

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW
FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXVI SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW**

**CHEMICZNA OBRÓBKA WŁÓKIEN
- TERAŹNIEJSZOŚĆ I PRZYSZŁOŚĆ**

SUCHEDNIÓW

22.09.-24.09.2010 r.

STOWARZYSZENIE POLSKICH CHEMIKÓW KOLORYSTÓW

FUNDACJA ROZWOJU POLSKIEJ KOLORYSTYKI

**XXVI SEMINARIUM
POLSKICH KOLORYSTÓW**

**CHEMICZNA OBRÓBKA WŁÓKIEN
- TERAŹNIEJSZOŚĆ I PRZYSZŁOŚĆ**

SUCHEDNIÓW

22.09.-24.09.2010 r.

Za treść i formę publikowanych referatów oraz prezentacji
odpowiedzialność ponoszą autorzy

Copyright© 2010 by Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Wszystkie prawa zastrzeżone

Wydawca: Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki
Plac Komuny Paryskiej 5a, 90-007 Łódź

Druk i oprawa:

Drukarnia i Wydawnictwo „PIKTOR” s.c.
Dariusz Szlaski i Piotr Sobczak
93-231, Łódź, ul. Tomaszowska 27

ISBN 978-83-927176-2-1

KOMITET ORGANIZACYJNY XXVI SEMINARIUM

Teresa Basińska

Włodzimierz Dominikowski

Bogumił Gajdzicki

Alicja Kawiorska

Stanisław Prus

Rada Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Bogumił Gajdzicki - prezes Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów

Teresa Basińska - członek Rady SPChK

Wojciech Czajkowski - wiceprezes SPChK

Włodzimierz Dominikowski - członek Rady SPChK
prezes Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Alicja Kawiorska - sekretarz SPChK

Edyta Matyjas-Zgondek - członek Rady SPChK

Stanisław Pruś - wiceprezes SPChK

Jadwiga Sójka-Ledakowicz - wiceprezes SPChK

Jerzy Szczeciński - skarbnik SPChK

Joanna Szkiela - członek Rady SPChK

Lucjan Szuster - członek Rady SPChK

Komisja Rewizyjna SPChK

Włodzimierz Szczepaniak - przewodniczący Komisji

Joanna Lewartowska - członek Komisji

Zenon Grabarczyk - członek Komisji

Spis treści:

Analiza zagrożeń promieniowaniem nadfioletowym dla człowieka w środowisku pracy i zbiorów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych oraz sposobów zabezpieczeń <i>dr inż. Grzegorz Owczarek, mgr inż. Joanna Lewartowska</i>	7
Antykleszczowe i antyowadowe wykończenia dzianin <i>mgr inż. Izabela Oleksiewicz, mgr inż. Romualda Koźmińska, dr inż. Anna Pinar, Ing. Lenka Martinkova</i>	19
Barwniki syntenowe jako absorbery UV <i>dr inż. Krzysztof Krysiak</i>	27
Znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókien, a jakość naszego życia <i>mgr inż. Zenon Grabarczyk</i>	37
Wprowadzanie srebra do wyrobu włókienniczego metodami wykończalniczymi <i>dr inż. Barbara Filipowska, dr inż. Anetta Walawska</i>	43
Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra <i>mgr inż. Emilia Śmiechowicz, dr hab. inż. Piotr Kulpiński</i>	55
Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra <i>mgr inż. Romualda Koźmińska, mgr inż. Izabela Oleksiewicz inż. Włodzimierz Dominikowski, dr inż. Andrzej Mościcki</i>	61
Wykończenie dzianin o pożądanej stabilności wymiarów i innych walorach użytkowych <i>dr inż. Bogumił Gajdzicki, inż. Włodzimierz Dominikowski</i>	71
Informacja Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki o materiałach do badań i oceny odporności wybarwień	84

Grzegorz Owczarek*

Joanna Lewartowska**

* Centralny Instytut Ochrony Pracy - Państwowy Instytut Badawczy

**Instytut Włókiennictwa

Analiza zagrożeń promieniowaniem nadfioletowym dla człowieka w środowisku pracy i zbiorów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych oraz sposobów zabezpieczeń

