

KRZYSZTOF KRYSIAK**Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
w Toruniu****Oddział Zamiejscowy Barwników i Produktów Organicznych
w Zgierzu**

WPLYW BARWNIKÓW NA WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE TEKSTYLIÓW W ODNIESIENIU DO PROMIENIOWANIA UV

Promotor: **prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz**Recenzenci: **dr hab. inż. Roman Jantas, prof. PŁ**
prof. dr hab. inż. Stefan Boryniec, ATH Bielsko-Biała

Celem podjętych w pracy badań było sprawdzenie, czy barwniki stosowane zwyczajowo do nadania wyrobom włókienniczym estetycznego wyglądu, mogą na tyle poprawić ich właściwości barierowe wobec szkodliwego promieniowania UV, że wyrób można by klasyfikować jako ochronny.

Jednocześnie uznano, że należy zweryfikować tezę, spotykaną w literaturze, wskazującą na istnienie związku między barwą wyrobu a jego barierowością. Założono, że decydujące znaczenie w tym względzie ma budowa chemiczna barwnika i polimeru włóknotwórczego.

Wybór klasy badanych barwników (monoazowe barwniki zawieszinowe – pochodne p-amino-p'-nitro-azobenzenu) i polimerów włóknotwórczych (poliamidi poliester) pozwalał założyć, że barwniki te tworzą we włóknie roztwór stały. W oparciu o to założenie opracowano matematyczno-fizyczne modele wybarwionego wyrobu tekstylnego jako filtra optycznego, pochłaniającego i rozpraszającego promieniowanie UV. Analiza transmitancji wybarwionych tekstyliów przy wykorzystaniu opracowanych modeli pozwoliła sklasyfikować badane barwniki jako absorbery promieniowania UV. Potwierdzono, że zdolność barwnika do powiększania barierowości tekstyliów w obszarze UV zależy przede wszystkim od budowy chemicznej barwnika i polimeru włóknotwórczego.

Opracowanie modeli matematyczno-fizycznych wybarwionych tekstyliów jako filtrów promieniowania UV pozwoliło zrealizować użyteczny cel pracy. Jest nim stworzenie podstaw automatycznego recepturowania barwy tekstyliów o określonych właściwościach barierowych wobec promieniowania UV oraz możliwość ich prognozowania.

1. WPROWADZENIE

Według danych Międzynarodowej Organizacji Zdrowia (WHO) [1] każdego roku odnotowuje się około 2,2 mln chorych na nowotwory skóry, z tego około 200 tys. na najbardziej groźną formę tego nowotworu, to jest czerniaka. WHO szacuje, że liczba chorych rośnie co roku o 5-10%.

Jako przyczynę stanu, przedstawionego wyżej, a przybierającego coraz wyraźniej formę epidemii uważa się zwiększoną ekspozycję na promieniowanie ultrafioletowe, w tym pochodzące głównie ze źródła naturalnego, to jest ze słońca. Rosnąca emisja szkodliwego promieniowania UV jest spowodowana malejącą systematycznie naturalną osłoną – warstwą ozonową.

Szczególnie narażone na zwiększoną ekspozycję są niektóre grupy zawodowe ludzi pracujących na dworze, np. ogrodnicy, rolnicy, pracownicy budowlani, drogowi, elektrycy linii wysokiego napięcia, policjanci itp.

W przypadku tych kategorii osób konieczne wydaje się stosowanie specjalnej ochrony dla skóry przed nadmiernym promieniowaniem.

Zwyczajowo do najczęściej stosowanych ochron zalicza się kosmetyki (kremy) chroniące skórę, specjalne zasłony, okulary, parasole, odzież.

Wśród materiałów, stosowanych do wytwarzania ochron zabezpieczających przed szkodliwymi następstwami oddziaływania promieniowania UV na skórę, szczególne miejsce zajmują tekstylia. Produkuje się z nich elementy odzieży ochronnej, kapelusze, zasłony, parasole itp.

Istnieje dość powszechne przekonanie, że odzież w przeciwieństwie do innych ochroniaczy, np. kremów stanowi doskonałą ochronę. W rzeczywistości właściwości barierowe tekstyliów bywają często znacznie gorsze niż cienkich warstw kosmetyków ochronnych.

Testowanie odzieży pod względem właściwości barierowych nie jest jeszcze rozpowszechnione. W zasadzie brak jest przekrojowych, systematycznych badań jak wygląda pod tym względem rynek odzieży letniej. Nieliczne, wrywkowe badania przeprowadzili specjaliści z Uniwersytetu w Bochum w Niemczech [2] oraz wspólnie ze specjalistami z Belgii [3]. W pierwszej z wymienionych publikacji wzmiankuje się o podobnych badaniach przeprowadzonych w Szwajcarii i Australii. Z badań tych wynika, że typowa, letnia podkoszulka w pastelowych kolorach w zasadzie nie chroni przed intensywniejszą operacją słoneczną [4, 5]. Według innych badań [6], jedna

trzecia asortymentu odzieży letniej nie klasyfikuje się, pod względem parametrów barierowych, jako odzież chroniąca przed promieniowaniem UV.

Problem barierowych wyrobów tekstylnych jest bardzo złożony, ponieważ wpływ na barierowość tekstyliów ma wiele czynników, takich jak: budowa chemiczna tworzywa włókna, występujące we włóknie substancje uszlachetniające, w tym barwniki, ale także konstrukcja tych wyrobów.

Badania zawarte w pracy zmierzają do analizy możliwości zwiększenia barierowości tekstyliów przez wykorzystanie zdolności UV-absorbujących barwników.

2. CEL PRACY

Celem podjętych badań było sprawdzenie, czy barwniki stosowane zwyczajowo do nadania wyrobom włókienniczym estetycznego wyglądu, mogą na tyle poprawić ich właściwości barierowe, że wyrób można by klasyfikować jako ochronny. Jednocześnie uznano, że należy zweryfikować tezę, spotykaną w literaturze, wskazującą na istnienie związku między barwą wyrobu a jego barierowością.

Założono, że decydujące znaczenie w tym względzie ma budowa chemiczna barwnika i polimeru włóknotwórczego.

3. METODYKA BADAŃ

Wybór parametrów oceny barierowości wyrobu tekstylnego w obszarze UV

W odniesieniu do oceny właściwości barierowych absorberów w literaturze nie spotyka się opracowań podejmujących to zagadnienie, ze wskazaniem obiektywnych parametrów charakteryzujących te substancje. Ocena absorbera odbywa się pośrednio poprzez ocenę barierowości tekstyliów, do których został zaaplikowany.

W tym zakresie wykorzystano także doświadczenia zebrane w branży kosmetycznej. Badania nad środkami chroniącymi przed promieniowaniem słonecznym podjęto w tej branży znacznie wcześniej niż w branży tekstylnej. Mimo to wciąż pracuje się nad ujednoczeniem zasad ocen opracowanych i stosowanych w różnych ośrodkach i krajach. W pracy dokonano przeglądu metod oceny barierowości kosmetyków i tekstyliów. Najważniejsze wnioski, wpływające z dokonanego przeglądu możliwości badawczych, są formułowane poniżej.

- Nie ulega wątpliwości, że ocenę barierowości tekstyliów należy rozszerzyć na obszar UVA.

- Ponieważ w obecnej chwili nie ma jednej metody oceny barierowości produktu wobec całego zakresu promieniowania UV, stosowana metoda powinna być co najmniej dwuparametryczna.
- Z uwagi na czasochłonność i kosztochłonność badań nie wydaje się konieczne stosowanie w standardowych badaniach metod in-vivo. Również europejska norma przyjęta w Polsce [7] bazuje jedynie na pomiarach spektrofotometrycznych in-vitro, wskazując jako istotne dwa parametry: wskaźnik UPF oraz średnią transmitancję w obszarze UVA.

W pracy przyjęto następujące parametry: wartość parametru UPF obliczanego wg wzoru (1) w węższym przedziale widmowym, tj. w zakresie od $\lambda = 300$ nm do $\lambda = 350$ nm oraz jako sprawdzian właściwości barierowych w obszarze UVA – średnią transmitancję w obszarze od 320 nm do 350 nm (także w węższym zakresie) oraz zgodnie z zaleceniami normy australijskiej [8], wartości transmitancji w zakresie od 320 nm do 350 nm (norma przewiduje górną granicę 360 nm).

Zawężenie zakresu pomiarów transmitancji i obliczeń wskaźników barierowości tekstyliów uzasadniono przeprowadzając przegląd literatury traktującej o szkodliwym wpływie promieniowania UV na ludzką skórę. Stwierdzono, że promieniowanie o długościach fali powyżej 340 nm działa jedynie termicznie.

$$UPF = \frac{\sum_{\lambda=290nm}^{400nm} E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=290nm}^{400nm} E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda} \quad (1)$$

gdzie: E_{λ} – widmowe natężenie napromieniowania (w $W/m^2 \cdot nm$),

S_{λ} – widmowa względna skuteczność biologiczna,

T_{λ} – widmowa przepuszczalność środka ochronnego,

$\Delta\lambda$ – przedziały długości fali (np. 5 nm lub 10 nm).

Jak widać z przytoczonego wzoru, sumowania pełnią rolę całkowania po interesujących obszarach widmowych, w tym przypadku jest to zakres widmowy od 290 nm do 400 nm. W badaniach widmowe rozkłady natężenia napromieniowania zastąpiono widmowymi gęstościami promieniowania, które dla różnych typów promienników zawarto w załączniku do normy [9]. W załączniku tym podano względne rozkłady widmowe energii promieniowania najczęściej spotykanych promienników UV, tj. lamp rtęciowej, ksenonowej, wodorowej i fluorescencyjnej typu „słońce”. Uważa się, że lampa ksenonowa najlepiej imituje światło słoneczne, stąd dane dla tej lampy są szczególnie ważne dla pracy.

Widmowe rozkłady skuteczności biologicznych, a więc erytemalnej, koniunktywnej, witaminowej oraz zalecanej przez organizację IRPA – International Radiation Protection Association, uzyskane w toku wieloletnich badań statystycznych, dostępne są w postaci tabelaryzowanej. Rozkład zalecany przez IRPA [10] służy do oceny ryzyka dla zdrowia w narażeniu zawodowym.

