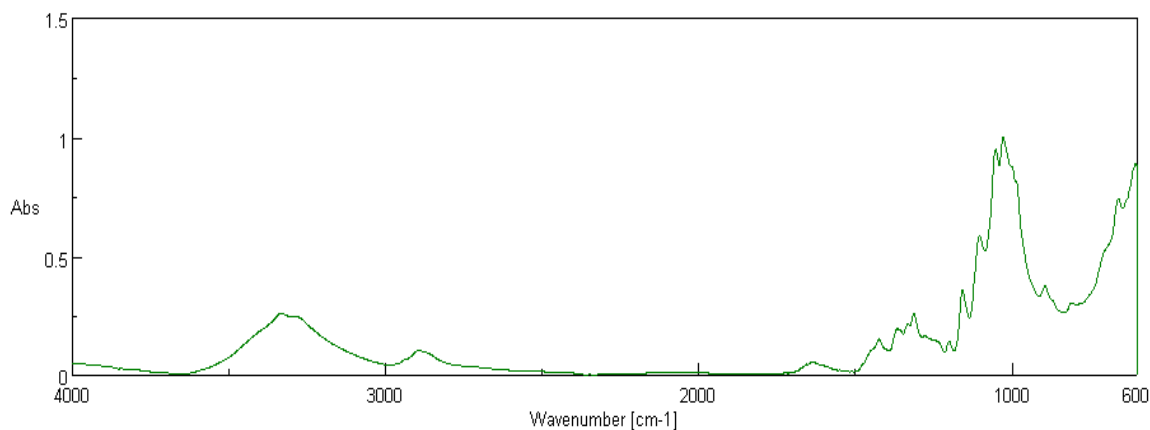
Proces wielokrotnego prania wykonanego wg norm PN-EN-ISO 105-C06: 2010 nie spowodował obniżenia trwałości efektu ochronnego przed promieniowaniem UV – modyfikowane absorberem AX próbki dzianiny bawełnianej po procesie wielokrotnego prania posiadały współczynnik UPF > 50 (rys. 4 i 5, tab. 1).