STRESZCZENIE *W niniejszym artykule przedstawiono zagadnienia z zakresu oceny zagrożeń naturalnym i sztucznym promieniowaniem nadfioletowym człowieka w środowisku pracy oraz zbiorów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych, a także sposoby zabezpieczeń. Analiza tych zagrożeń pozwoli na zdefiniowanie kryteriów oceny oraz metodyki badań właściwości barierowych dla UV wyrobów włókienniczych przeznaczonych na środki ochrony indywidualnej i do zastosowań osłonowych w bibliotekach, archiwach i muzeach.*

Słowa kluczowe: zagrożenia, promieniowanie nadfioletowe, UPF, starzenie

1. Wstęp

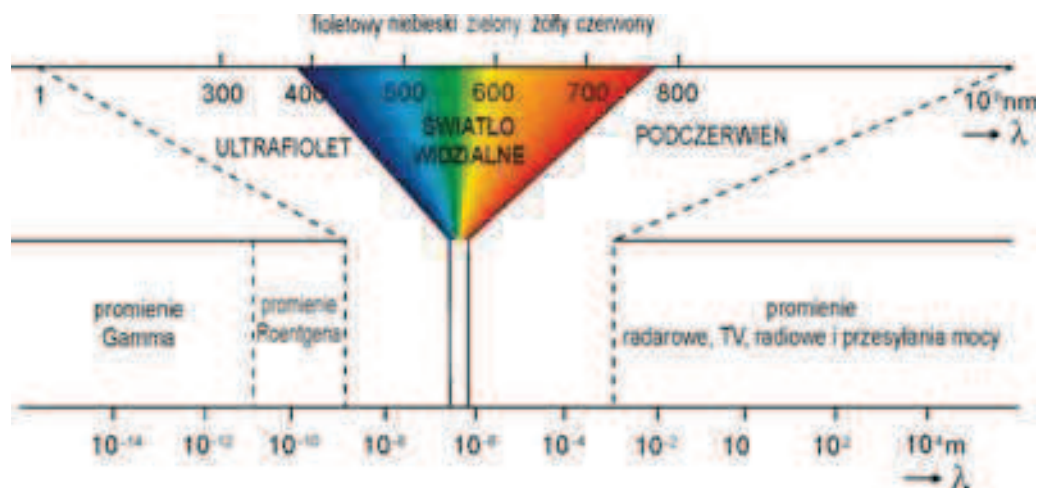
Jednym z kierunków badań rozwojowych w zakresie włókiennictwa są tekstylia o właściwościach barierowych, w tym dla promieniowania nadfioletowego (UV). W ramach projektu kluczowego Envirotex, koordynowanego przez Instytut Włókiennictwa w Łodzi zostaną opracowane nowe włókiennicze materiały o właściwościach barierowych dla promieniowania UV, które będą przeznaczone na środki ochrony indywidualnej (odzież ochronna i rękawiczki) oraz na osłony przed światłem (zasłony, rolety) zasobów bibliotecznych, muzealnych i archiwalnych.

Powszechnie pod nazwą ultrafiolet (UV) rozumie się promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali krótszej niż światło widzialne i dłuższej niż promieniowanie rentgenowskie. Oznacza to zakres długości od 10 nm do 380 nm.

Można wyróżnić dwa sposoby podziału promieniowania ultrafioletowego:

1. Obszar zastosowań technicznych:
 - daleki ultrafiolet - długość 10-200 nm,
 - bliski ultrafiolet - długość 200-380 nm.
 -
2. Obszar uwzględniający działanie na człowieka:
 - UV-C - długość 10-280 nm,
 - UV-B - długość 280-315 nm,
 - UV-A - długość 315-400 nm.

Na rysunku 1. przedstawiono rodzaje i zakresy promieniowania elektromagnetycznego, w tym optycznego.



Rys. 1. Rodzaje i zakresy promieniowania elektromagnetycznego, w tym optycznego

Promieniowanie ultrafioletowe odznacza się dużą aktywnością biologiczną, działa m.in. mutagennie, bakteriobójczo, wywołuje wydzielanie pigmentu oraz silnie oddziałuje na materiały wywołując m.in. reakcje fotochemiczne, takie jak utlenianie, redukcję, rozkład, polimeryzację. Powoduje także fotoluminescencję niektórych substancji.