Należy zwrócić uwagę, że powszechnie stosowany rozkład skuteczności erytemalnej jest konstruowany dla średniej skóry, tj. uwzględniający wszystkie fototypy skóry.

Ażeby zorientować się, w jakim zakresie należy przeprowadzić całkowania, z wzoru (1) oblicza się wartości iloczynów $E \cdot S$ dla każdej długości fali. Dla pewnych długości fali iloczyny te stają się tak małe, że nie wnoszą już istotnych przyczynków do wartości całek. Obliczenia przeprowadzone dla różnych faz światła dziennego wskazują, że największe znaczenie ma tu obszar od 305-315 nm.

W sumowaniu (całkowaniu) wg wzoru (1) przyjmuje się, że natężenie promieniowania E jest stałe w czasie.

Analiza literaturowa kryteriów [11, 12, 13, 14, 15] pozwalających oceniać tekstylia jako chroniące skórę w sposób bardzo dobry, skłania do wniosku, że wartość wskaźnika UPF dla wyrobu powinna być większa niż 30.

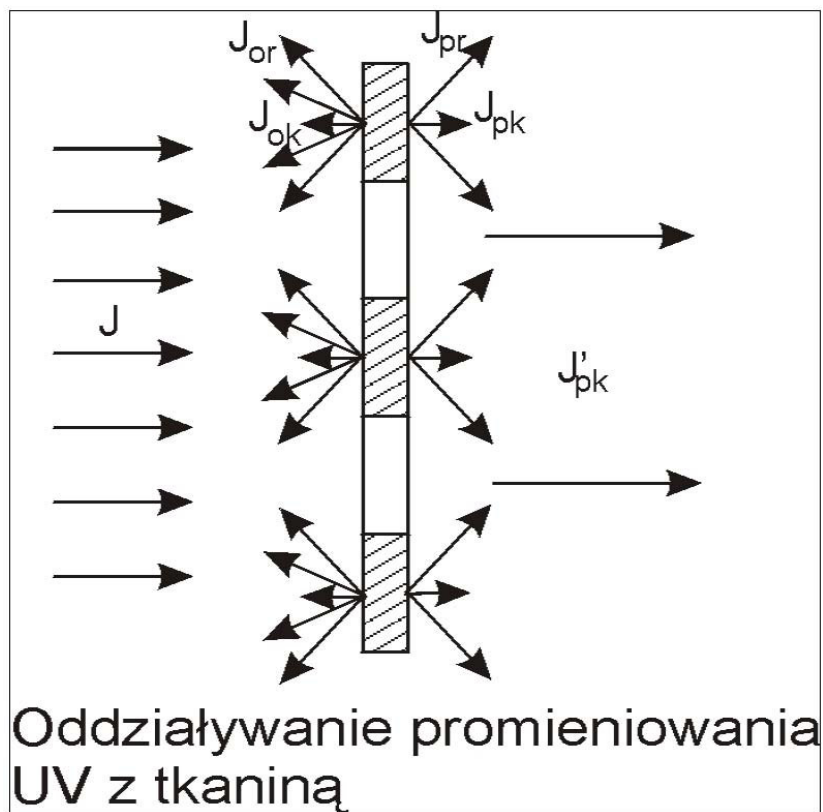
Średnia transmitancja w obszarze UVA powinna być mniejsza niż 5% [7, 16]. Według normy australijskiej wartości transmitancji zmierzone w obszarze UVA powinny być mniejsze niż 10% [8].

Pomiar promieniowania przechodzącego przez wyrób tekstylny

Klasyczny pomiar spektrofotometryczny transmitancji wyrobu tekstylnego prowadzi do dużych rozbieżności między wartościami otrzymanymi z takich pomiarów a wartościami uzyskanymi z badań in-vivo [17]. Pomiaru te obciążone są bowiem metodycznym błędem. Jednym z nich jest nieuwzględnianie faktu, że tkanina nie jest klasycznym, prostym filtrem optycznym (rys. 1). Szczególnie ważne wydaje się być nieuwzględnianie w klasycznej technice pomiarowej rozprożeń promieniowania w niejednorodnej strukturze wyrobu tekstylnego.

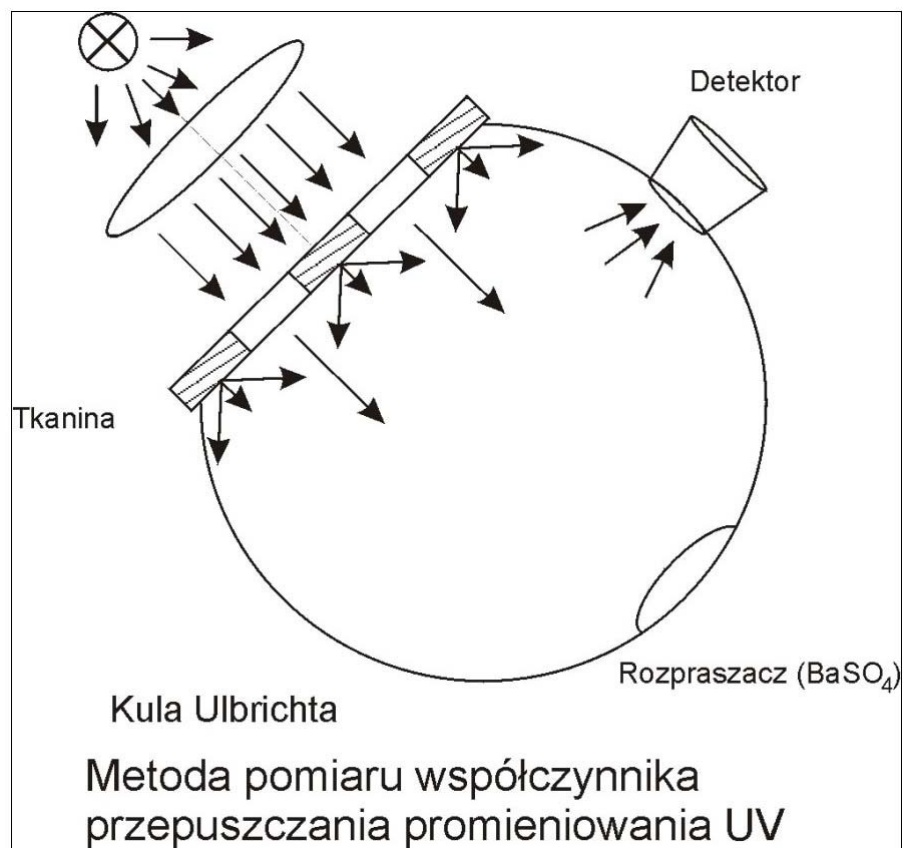
Uwzględnienie promieniowania rozproszonego, wychodzącego z naświetlanego bezpośrednio przez promiennik wyrobu tekstylnego ma miejsce w spektrofotometrycznych pomiarach, z wykorzystaniem integrującej kuli Ulbrichta (rys. 2) [17].

Promiennikiem w spektrofotometrach zaopatrzonych w kulę Ulbrichta jest wysokociśnieniowa lampa ksenonowa, emitująca promieniowanie o rozkładzie widmowym bardzo zbliżonym do promieniowania słonecznego. Pomiaru transmitancji w takim układzie, wykonane dla wyrobu tekstylnego w obszarze nadfioletu, np. co 10 nm lub dokładniej co 5 nm, wykorzystywane są np. we wzorze (1) w celu obliczenia wartości UPF.



Rys. 1. Tkanina jako optyczny filtr rozpraszający

- J – strumień promieniowania padającego
- J_{ok} – strumień promieniowania odbitego kierunkowo
- J_{or} – strumień promieniowania odbitego dyfuzyjnego
- J_{pk} – strumień promieniowania przechodzącego kierunkowo przez przędzę
- J_{pr} – strumień promieniowania przechodzącego dyfuzyjnie przez przędzę
- J'_{pk} – strumień promieniowania przechodzącego przez kanaliki



Rys. 2. Ilustracja techniki pomiaru przepuszczania promieniowania przez tkaninę z wykorzystaniem kuli Ulbrichta

Parametry tekstyliów a ich właściwości barierowe

Cechy, które mają duże znaczenie dla właściwości barierowych tekstyliów wobec promieniowania UV można podzielić na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią właściwości związane z architekturą wyrobu, zaś drugą właściwości chemiczne wyrobu. W literaturze spotyka się rozbieżności co do tego, która grupa właściwości ma znaczenie dominujące. Częściej rozważa się wpływ struktury wyrobu tekstylnego i czynników deformujących tę strukturę na własności barierowe.

Budowa chemiczna włókna a barierowość Wybór surowca na zastosowane w badaniach wyroby tekstylne

Problem wpływu na barierowość budowy chemicznej wyrobu jest złożony. Rozważania należy zacząć od wpływu budowy chemicznej surowca. Promieniowanie docierające do wyrobu tekstylnego nie tylko ulega odbiciu, ale także wnika do włókna. Dla tej części promieniowania duże znaczenie mają właściwości absorpcyjne polimeru włóknotwórczego. Badania [14] przeprowadzane w ostatnich latach pozwalają sformułować poniższe wnioski.

- Najbardziej popularne w zastosowaniu do letniej odzieży wyroby bawełniane (włókna celulozowe) charakteryzują się stosunkowo dużą przenikliwością dla całego zakresu promieniowania UV. Nieco większą absorpcję wykazuje bawełna w obszarze UVB wobec UVA.
- Nieco lepsze właściwości absorpcyjne dla promieniowania UV wykazuje jedwab naturalny (włókno białkowe).
- Najsilniej z naturalnych włókien absorbuje promieniowanie UV wełna (włókno białkowe), szczególnie w zakresie UVB.
- Z włókien chemicznych zdecydowanie najlepsze właściwości absorpcyjne wykazują włókna poliestrowe, co wiąże się z obecnością struktur aromatycznych w budowie chemicznej tych włókien [18, 19].

Wyniki badań wskazują, że włókna chemiczne lepiej absorbują promieniowanie UV niż włókna naturalne [18].