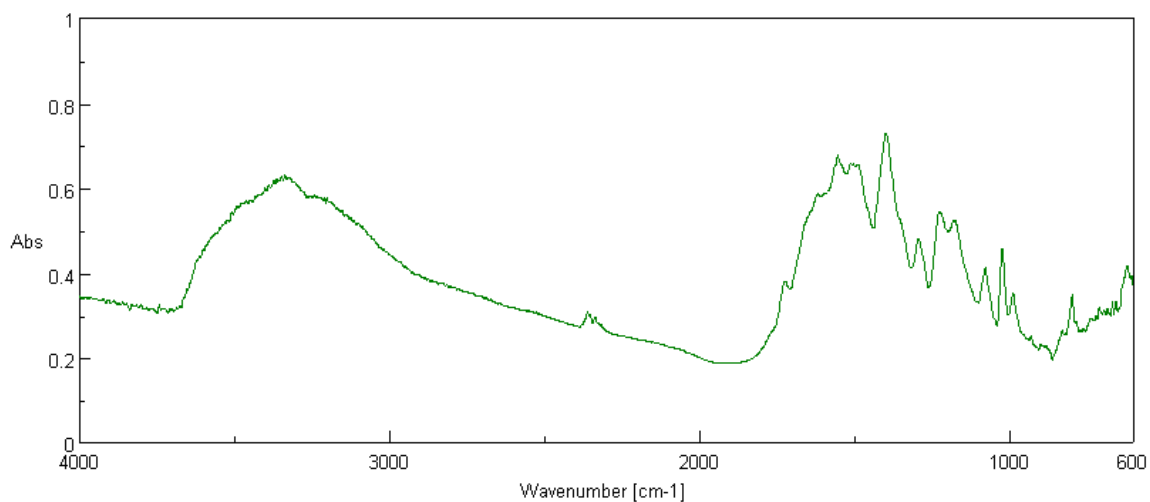
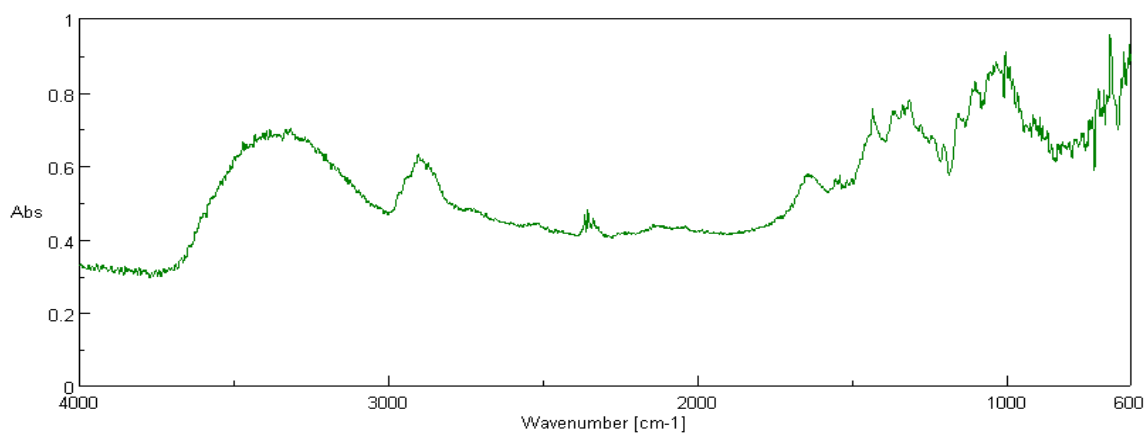
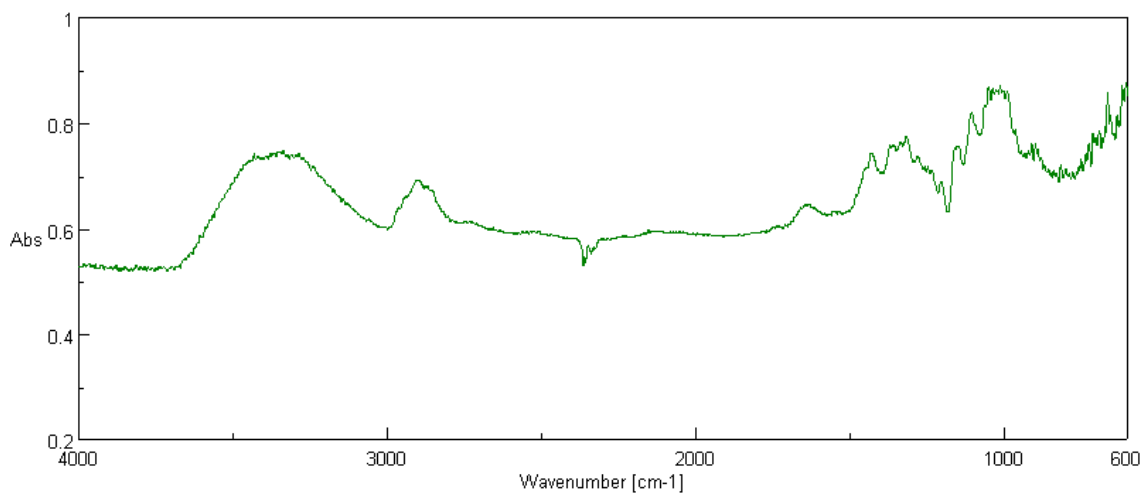
Rys. 5. Zmiana wartości współczynnika UPF dla poszczególnych badanych próbek

Dodatkowym elementem badań było sporządzenie widm absorpcyjnych przy wykorzystaniu spektrometrii FTIR. Analiza widm absorpcji w podczerwieni wykonywana była w celu określenia zmian charakterystyki chemicznej próbek po modyfikacji. W badaniach wykorzystano spektrometr JASCO FT/IR serii 6000.

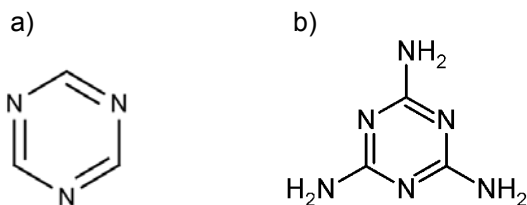
Wyniki badań prezentowane na rysunkach 6 i 8 wskazują na wzrost absorpcji w zakresie długości fal $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ na widmach po modyfikacji absorberem AX w stosunku do niemodyfikowanej dzianiny bawełnianej. Wzrost absorpcji może świadczyć o większej ilości wiązań C-N oraz C=N w próbkach z naniesionym absorberem AX.



Rys. 6. Widmo IR wzorcowego materiału zbudowanego z włókien celulozy

**Rys. 7. Widmo IR absorbera AX****Rys. 8. Widmo IR dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem AX****Rys. 9. Widmo IR dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem AX po cyklu pięciu prań wg normy PN-ISO 105-C06: 2010**

Struktura chemiczna absorbera AX zawiera aminowe pochodne triazyny (rys. 10) o licznych wiązaniach C-N.