Na promieniowanie nadfioletowe narażonych jest wiele tysięcy pracowników wykonujących pracę w przestrzeni otwartej jak również poddanych oddziaływaniu promieniowania emitowanego przez sztuczne źródła promieniowania. Rozporządzenie MPiPS z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [1] oraz dyrektywa 2006/25/WE [2] określają kryteria oceny zagrożenia zdrowia promieniowaniem optycznym (laserowym i nielaserowym) oraz najwyższe dopuszczalne wartości natężenia (NDN). Jeśli na stanowisku pracy występują przekroczenia wartości NDN dla nielaserowego promieniowania optycznego, w tym nadfioletu, wówczas stwierdza się duże ryzyko zawodowe i muszą być podjęte natychmiastowe działania ograniczające to ryzyko. Jeśli nie jest możliwe ograniczenie ekspozycji na promieniowanie optyczne środkami technicznymi czy organizacyjnymi wówczas konieczne jest zastosowanie odpowiednich środków ochrony indywidualnej. Przyjęte kryteria oceny zagrożenia oraz wartości NDN związane z promieniowaniem optycznym dotyczą ekspozycji pracowników tylko na sztuczne źródła promieniowania. Pomimo to w przypadku ekspozycji na promieniowanie słoneczne, która występuje u pracowników wykonujących prace na wolnym powietrzu (np. w budownictwie, rybołówstwie czy rolnictwie), należy również dokonywać oceny ryzyka zawodowego związanego z tym czynnikiem, gdyż jest to czynnik szkodliwy dla zdrowia. Konieczne jest również podjęcie działań ograniczających to ryzyko i zapewniających pracownikom bezpieczne warunki pracy. Obowiązek ten wynika z ogólnych przepisów dotyczących bezpieczeństwa pracy. W przypadku występowania przekroczenia najwyższych dopuszczalnych wartości natężenia na promieniowanie nadfioletowe dla oczu konieczne jest zastosowanie odpowiednich okularów lub gogli ochronnych, jeśli natomiast występuje przekroczenie dla oczu i skóry twarzy wówczas konieczne jest zastosowanie odpowiednich osłon twarzy. W przypadku nadmiernej ekspozycji skóry pozostałych części ciała jak ręce, tułów czy szyja, rolę ochronną powinna spełniać odzież ochronna i rękawice wykonane z odpowiednich materiałów barierowych.

W naszej strefie klimatycznej okno o wymiarach 1,5 x 1,0 m wychodzące na południe lub południowy zachód może być interpretowane jak grzejnik o mocy 1 kW.

Obok energii cieplnej przekazywana jest również energia promieniowania słonecznego z zakresu UV i VIS. Do ochrony przed promieniowaniem słonecznym w pomieszczeniach użyteczności publicznej (biblioteki, archiwa, muzea) wykorzystuje się wyroby włókiennicze -w postaci rolet, zasłon wewnątrz budynku oraz markiz na zewnątrz. Jak wiadomo promieniowanie optyczne może powodować duże zmiany zarówno w materiałach osłonowych jak również w przedmiotach znajdujących się wewnątrz budynków, często o bezcennej wartości. Ze względu na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania optycznego na eksponaty muzealne, szczególnie groźne są niektóre zakresy promieniowania optycznego: nadfiolet (UV) o długości fali poniżej 380 nm i promieniowanie podczerwone (IR) o długości powyżej 780nm. Promieniowanie nadfioletowe z uwagi na wysoką energię może wywołać w oświetlanym obiekcie reakcje fotochemiczne, które zachodzą tym szybciej im krótsza jest długość fali padającego promieniowania. Natomiast promieniowanie podczerwone, o mniejszej energii, może wpływać na zwiększenie temperatury obiektów ponad panującą we wnętrzu. Proces ten jest tym silniejszy, im ciemniejsze są barwy eksponatów. Uszkodzenia eksponatów mogą polegać na zmianie barwy obrazów, żółknięciu papieru, kruszeniu i pękaniu warstw malarskich, rwaniu się papieru oraz włókien w tkaninach. [3]