Celem zbadania wzajemnych interakcji między cząsteczką barwnika a makrocząsteczką polimeru, badane barwniki zaaplikowano do tekstyliów wytworzonych z włókien poliestrowych z polietylenotereftalanu (PET) oraz włókien poliamidowych z poliamidu 6 (PA).

Włókna z PA

Dla różnych rodzajów włókien podaje się tzw. krytyczny zakres absorpcji, w którym najintensywniej zachodzi fotodegradacja. Dla poliamidu niektóre źródła podają, że leży on poniżej 340 nm [20]. W innych źródłach autorzy stwierdzając, że wszystkie materiały włókniste pochłaniają promieniowanie nadfioletowe, podają konkretne długości fali, przy których degradacja postępuje najszybciej np. 260 nm i 275 nm [21] lub 230nm i 290 nm [22].

Polimer będący tworzywem danego włókna ma charakterystyczne pasma absorpcji związane z jego budową chemiczną. W obszarze nadfioletu pasma te mogą pokrywać się częściowo ze wzmiankowanymi już krytycznymi zakresami absorpcji procesu fotodegradacji.

Użycie właściwych barwników do danego rodzaju włókna oraz wybór odpowiednich warunków barwienia zależą od budowy molekularnej i nadmolekularnej włókna oraz budowy chemicznej barwnika.

W przypadku włókien poliamidowych szczególnie podkreśla się znaczenie obecności w strukturze chemicznej włókna grup: $-NH_2$, $-COOH$ i ugrupowania peptydowego $-NH-CO$.

Z jednej strony obecność tych ugrupowań poprawia higroskopijność włókna, a z drugiej strony pozwala zabarwiać je barwnikami z trzech grup aplikacyjnych, tj. barwnikami anionowymi (kwasowymi), bezpośrednimi oraz dyspersyjnymi.

Włókna z PET

Odporność na działanie promieni słonecznych jest dla włókien poliestrowych wyższa niż dla włókien poliamidowych.

W literaturze podaje się następujące krytyczne długości fali dla włókien PET: 280 nm, 285nm, 310 nm [20]. W pracy [21] przyjmuje się do badań szeroki obszar widmowy poniżej 310 nm. Powyższe dane potwierdzają wysokie odporności na fotolizę włókna osłoniętego szkłem (które absorbuje promieniowanie o długościach fal poniżej 310 nm).

Niekorzystnymi cechami z punktu widzenia efektów barwienia są: duża zwartość tworzywa włókna, wynikająca z symetrycznej budowy ogniw merowych makrocząsteczek oraz wysoki stopień krystaliczności. O wysokiej hydrofobowości włókna decyduje jednak budowa molekularna polimeru, tj. praktyczny brak podstawników hydrofilowych. Na końcach łańcuchów polimerowych występuje niewielka ilość grup hydroksylowych i karboksylowych.

Brak grup solotwórczych ogranicza wachlarz możliwych do stosowania rodzajów barwników.

Do barwienia włókien z PET praktycznie można stosować jedynie barwniki zawieszinowe i to aplikowane w wysokich temperaturach.

Szczególna rola barwników w pochłanianiu szkodliwego promieniowania przez wybarwione tekstylia

Szczególnym rodzajem absorberów promieniowania elektromagnetycznego są barwniki. Główne zainteresowanie właściwościami absorbcyjnymi barwników było skierowane na widzialny obszar widma, co wynika z faktu, że podstawowa rola barwników to nadawanie tekstyliom wizualnych efektów. Jak stwierdzono barwniki w mniejszym lub większym stopniu absorbują również promieniowanie nadfioletowe [11, 12, 15, 18, 23, 19].

Wyrażany jest pogląd, że wskaźniki UPF tekstyliów zależą nie tylko od głębokości wybarwienia, ale także od odcienia barwy.

W publikacjach spotyka się różne opinie na temat wzajemnych relacji między barwą wyrobu a jego zdolnością do chronienia przed promieniowaniem UV.

Najczęściej wyrażane są spostrzeżenia, że ciemne i intensywne kolory stanowią silniejsze bariery niż jasne, pastelowe [24, 25]. Ten wniosek jest powszechny i intuicyjnie łatwy do uzasadnienia, ponieważ wzrost stężenia absorbera, nawet słabego, zawsze jest związany ze zwiększeniem jego efektywności.

Jeśli chodzi o odcień wybarwień, to wg naukowców z Bochum mocne zielenie i czerwienie są tu najbardziej efektywne [26]. Najpowszechniejsza jest jednak opinia [5, 6], że głębokie błękity, a zwłaszcza czernie nadają wyrobom tekstylnym najwyższe wartości UPF.

Stosunkowo niedawno zaczęto odchodzić od przypisywania barwie tekstyliów znaczącej roli w ich barierowości. Zauważono, że wybarwienia o zbliżonym odcieniu i intensywności, wykonane na wyrobie o tej samej strukturze barwnikami pochodzącymi z dwu różnych grup aplikacyjnych, znacznie się różnią właściwościami ochronnymi [27].

Dokonując przeglądu literatury, dotyczącej badań wpływu barwników na wartości UPF barwionych tekstyliów można stwierdzić, że tylko sporadycznie podejmowany jest problem wpływu budowy chemicznej barwnika na jego zdolność do absorpcji promieniowania ultrafioletowego.

Wybór klasy barwników do badań

Aby zminimalizować wpływ wiązania barwnik-włókno na właściwości absorbcyjne barwników wytypowano do badań grupę barwników o możliwie niewielkim poziomie tych oddziaływań. Z tego punktu widzenia najwłaściwsze jest użycie barwników nie wiążących się z tworzywem włókna wiązaniem chemicznym, lecz tworzących w polimerze roztwór stały [28].

Taką grupą barwników są barwniki zawieszinowe. Barwniki zawieszinowe występują w kąpielach wodnych w formie zawiesin, z uwagi na bardzo małą ich rozpuszczalność w wodzie. Mała rozpuszczalność tych barwników w wodzie ma związek z ich budową chemiczną, tj. brakiem grup zjonizowanych, takich jak: grupa sulfonowa czy też hydroksylowa. Obecność dyspersyjatorów anionowych zapewnia dyspersji wodnej barwników odpowiedni stopień rozdrobnienia.

Poniżej przedstawiono wzory strukturalne użytych w badaniach barwników zawieszinowych. Barwniki usystematyzowano w układzie tabelarycznym biorąc pod uwagę podobieństwa w położeniu określonych podstawników (rys. 3). W tablicy podano przy każdej strukturze nazwę handlową przyjętych w badaniach barwników syntetycznych oraz ich numer wg Color Index.

W badanej klasie barwników trzon azobenzenowy z podstawnikami donorowym (podstawiona amina) i akceptorowym (grupa nitrowa) w położeniu

para posiada dodatkowo podstawniki: R_3 , R_4 , R_5 (rys. 4). Podstawniki te odpowiadają głównie za barwę, a w mniejszym stopniu za właściwości użytkowe barwnika [29]. Podstawnik donorowy R_4 oraz podstawniki akceptorowe R_3 i R_5 wywołują efekt batochromowy. Większy efekt batochromowy wywołuje podstawnik R_4 , będący w sprzężeniu z wiązaniem azowym [29].

Wzory na rys. 3 ułożono w rzędach, kierując się rodzajem podstawnika R_5 .

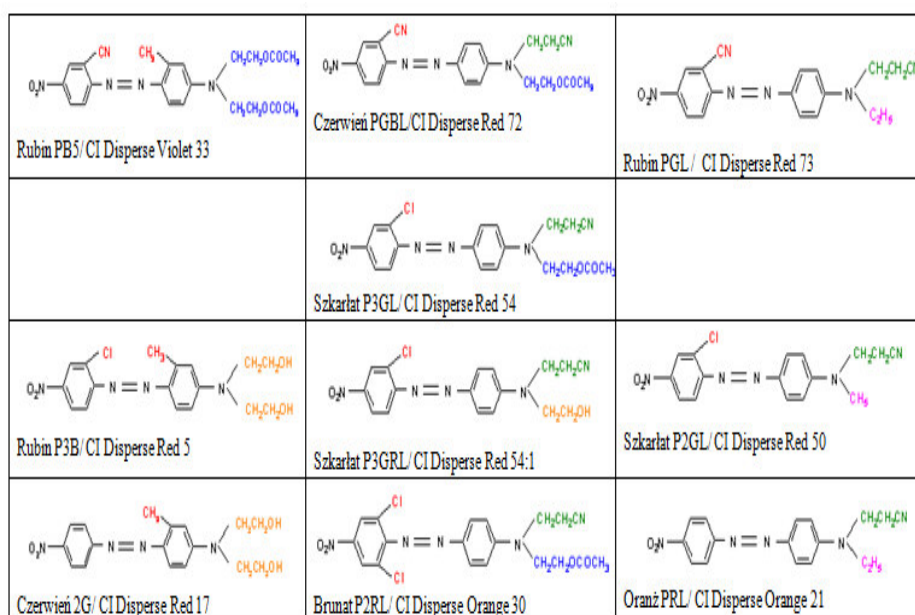
Rząd nr 1 – u góry – grupa – CN, rzędy środkowe nr 2 i 3 – atom – Cl, rząd dolny nr 4 – atom – H, lub w pozycjach R_5 i R_3 atom chloru.

Ułożenie struktur w kolumnach determinuje charakter podstawników R_1 i R_2 .

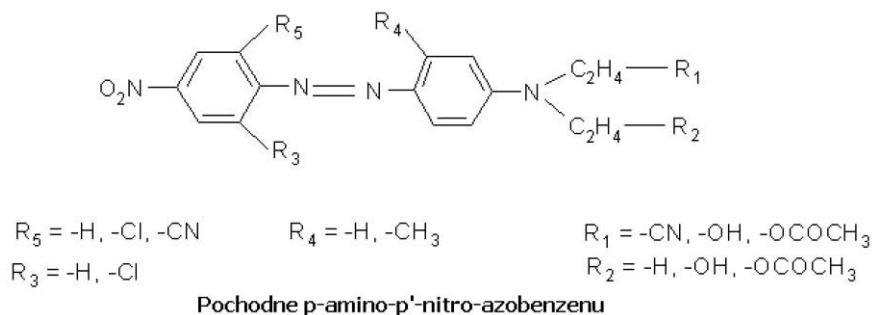
W kolumnie I z prawej strony $R_1 = \text{CN}$ i $R_2 = \text{H}$.