Rys. 10. Struktura chemiczna triazyny (a) oraz 2,4,6-triamino-1,3,5-triazyny – melamina (b)

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały korelację pomiędzy zmianą struktury chemicznej powierzchni modyfikowanych absorberem próbek z nadaniem właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV.

Dodatkową informacją płynącą z badań jest brak istotnych różnic w charakterze widm IR przed oraz po cyklu prań modyfikowanych próbek, co w powiązaniu z zachowaniem właściwości barierowych (badania transmisji światła) świadczy o trwałości modyfikacji – związania celulozy z absorberem oraz trwałością efektu ochronnego.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazują na duże możliwości w stosowaniu nowego absorbera typu barwnika bezpośredniego do modyfikacji wyrobów włókienniczych ukierunkowanych na nadawanie im właściwości barierowych przed promieniowaniem ultrafioletowym.

Dodatkową cechą zastosowanego sposobu modyfikacji dzianiny bawełnianej jest trwałość efektu ochronnego. Po cyklu procesów prania imitujących realne zabiegi konserwacyjne, próbki zachowały swoje właściwości barierowe. Wykonane badania wskazują także na możliwość wykorzystania spektrometrii FTIR w procesie modyfikacji wyrobów włókienniczych jako szybkiej metody sprawdzenia struktury chemicznej powierzchni wyrobów włókienniczych.

Praca naukowa finansowana ze środków POIG nr 01.03.01-00-006/08 w latach 2007-2013 jako projekt kluczowy Envirotex.

LITERATURA

1. Ciba, patent USA 7105479 (2006).
2. Czajkowski W., Paluszkiewicz J., Stolarski R., Kaźmierska M., Grzesiak E.: *Dyes and Pigments*, 71: 224-230, 2006.

3. Czajkowski W., Paluszkiwicz J.: Przemysł Chemiczny, 87(10): 1029-1034, 2008.
4. Czajkowski W., Mamnicka J., Paluszkiwicz J., Stolarski R.: Nowe pochodne 1,3,5-triazyny oraz sposób ich otrzymywania, zgłoszenie patentowe P-390435, 2010.
5. Czajkowski W., Mamnicka J., Lewartowska J., Lota W.: Sposób zwiększania właściwości ochronnych płaskich wyrobów z włókien celulozowych, zgłoszenie patentowe P-394185, 2011.
6. Czajkowski W., Mamnicka J., Lewartowska J., Sójka-Ledakowicz J.: Nowe reaktywne absorbery promieniowania ultrafioletowego zwiększające właściwości barierowe wyrobów z włókien celulozowych oraz sposób ich wytwarzania, zgłoszenie patentowe P-394616, 2011.
7. Gijzman P.: Polymer stabilization, M. Kutz (ed.), Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials, 1st Edition, New York, 2011.
8. Leppard D., Hayoz P., Schäfer T., Vogel T., Wendeborn F.: Chimia 56, 216-224, 2002.
9. Lewartowska J., Gajdzicki B., Sójka-Ledakowicz J., Kudzin M.: Przegląd Włókienniczy, 5: 38-41, 2006.
10. McGarry P., Heitner C., Schmidt J.: Photochemistry and Photobiology, 151, 145-155, 2002.
11. Norma Europejska PN-EN 13758-1 Tekstyli. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych.
12. Norma Europejska PN-EN-ISO 105-C06: 2010 Tekstyli. Badania odporności wybarwień. Odporność wybarwień na pranie domowe i komunalne.

Rękopis dostarczono dnia 26.04.2012 r.

PROTECTIVE PROPERTIES AGAINST ULTRAVIOLET RADIATION OF CLOTHING TEXTILES

Marcin H. KUDZIN, Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ
Justyna MAMNICKA, Zdzisława MROZIŃSKA
Agnieszka LISIAK-KUCIŃSKA

ABSTRACT *One of the most important aspects of clothing textiles is their protecting the skin from the damaging effects of ultraviolet radiation. Barrier properties to UV radiation of textiles can be improved by structural and chemical modification of their surface. In this paper we present the results of studies of the modification of clothing fabrics focused on barrier properties of UV radiation by application of UV absorber. Agent-absorber which we used to modifications was new, created in a multi-step synthesis process. Modified fabric was knitted cotton. The effectiveness of the modification was measured on a spectro-photometer UV-Vis spectrometer and FT/IR. This publication was prepared within the key project – PO IG no. 01.03.01-00-006/08 co-financed from the funds of European Regional Development Fund within the framework of the Operational Programme Innovative Economy.*

Keywords: *Ultraviolet Protection Factor, textiles, absorbers*