W kolumnie II środkowej $R_1 = \text{CN}$, a $R_2 = \text{OCOCH}_3$ lub OH .

W kolumnie III z lewej strony $R_4 = \text{CH}_3$ i $R_1 = R_2 = \text{OCOCH}_3$ lub $R_1 = R_2 = \text{OH}$.



Rys. 3. Klasa badanych barwników zawieszinowych



Rys. 4. Schemat struktury badanych barwników zawieszinowych

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania spektroskopowe barwników wytypowanej klasy w zakresie UV/VIS – w ośrodkach spełniających warunki prawa Lamberta-Beera

W celu weryfikacji rozważań nad strukturą kwantową badanej klasy barwników zawieszinowych wykonano pomiary absorbancji roztworów ciekłych barwników w metanolu i heksanie.

Wybrano dwa rozpuszczalniki różniące się pod względem potencjalnych oddziaływań międzycząsteczkowych barwnik – rozpuszczalnik.

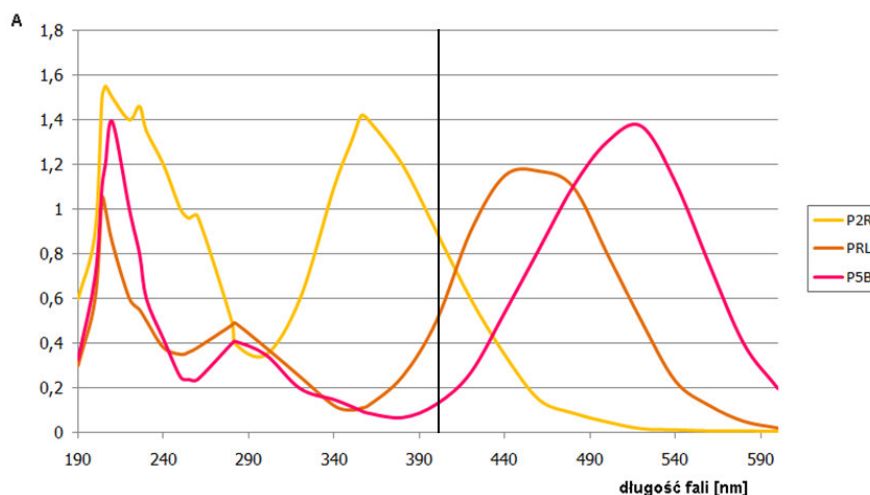
Na rysunku 5 poniżej zestawiono dla porównania widma trzech barwników: oranżu PRL, rubinu P5B i żółcieni P2R.

Barwniki różnią się skrajnie budową chemiczną i odcieniem. Żółcień jest barwnikiem nie należącym do badanej klasy.

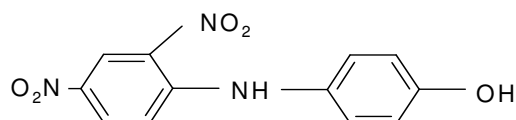
Strukturę żółcieni pokazano na rys. 6.

W odróżnieniu do pozostałych barwników, w badanej żółcieni brak jest sprzężenia azowego między pierścieniami benzenowymi, co skutkuje niewielkim pochłanianiem w obszarze VIS. Mostek iminowy izoluje pierścienie.

Lewostronny fragment szerokiego, silnego pasma, w obszarze widzialnym – rys. 5 – (decydującego o kolorze), może mieć wpływ na absorbancję roztworów w obszarze długofalowego ultrafioletu w okolicy $\lambda = 400$ nm. W interesującym nas zakresie UV, tj. od 300 nm do 340 nm wpływ tego pasma jest bardzo mały i zmniejszający się wraz ze zmniejszaniem długości fali, tj. z przemieszczaniem się w obszar UVB.



Rys. 5. Widma UV/VIS żółcieni P2R, oranżu PRL i rubinu P5B w metanolu



Rys. 6. Budowa chemiczna żółcieni syntetowej P2R

Wydaje się, że w obszarze 300 nm – 340 nm, a zwłaszcza w zakresie UVB znaczenie dla barierowości może mieć prawostronny fragment pasma, którego λ_{\max} jest zlokalizowane poniżej $\lambda = 300$ nm. Jest to wysokoenergetyczne pasmo azobenzenu ($\lambda_{\max} = 230$ nm – 240 nm), przesunięte batochromowo w kierunku długofalowego nadfioletu. Działanie podstawników na przesunięcie tego pasma jest mniejsze.

Badania spektroskopowe przepuszczalności wybarwionych tkanin w obszarze UV

Na rysunku 7 zilustrowano widma tkaniny PA i tkaniny PA wybarwionej w różnych stężeniach w obszarze UV/VIS.

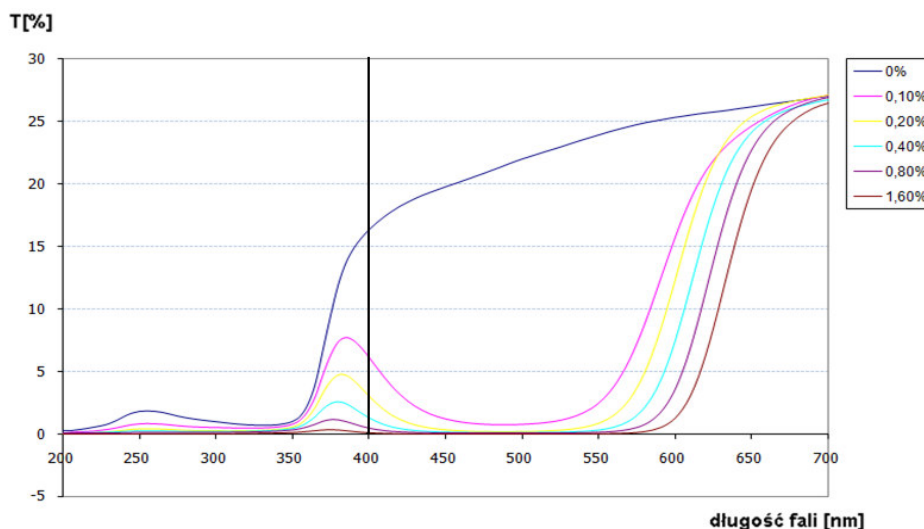
W obszarze UV pochłania sam poliamid, poniżej $\lambda = 340$ nm (krzywa 0%), co sygnalizowano charakteryzując jego właściwości.

Jest to poważne utrudnienie w interpretacji widm wybarwień, ponieważ ogranicza lub nawet uniemożliwia określenie λ_{\max} dla wybarwionych tekstyliów w obszarze UV. Analiza przepuszczalności niebarwionego wyrobu PA w obszarze

UV wskazuje na silniejsze pochłanianie tego promieniowania w zakresie poniżej 340 nm.

Wzrastające stężenie barwnika obniża przepuszczalność wybarwionego wyrobu w tym obszarze, w tym większym stopniu im mniejsza jest długość fali. Zakres obniżenia zależy od struktury chemicznej użytego barwnika.

Wstępna analiza pomierzonych wartości wskazuje na zmniejszanie się transmitancji wybarwień przy malejącej długości fali, a zatem na lokalizację λ_{\max} poniżej 300 nm.



Rys. 7. Zależność przepuszczalności promieniowania optycznego tkaniny PA niebarwionej (0% linia) i wybarwień szkarłatem P3GL dla obszaru UV/VIS w funkcji λ (procentowości wybarwień wynoszą 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8% i 1,6%)

Analiza wyników badań przepuszczalności wybarwionych tkanin PA w obszarze UV w oparciu o modele

Opracowanie dwuparametrycznego modelu matematyczno-fizycznego, wybarwionego wyrobu tekstylnego jako filtra optycznego – stanowiącego podstawę do uściślenia wniosku o odnośnię do właściwości barierowych tekstyliów

Złożoność struktury wyrobu włókienniczego i wynikająca stąd trudność wnioskowania o wpływie obecności w wyrobie barwników na jego właściwości barierowe w stosunku do promieniowania UV, stworzyła konieczność posługiwania się określonym wyobrażeniem modelowym. Ze względu na

charakter prowadzonych badań, wyrób tekstylny potraktowano jako porowaty filtr optyczny. W sposób schematyczny można zatem wyrób tekstylny (tkaninę, dzianinę) traktować jako porowaty prostopadłościan (przypominający kuwetę), w którego tworzywie włókna znajdują się cząsteczki barwnika. Jest to obiekt pochłaniający i odbijający (rozpraszający) promieniowanie UV, podobnie jak kuweta z barwnym roztworem. „Rozpuszczalnik” nie wypełnia w sposób ciągły całej przestrzeni prostopadłościanu, lecz zajmuje mniej lub więcej dostępnej jego objętości, w zależności od zwartości struktury wyrobu. Użyty barwnik jest rozpuszczony (czasem używa się pojęcia – roztworzony) w stałym, porowatym filtrze. Wykorzystując klasyczne prawo Bouguera-Lamberta-Beera dla takiego filtru i podstawiając charakterystyczne wielkości, otrzymuje się zależność:

$$\begin{aligned}
 Abs &= e \cdot h \cdot c + A = e \cdot h \cdot \frac{m}{V} + A = e \cdot h \cdot \frac{m}{S \cdot h} + A = \\
 &e \cdot \frac{m}{S} + A = e \cdot \rho \cdot \frac{m}{m_t} + A
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

gdzie: Abs – absorbanca wybarwionego wyrobu ($Abs = \log\left(\frac{1}{T}\right)$),

T – transmitancja wybarwionego wyrobu wyrażona w ułamku,

A – absorbanca niebarwionego wyrobu,

e – współczynnik ekstynkcji właściwej danego barwnika w tworzywie włókna,

h – grubość filtra,

c – stężenie barwnika,

m – masa barwnika,

V – objętość filtra,

S – powierzchnia filtra,

m_t – masa wyrobu,

ρ – masa powierzchniowa wyrobu (obliczana jako m/S).

Absorbancja barwionego wyrobu zależy, wg przyjętego modelu, od ekstynkcji właściwej barwnika, gramatury wyrobu oraz stosunku masy barwnika do masy wyrobu.

Dla danego wyrobu i danego barwnika iloczyn dwóch pierwszych czynników $e \cdot \rho$ jest wielkością stałą B (wzór 3), wartość stosunku $x = m/m_t$ zmienia się wraz z procentowością wybarwienia. Tak więc badając zależność absorbancji Abs danego wyrobu wybarwionego określonym barwnikiem w kilku stężeniach zakłada się, że zależność ma charakter liniowy, w której występuje wyraz wolny A prostej.

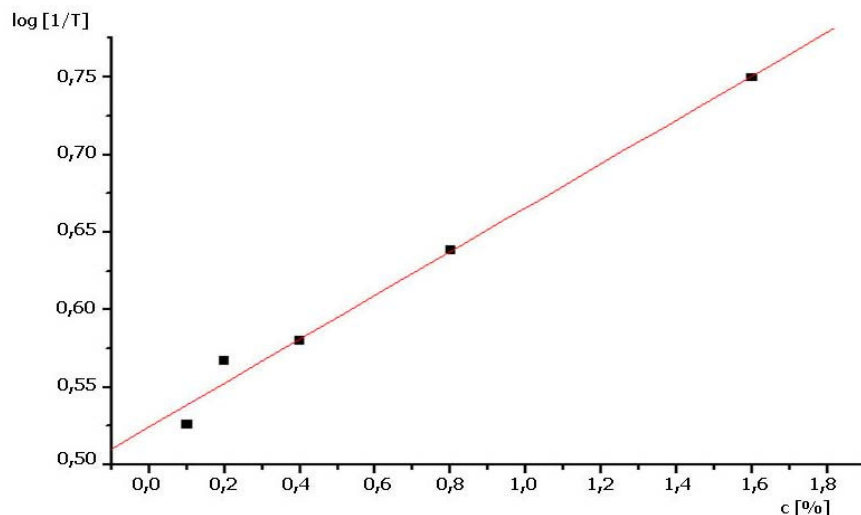
$$Abs = B \cdot x + A \quad (3)$$

Wartość A to wartość absorbancji niebarwionej tkaniny (dla $x = c = 0$). Zatem wyraz wolny A to logarytm z odwrotności transmisji dyfuzyjnej niebarwionego wyrobu.

Badając dokładniej relacje między promieniowaniem przepuszczonym przez niezabarwioną tkaninę oraz promieniowaniem odbitym od niej okazuje się, że część tego promieniowania nie tyle jest absorbowana przez polimer, lecz odbijana i rozpraszana od włókien wyrobu.

Natomiast współczynnik kierunkowy $B = e \cdot \rho$ prostej (wzór 3) określa zdolność do pochłaniania promieniowania przez dany barwnik w wyrobie tekstylnym. Im jego wartość jest większa, tym szybciej wzrasta absorpcja promieniowania przez dany wyrób ze wzrostem stężenia barwnika.

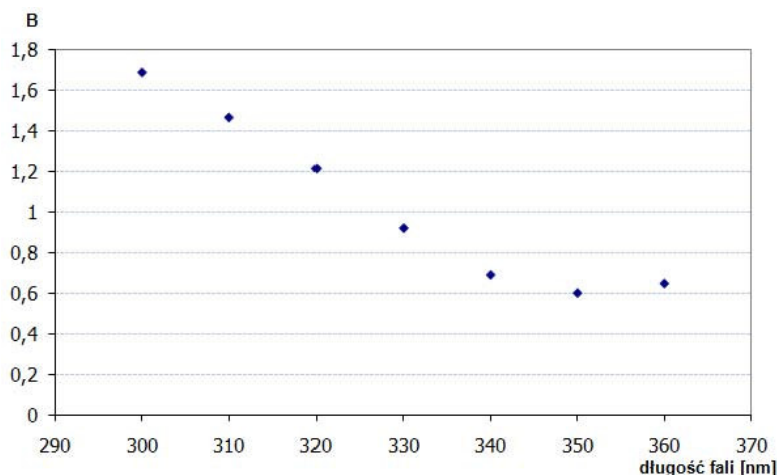
Jak pokazano w przyjętym modelu – wyrażonym przez równanie (wzór 2) – współczynnik B zależy zarówno od właściwości barwnika (poprzez współczynnik e), jak też od właściwości wyrobu (poprzez współczynnik ρ). Na rysunku 8 pokazano przykładowo przebieg modelowej prostej dla wybarwień tkaniny z PA, wykonanych oranżem PRL (dla $\lambda = 350$ nm).



Rys. 8. Zależność absorbancji w funkcji procentowości wybarwienia dla wybarwień oranżem PRL ($\lambda = 350$ nm) na tkaninie poliamidowej

Wartości współczynników B, otrzymane dla oranżu PRL, dla poszczególnych długości fali przedstawia rys. 9.

Wzrost wartości B dla malejącej długości fali wskazuje zbliżanie się do λ_{\max} , znajdującego się poniżej wartości 300 nm.



Rys. 9. Zmiany wartości parametru B dla oranżu PRL na tkaninie PA w funkcji długości fali

Wartości parametru B dla wszystkich badanych w obszarze UV barwników przedstawiono w tabeli 1. Badane barwniki uszeregowano w kolejności wg malejącej wartości B, a więc malejącej zdolności barwnika do nadawania tekstyliom z włókna PA barierowości.

Analiza zależności $B = f(\lambda)$ wskazuje, na rosnący, w miarę zbliżania się do $\lambda = 300$ nm, wpływ λ_{\max} leżącego poniżej 300 nm. Jednocześnie w długofalowym krańcu badanego przedziału widmowego zaznacza się słabo, dla niektórych barwników, wpływ absorpcji w obszarze VIS.

Dla żółcieni P2R, z uwagi na to, że λ_{\max} z obszaru VIS znajduje się praktycznie już w długofalowym zakresie UV, a λ_{\max} z obszaru UV leży znacznie głębiej w nadfiolecie, wpływ na barierowość ma pochłanianie promieniowania z obszaru widzialnego. W oparciu o obliczone wartości parametru B (tabela 1) można klasyfikować barwniki jako absorbery UV w tekstyliach z włókien PA. Im większa wartość parametru B, tym większa wartość ekstynkcji barwnika, a zatem tym silniejszym absorberem promieniowania UV jest dany barwnik.

Tabela 1. Wartości parametru B z modelu $\log(1/T) = B \cdot c + A$ dla badanych barwników w funkcji długości fali. (tkanina PA)

Barwnik λ [nm]	P-3GL	P-5B	P-GBL	2G	P-2GL	P-3B	P-RL	P-3GRL	P-GL	P-2RL	P-2R
300	2,74	2,87	2,21	2,17	2,13	1,91	1,69	1,60	1,58	1,26	0,87
310	2,36	2,22	1,82	1,82	1,73	1,52	1,47	1,35	1,28	1,10	0,85
320	2,09	1,77	1,50	1,49	1,57	1,29	1,21	1,19	1,11	0,98	1,05
330	1,73	1,49	1,30	1,21	1,35	1,15	0,92	0,98	0,97	0,82	1,31
340	1,49	1,28	1,09	1,01	1,18	1,07	0,69	0,84	0,87	0,82	1,56
350	1,36	1,18	1,00	0,85	1,17	0,99	0,60	0,77	0,80	0,98	2,25
360	1,25	1,22	1,00	0,90	1,01	1,01	0,65	0,78	0,81	1,27	2,25

W tabeli 2 porównano klasyfikację badanych barwników jako UV absorberów w dwu środowiskach, tj. w metanolu i włóknie poliamidowym. Porównanie klasyfikacji podanych w tabeli 2 wskazuje, że w obszarze nadfioletu istnieją różnice między oddziaływaniem polimeru z cząsteczkami barwników a analogicznym oddziaływaniem z metanolem.

Tabela 2. Klasyfikacja zdolności barierowych badanych barwników w PA i w metanolu

Klasa absorbera	Poliamid	Metanol
1	P3GL, P5B	2G, P3B, P5B, PGL
2	PGBL, 2G, P2GL, P3B	PGBL, P3GL, PRL
3	PRL, P3GRL, PGL	P2GL
4	P2RL	P2RL
5	P2R	P2R

Dla przebiegu widma w obszarze nadfioletu, wydaje się, że nie ma tak dużego, korzystnego znaczenia podstawnik metylowy w pozycji orto- do wiązania azowego (2G, P3B, P5B rys. 3) oraz podstawnik cyjanowy w podobnej pozycji, ale podstawiony przy drugim pierścieniu benzenowym (P5B, PGBL, PGL rys. 3).

W konsekwencji, trzy wymienione na początku barwniki (2G, P3B, P5B) w PA, rozproszone są w trzech klasach (1, 2 i 3).

Dla roztworów w metanolu ulokowane są one w jednej, tj. pierwszej klasie. Druga, wyżej wspomniana, trójka barwników (P5B, PGBL, PGL) również jest rozproszona w trzech klasach, dla wybarwionej tkaniny PA.

Dla roztworów w metanolu lokuje się ona, obok siebie, w czołówce.

Ciekawy jest efekt działania dwóch atomów chloru, ulokowanych w pozycji orto do wiązania azowego w pierwszym pierścieniu benzenowym (P2RL rys. 3).

W obu rozpuszczalnikach, silne przesunięcie hipsokromowe widma (tj. w kierunku krótszych długości fal) dla brunatu P2RL (wobec widma barwnika PRL), zarówno w VIS, jak i UV, powoduje zmniejszenie zdolności absorbcyjnych wybarwień, w istotnym dla barierowości zakresie UV (300 nm – 340 nm). Λ_{\max} jest przesunięte głębiej, w kierunku krótkofalowego zakresu UV.

Barwnik P3GL zajmuje wysoką pozycję w hierarchii zdolności barierowych. Pod względem budowy chemicznej różni go od pozostałych barwników z grupy trzech: P3GL, P3GRL i P2GL, konstrukcja podstawnika R₂ (w podstawionej aminie).

**Opracowanie trójparametrycznego modelu matematyczno-fizycznego
wybarwionego wyrobu tekstylnego jako filtra optycznego
– stanowiącego podstawę do uściślenia wnioskowania
odnośnie do właściwości barierowych tekstyliów**

U podstaw zależności ujętej wzorem 2 stoi prawo Bouguera-Lamberta-Beera. Właściwości absorpcyjne ośrodka opisuje absorbancja (nazywana też gęstością optyczną).

Pierwotnie prawo Bouguera uwzględniało jedynie zależność natężenia promieniowania przechodzącego przez warstwę pochłaniającą od grubości tej warstwy. Zakładano, że zmniejszenie natężenia promieniowania dI po przejściu przez warstwę o grubości dx jest proporcjonalne do natężenia początkowego promieniowania i grubości warstwy (pomija się efekt odbicia). Zatem w każdej kolejnej, cenniejszej warstwie o grubości dx , tworzącej filtr, promieniowanie traci tę samą część swej wartości (równanie 4):

$$\frac{dI}{I} = -a \cdot dx \quad (4)$$

Obustronne całkowanie równania 4 prowadzi do prawa Bouguera-Lamberta w wersji z logarytmem naturalnym:

$$\ln \frac{I}{I_0} = a \cdot x \quad (5)$$

Wprowadzenie logarytmu dziesiętnego zmienia tylko współczynnik proporcjonalności – a .

We wzorze 5 nie występuje w sposób jawny zależność absorpcji od stężenia substancji absorbującej c . Zostało to uwzględnione w prawie Beera. Ze względu na symetrię prawa Bouguera-Lamberta-Beera (wzór 2) wobec grubości warstwy absorbującej i wobec stężenia substancji absorbującej, można znaleźć podobną interpretację dla oceny wpływu powiększania stężenia dc (analogicznie do powiększania grubości dx – wzór 5) na zmianę natężenia promieniowania dI/I_0 przechodzącego przez warstwę o ustalonej grubości. Zwiększanie stężenia o tę samą wartość dc powoduje kolejne zmniejszanie natężenia promieniowania I_0 o tę samą część swej pierwotnej wartości.

Skutkiem przyjęcia założenia istnienia rozproszeń wewnątrz struktury porowatego filtru, jakim jest wyrób tekstylny, może być modyfikacja zależności ujętej wzorem 4.

Przechodzeniu promieniowania przez filtr, w którym mają miejsce rozproszenia w strukturze wewnętrznej, może towarzyszyć utrata nie tyle tej samej części promieniowania (wzór 4 – dI/I), co utrata tej samej części natężenia podniesionej do potęgi n :

$$\frac{dI}{I^n} = -a \cdot dx \quad (6)$$

Całkowanie równania (6) i jego uogólnienie, stosowne do prawa Beera, wprowadzające jawną zależność od stężenia, prowadzi do równania podobnego do 2, w którym absorpcja przyjmuje postać wykładniczą zamiast logarytmicznej:

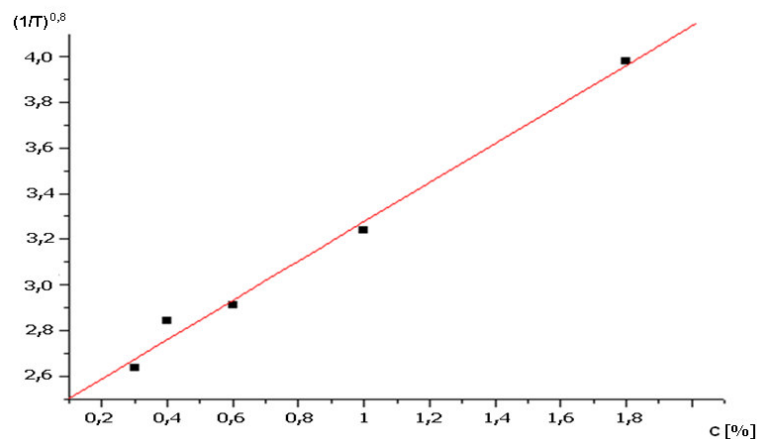
$$Abs = \left(\frac{1}{T}\right)^n = e \cdot h \cdot c + A \quad (7)$$

Prowadząc przekształcenia analogiczne jak w równaniu 2, można otrzymać zależność od procentowości wybarwienia z tą różnicą, że absorpcja Abs wyrażona zostaje w formie wykładniczej. Pojawia się więc dodatkowy, poza B i A , parametr, tj. wykładnik n :

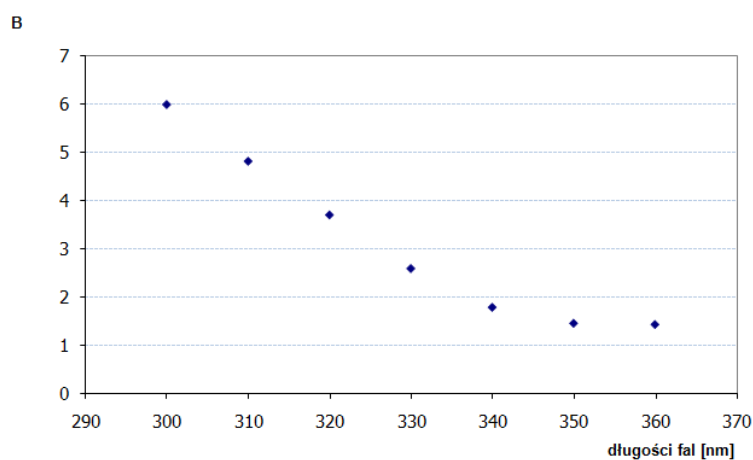
$$\left(\frac{1}{T}\right)^n = B \cdot c + A \quad (8)$$

Na rysunku 10 pokazano przykładowo przebieg modelowej prostej dla wybarwień tkaniny z PA, wykonanych oranżem PRL (dla $\lambda = 350$ nm). Wartości współczynników B, otrzymane dla oranżu PRL, dla poszczególnych długości fali, przy zastosowaniu modelu wykładniczego przedstawia rys. 11.

Wzrost wartości B dla malejącej długości fali wskazuje, podobnie jak w modelu wykładniczym, na zbliżanie się do λ_{\max} , znajdującego się poniżej wartości 300 nm.

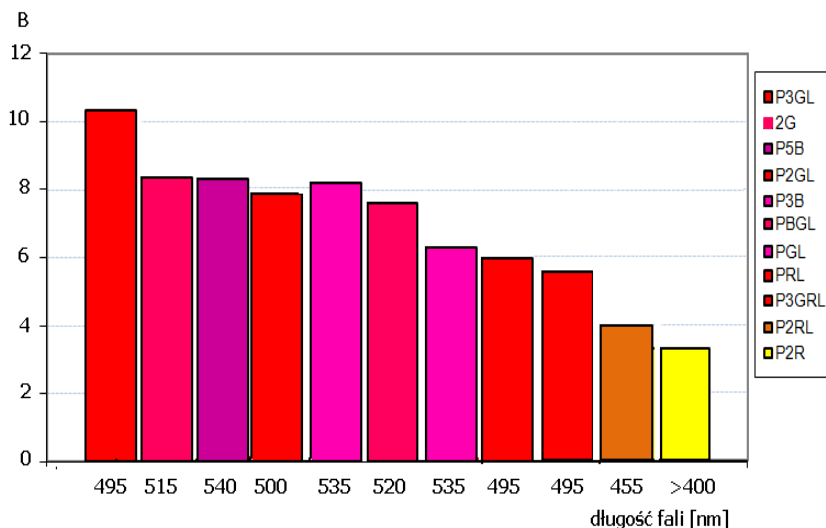


Rys. 10. Zależność absorbancji w funkcji procentowości wybarwienia dla wybarwień oranżem PRL ($\lambda = 350$ nm) na tkaninie poliamidowej (model wykładniczy)



Rys. 11. Zmiany wartości parametru B dla oranżu PRL na tkaninie PA w funkcji długości fali (model wykładniczy)

Wartości parametru B dla długości fali $\lambda = 300$ nm, dla wszystkich badanych w obszarze UV barwników, przedstawiono na rys. 12. Badane barwniki uszeregowano w kolejności wg malejącej wartości B, a więc malejącej zdolności barwnika do nadawania tekstyliom z włókna PA barierowości.



Rys. 12. Wartości parametru B (model wykładniczy) dla badanych barwników na tkaninie PA

Z odcieniem wybarwienia związana jest długość fali dominującej λ_{\max} w obszarze widzialnym, którą podano pod słupkiem odpowiadającym danemu barwnikowi.

Analiza zależności pokazanych na rys. 12 skłania do wniosku, że nie można jednoznacznie powiązać ze sobą odcienia wybarwienia z poziomem jego barierowości w ultrafiolecie.

Klasyfikacja badanych barwników jako UV-absorberów oparta na obliczeniach z wykorzystaniem modelu wykładniczego pokrywa się w zasadzie z klasyfikacją przedstawioną w tabeli 2 (opartą o model logarytmiczny).

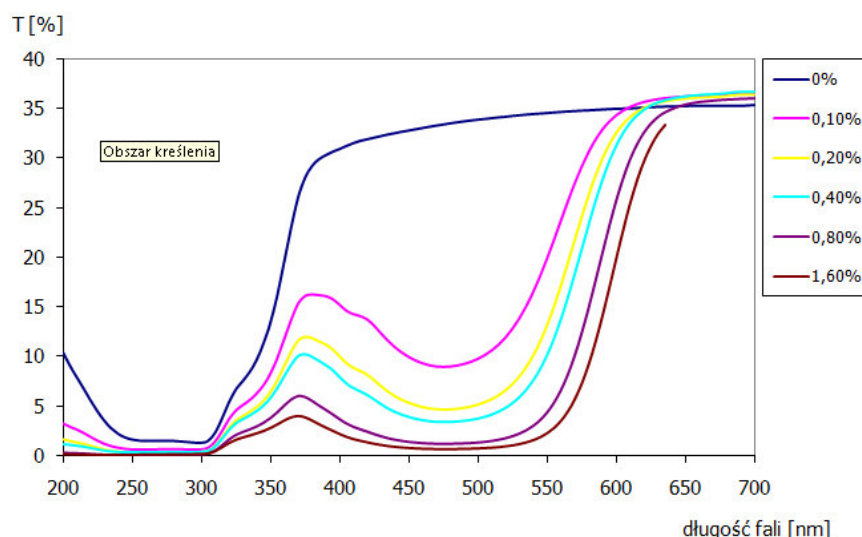
Model wykładniczy jeszcze bardziej podkreśla najlepsze właściwości barierowe szkarłatu P3GL. Przy jego stosowaniu nieco „awansuje” w klasyfikacji czerwień 2G.

W większości przypadków różnice między barwnikami są na tyle małe, że można uznać przynależność poszczególnych barwników do podobnych klas, wg jednego i drugiego modelu.

Analiza wyników badań przepuszczalności wybarwionych tkanin PET w obszarze UV w oparciu o modele

Na rysunku 13 pokazano przykładowo pełne widma transmitancji w obszarze UV/ VIS dla wybarwień na tkaninie z włókna PET.

Bardziej widoczne w widmie surowca (PET) jest obniżenie transmitancji w obszarze UV. Najsilniejsze obniżenie transmitancji lokalizuje się w okolicy $\lambda = 310 \text{ nm} - 320 \text{ nm}$. Silna absorbcja PET koreluje w tym obszarze z wartością krytycznej długości fali, podaną przy charakterystyce włókna z PET .



Rys. 13. Transmitancja wybarwionych tkanin z PET w obszarze UV/VIS

Wzrastające stężenie barwnika powoduje obniżenie przepuszczalności wyrobu barwionego w obszarze UV. Zakres tego obniżenia zależy od użytego barwnika – jego struktury chemicznej.

Podobnie, jak miało to miejsce dla tkaniny PA, wyznaczono parametry modelu logarytmicznego dla tkaniny PET, dla kilku wybranych barwników. Obliczenia wykonano dla barwników, dla których spodziewano się najlepszych i najgorszych właściwości barierowych (wg przesłanek przyjętych w badaniach dla tkanin z włókien PA).

Wykonano także obliczenia parametrów wg modelu wykładniczego. Z uwagi na duże różnice, w optymalnych wartościach wykładników potęg – n dla poszczególnych barwników, trudniej jest porównać barwniki między sobą.

Tabela 3 przedstawia klasyfikację wybranych barwników jako UV-absorberów, otrzymaną za pomocą obliczeń wykonanych w oparciu o dwa rozpatrywane modele.

Tabela 3. Klasyfikacja niektórych barwników, aplikowanych na tkaninie PET, pod względem właściwości barierowych, wg modelu logarytmicznego ($Abs = \log(1/T)$) oraz wykładniczego ($Abs = (1/T)^n$)

Klasa absorbera	Model $Abs = \log(1/T)$	Model $Abs = (1/T)^n$
1	P3GL, P3GRL	P3GL, P3GRL
2	PGL, P5B, P2RL	PGL, P5B, P2RL

Badania wybarwień różnymi barwnikami tkanin PA i PET, wykonane przy użyciu obu modeli, tj. wykładniczego i logarytmicznego, pozwalają zauważyć wpływ budowy chemicznej polimeru na działanie barierowe barwników. Porównując klasyfikację zdolności barierowych barwników w tkaninie z włókien PA z tą, otrzymaną dla włókien PET można zauważyć, że barwnik P3GL zachowuje wysoką pozycję względem pozostałych.

Odwrotnie barwniki PGL i P2RL cechuje niska pozycja względem innych.

Barwniki P3GRL i P5B zmieniają swoje miejsce w hierarchii, przy zmianie środowiska chemicznego (z PA na PET), do którego zostały zaaplikowane.

Barwnik P5B istotnie poprawia barierowość wyrobów z PA, a znacznie słabiej wyrobów z PET, zaś barwnik P3GRL staje się mniej skuteczny w PA.

Niemniej dla wybarwień wyrobów PET, dwa modele potwierdzają podobieństwo właściwości barierowych szkarłatów: P3GL i P3GRL (tabela 3).

Podsumowując spostrzeżenia dotyczące zdolności barwników do podwyższania barierowości tekstyliów można stwierdzić, że wpływ na tę zdolność ma:

- budowa chemiczna polimeru włóknotwórczego,
- budowa chemiczna barwnika.

Zatem istotne są oddziaływania między cząsteczkami barwnika i makrocząsteczkami tworzywa włókna. Dla badanej klasy barwników zawieszinowych aplikowanych do PA i PET są to oddziaływania słabe, nie prowadzące do zmiany budowy chemicznej barwnika.

Zarysowują się różnice w efektach oddziaływań ze strony makrocząsteczek PA i makrocząsteczek PET na widma zaaplikowanych barwników.

W obszarze UV można spodziewać się przesunięć batochromowych pasma pochłaniania zlokalizowanego poniżej $\lambda = 300$ nm. Pasma to jest maskowane przez efekt pochłaniania promieniowania UV przez makrocząsteczki polimeru.

Ponieważ to pasmo kształtuje absorbcję w zakresie odpowiedzialnym za barierowość wobec nadfioletu słonecznego (300 nm – 340 nm), zatem wielkość przesunięcia batochromowego ma wpływ na barierowość wybarwionych tekstyliów.

Na wielkość przesunięcia ma wpływ budowa chemiczna barwnika.

Ma ona również wpływ na efekt hypo- lub hyperchromowy, a więc na wzrost lub obniżenie intensywności absorpcji dla λ_{\max} .

Oddziaływanie barwnik – włókno ma także wpływ na szerokość pasma oraz możliwość generacji dodatkowych pasm pochłaniania pochodzących np. od wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych lub międzycząsteczkowych.

Połączenie wyżej wspomnianych efektów kształtuje efektywność barwnika w powiększaniu zdolności barierowej wyrobu tekstylnego.

Prognozowanie właściwości barierowych wybarwionych wyrobów tekstylnych w oparciu o opracowane modele

Jednym z celów pracy nad modelami pochłaniania promieniowania przez wybarwione tekstylia jest stworzenie możliwości prognozowania ich właściwości barierowych.

Jedyne badania nad opracowaniem modelu, służącego do prognozowania barierowości wyrobu tekstylnego przy aplikowaniu środków absorbujących promieniowanie UV, podjęto w Hiszpanii [30, 31]. W badaniach analizowano wpływ rozjaśniaczy optycznych aplikowanych do wyrobów bawełnianych na wartości UPF tychże wyrobów.

Modele matematyczne określające wartość parametru UPF wyrobu uwzględniały: wartość UPF wyrobu nietraktowanego, rodzaj i procentowość użytego rozjaśniacza.

Otrzymywano skomplikowane formuły matematyczne, w których wyżej wspomniane zmienne występują w postaci wyrazów w pierwszej i drugiej potędze oraz w postaci iloczynów wiążących ze sobą kwadraty i wyrazy liniowe tych zmiennych.

W badaniach zaprezentowanych w pracy zastosowano inne podejście do problemu. Podjęto badania nad modelowaniem parametru, który użyty jest w obliczeniach wszystkich wskaźników charakteryzujących barierowość, w tym również wskaźnika UPF. Tym parametrem jest transmitancja tekstyliów. Dopiero w oparciu o wartości transmitancji otrzymane z obliczeń modelowych można szacować wartości wskaźników barierowości tekstyliów.

Modelowanie jest zatem bardziej uniwersalne, gdyż nie ogranicza się tylko do wybranego wskaźnika, a zatem do scharakteryzowania tylko jednego zakresu promieniowania UV, np. UVB. Przy użyciu opracowanej metody modelowania można optymalizować jednocześnie właściwości barierowe wyrobu w obszarach UVB i UVA.

Poniżej przedstawiono zależności parametrów charakteryzujących barierowość w funkcji stężenia (procentowości) wybarwienia. Zależności te otrzymano z modelu wykładniczego.

Na rysunku 14 przedstawiono barierowe efekty działania brunatu P2RL aplikowanego na tkaninę PA.

Brunat P2RL wykazuje najłabsze, z badanych barwników, działanie barierowe. Z obliczeń modelowych wynika, że nawet dla ekstrapolowanej procentowości 3,2%, tkanina nie osiąga nawet dobrych właściwości barierowych w obszarze UVB ($UPF < 15$).

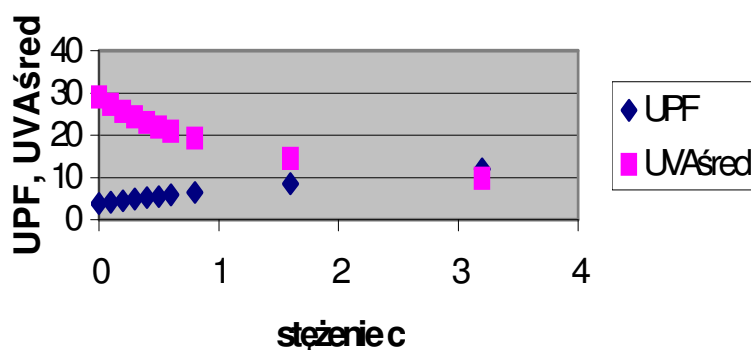
W obszarze UVA spełnia ona wymogi normy australijskiej ($T_{UVA} < 10\%$) dopiero przy procentowości wybarwienia 3,2%.

Rysunek 15 przedstawia zależność UPF i $UVA_{\text{śred}}$ dla tej samej tkaniny PA, wybarwionej szkarłatem P3GL.

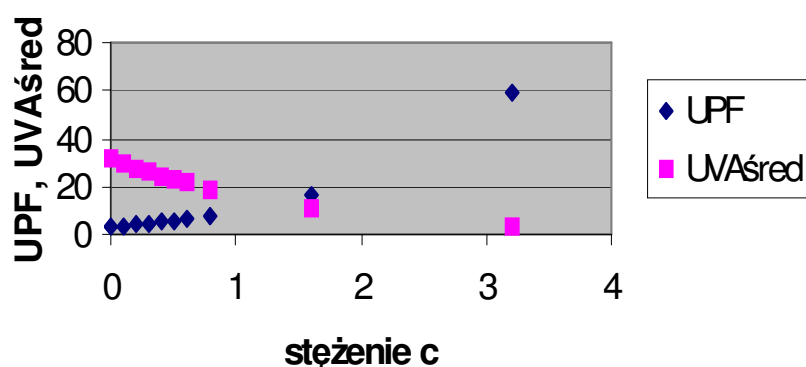
Wartość $UPF = 15$, określaną jako minimum w kategorii – „dobra” – osiąga ta tkanina przy procentowości wybarwienia około 1,6%.

Wartości $UVA_{\text{śred}}$, lokujące się w okolicy 10% (dla procentowości wybarwienia 1,6%), czynią zadość zaleceniom australijskim.

Ekstrapolując tę zależność poza procentowości wybarwień użyte w badaniach, obliczono, że dla procentowości około 3% uzyska się wybarwienie chroniące skórę w sposób doskonały przed promieniowaniem UV. Parametr UPF osiągnie wtedy wartości powyżej 50, zaś $UVA_{\text{śred}}$ wartości zdecydowanie mniejsze niż 5%.



Rys. 14. Wartości UPF i $UVA_{\text{śred}}$ obliczone dla wybarwień tkaniny PA brunatem syntetycznym P2RL



Rys. 15. Wartości UPF i UVAśred. dla wybarwień tkaniny PA szkarłatem P3GL

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W przedstawionej pracy podjęto problem zwiększania barierowości tekstyliów w odniesieniu do promieniowania UV przez wykorzystanie zdolności absorbcyjnych barwników.

Jednocześnie zweryfikowano tezę, spotykaną w literaturze, wskazującą na istnienie związku między barwą wyrobu a jego barierowością.

Analiza transmitancji wybarwionych wyrobów przy użyciu opracowanych modeli pozwoliła ocenić zdolności barwników do podwyższania poziomu barierowości wyrobu tekstylnego wobec promieniowania UV. Podstawą takiej oceny stała się wartość jednego z współczynników występujących w modelu – parametru B. W oparciu o wartość tego parametru sklasyfikowano badane barwniki jako absorbery.

Najlepszym absorberem UV wśród badanych barwników okazał się szkarłat syntenowy P3GL, zaś najgorszym brunat syntenowy P2RL. Pozycje tych dwóch barwników są jednakowe dla wybarwionych wyrobów PA i PET. Kolejność pozostałych badanych barwników, jako UVabsorberów, zależy od rodzaju wyrobu tekstylnego, do którego zostały zaaplikowane.

Wyniki badań wskazują więc, że istnieje wpływ struktury chemicznej barwnika i polimeru włóknotwórczego na zdolność barwnika do zwiększania barierowości tekstyliów w obszarze UV.

W pracy zrealizowano użyteczny cel, którym było stworzenie podstaw do automatycznego recepturowania barwy tekstyliów o określonych właściwościach barierowych wobec promieniowania UV oraz możliwość ich prognozowania.

Niezbędna do rozwiązania powyższego problemu jest znajomość rozpatrywanych w pracy zagadnień:

- zakresu widmowego promieniowania ultrafioletowego, istotnego ze względu na wrażliwość skóry na promieniowanie UV – ($300 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$),
- sposobu pomiaru charakterystyk widmowych badanych absorberów UV,
- (w szczególności barwników) – (pomiar spektrofotometryczny transmitancji z wykorzystaniem kuli Ulbrichta),
- zestawu optymalnych parametrów, charakteryzujących barierowość wyrobu tekstylnego w obszarach UVB – (UPF) i UVA – ($UVA_{\text{śred}}$); parametry te mogą stanowić tzw. funkcję celu w procesie automatycznego recepturowania,
- sposobu precyzyjnego prognozowania przepuszczalności wybarwionego wyrobu w zależności od procentowości wybarwienia – (postać matematyczna opracowanego modelu wyrobu tekstylnego jako filtra optycznego).

LITERATURA

- [1] www.who.int/entity/uv/publications/proUVrad.pdf
- [2] **Gambichler T. i in.:** Protection against ultraviolet radiation by commercial summer clothing: need for standardised testing and labelling. *BMC Dermatology* 2001, 1:6
- [3] **Gambichler T. i in.:** UVA and UVB Transmission of Fabrics: Critical Wavelength Based on Absorbance and Effective Dose. *Exogenous Dermatology* 2002, 1, 290.
- [4] **Dummer R., Osterwalder U.:** UV transmission of summer clothing in Switzerland and Germany. *Dermatology* 2000, 200, 81.
- [5] **Adam J.:** Sun-protective clothing. *J Cutan Med Surg.* 1998, 3, 1, 50.
- [6] **Gambichler T. i in.:** Role of clothes in sun protection. *Recent Results Cancer Res.* 2002, 160, 15.
- [7] PN-EN 13758-1 Tekstylnia. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych.
- [8] Australian/New Zealand Standard AS/NZS 2604 (1993) (poprawiona w 1997 i w 1998 roku).
- [9] PN-79/T-06590 Ochrona przed promieniowaniem optycznym. Mierniki promieniowania nadfioletowego.
- [10] Praca zbiorowa. Kryteria zdrowotności środowiska. Promieniowanie UV. Instytut Medycyny Pracy. Łódź 1996 r.
- [11] **Palacin F.:** Textile Hochveredlung schützt vor UV-Strahlung. *Textilveredlung* 1996, 31, 11/12, 235.
- [12] **Palacin F.:** Textilausrüstung schützt vor UV-Strahlung. *Melliand Textilberichte* 1997, 7/8, 519.
- [13] **Achwal W.B.:** UV protection by textiles. *Colourage* 2000, 4, 50.
- [14] **Reinert G. i in.:** Sonnenschutzigenschaften textiler Flächen und deren Verbesserung. *Textilveredlung* 1996, 31, 11/12, 227.
- [15] **Böhringer B. i in.:** UV-Schutz durch Textilien. *Melliand Textilberichte* 7-8, 1997, 522.
- [16] **Laperre J., Gambichler T.:** Sun protection offered by fabrics: on the relation between effective doses based on different action spectra. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 2003, 19, 1, 11.

- [17] **Kaspar K. i in.:** Bestimmung des UV-Schutzes von leichten Sommergeweben in vitro und in vivo. *Textilveredlung* 1999, 6, 536.
- [18] **Fössel M. i in.:** Praktische Erfahrungen mit Solartex-Produkten bei der Ausrüstung von Sonnenschutzkleidung. *Melliand Textilberichte* 1997, 7/8, 515.
- [19] **Davis S. i in.:** Clothing as protection from ultraviolet radiation: which fabric is most effective? *Int. J Dermatol.* 1997, 36, 5, 374.
- [20] **Urbańczyk G.W.:** *Fizyka włókna*. Wyd. PŁ, 2002.
- [21] **Rydzewska D.:** Spektrofotometryczna analiza przebiegu zjawiska płowienia wybarwień wyrobów włókienniczych. Praca doktorska (Wydział Włókienniczy PŁ), Łódź 1970.
- [22] **Dumitrescu I., Visileanu E., Niculescu M.:** Odzież ochronna przeciw promieniowaniu nadfioletowemu. Referat wygłoszony na Konferencji Ekotextil 1999 r.
- [23] **Knittel D. i in.:** Transmissionsmessungen an Textilien. *Melliand Textilberichte*, 1999, 4, 281.
- [24] **Jędrzejewski W.:** Wpływ promieniowania UV na organizmy żywe i ich ochrona przez stosowanie określonych wyrobów włókienniczych. *Przegląd Włókienniczy* 1995, 10,16.
- [25] **Jędrzejewski W.:** Wpływ promieniowania UV na organizmy żywe i ich ochrona przez stosowanie określonych wyrobów włókienniczych. *Przegląd Włókienniczy* 1995, 11, 21.
- [26] www.gsf.de/flugs/UV_Schutz_Textilien.pdf
- [27] **Abidi N. i in.:** Cotton fabric and UV-protection. Reprinted from the "Proceedings of the Beltwide Cotton Conference" 2001, 2, 1301.
- [28] **Schuller M. I.:** Remington W.R., *Dis. Farad. Soc.* 1954, 16, 201.
- [29] **Gawłowski A.:** Synteza i właściwości barwników azowych pochodnych N-benzyloaniliny. Praca doktorska (Wydział Chemiczny PŁ), Łódź 1986.
- [30] **Riva A., Algaba I.M., Pepio M.:** Action of a finishing product in the improvement of the ultraviolet protection provided by cotton fabrics. Modelisation of the effect. *Cellulose* 2006, 6, 13, 697.
- [31] **Algaba I., Pepio M., Riva A.:** Modelisation of the Influence of the treatment with Two Optical Brighteners on the Ultraviolet Protection Factor of Cellulosic Fabrics. *Ing. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 2677.

THE DYES INFLUENCE ON BARRIER PROPERTIES OF TEXTILES AGAINST UV RADIATION

Summary

The objective of the research that was undertaken in PhD thesis, was to test out whether dyes, usually applied in order to bestow esthetic look of the textiles, can improve their barrier properties against harmful UV radiation, in a way that the product could be considered as UV protective. At the same time it was admitted that the theory, often encountered in the literature, that indicates the relation between the colour of the final product and its barrier properties, needs to

be verified. It was assumed that decisive meaning in this case has the chemical structure of the dye and fibreforming polymer.

The choice of the class of investigated dyes (monoazo disperse dyes-derivative of p-amino-p-nitroazobenzene) and fiberforming polymer (polyamid and polyester) allowed to assume that those dyes create a solid solution inside the fiber. Basing on that assumption the mathematically-physical models of dyed textile product used as an optical filter, absorbing and dispersing UV light were created. The transmittance analysis of dyed textile product, that used elaborated models, allowed to classify investigated dyes as UV radiation absorbents.

It was confirmed that the ability of the fiber to increase the barrier properties of the textiles in UV zone, first of all depends on chemical structure of the dye and fiberforming polymer. The elaboration of mathematically-physical models of dyed textiles as a UV radiation filters, enables to put into effect the utilitarian purpose of the PhD research. That is the creation of the basis of automatic textile colour reciping of already determined permeability properties against UV radiation and the opportunity of their prognosis.

Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes in Toruń
Department of Dyes and Organic Products in Zgierz