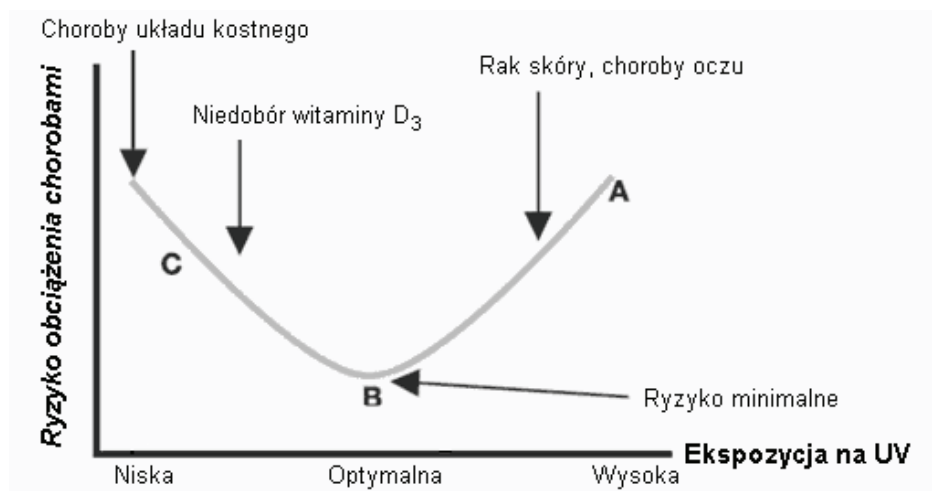
2. Analiza zagrożeń na promieniowanie UV dla człowieka w środowisku pracy i sposobów zabezpieczeń

2.1. Działanie promieniowania UV na człowieka

Działanie promieniowania ultrafioletowego na człowieka ma charakter fotochemiczny a jego skutek biologiczny zależy od ilości pochłoniętego promieniowania, długości fali i rodzaju ekspozycji tkanki. Promieniowanie nadfioletowe może spowodować zarówno korzystne jak i szkodliwe skutki dla zdrowia człowieka. Korzystny wpływ nadfioletu polega między innymi na działaniu przeciwrzywicznym. Pod wpływem tego promieniowania zawarty w skórze człowieka 7-dehydrocholesterol ulega przekształceniu w witaminę D₃, która odgrywa ważną rolę w gospodarce wapniowo-fosforowej ustroju. Inne korzystne skutki działania promieniowania UV na organizm człowieka to wzrost odporności organizmu, obniżenia ilości cholesterolu, prowadzenie do szybszego gojenia się ran, ustępowania infekcji i niektórych chorób skóry (w tym m. in. łuszczycy czy egzemy) a także do leczenia żółtaczki u noworodków. W ww. przypadkach ekspozycja na promieniowanie UV odbywa się pod kontrolą medyczną, a stosunek korzyści płynącej z tego typu terapii do ewentualnego ryzyka jej efektów ubocznych są sprawą oceny medycznej.

Jednak nadmierna ekspozycja na promieniowanie nadfioletowe może prowadzić do skutków szkodliwych w odniesieniu do oczu i skóry, a także negatywnie wpływać na system immunologiczny człowieka.

Relacje pomiędzy ekspozycją na promieniowanie nadfioletowe a ryzykiem obciążenia chorobami związanymi ze zbyt niską lub wysoką ekspozycją na naturalne promieniowanie UV zostało zaprezentowane na rysunku 2.



Rys.2. Diagram przedstawiający relację pomiędzy ekspozycją na promieniowanie nadfioletowe a ryzykiem obciążenia chorobami [4]

Nadmierna ekspozycja na naturalne promieniowanie nadfioletowe odpowiada punktowi A. Punkt C prezentuje natomiast niedostateczną ekspozycję na promieniowanie UV, co może skutkować chorobami układu kostnego a spowodowane jest niedostateczną ilością witaminy D₃ wytwarzanej w organizmie. Punkt B na krzywej odpowiada minimalnemu ryzyku wystąpienia skutków ubocznych przy optymalnej ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe.

2.2. Naturalne i sztuczne źródła promieniowania UV

Naturalnymi źródłami promieniowania nadfioletowego są Słońce, nieboskłon, Księżyc oraz gwiazdy. Najważniejszym źródłem promieniowania jest Słońce. Widmo emitowane przez tę gwiazdę jest zbliżone do widma ciała doskonale czarnego, którego temperatura powierzchni wynosi około 6000 K. Przy bezchmurnym niebie promieniowanie UV stanowi około 7% całkowitej energii niesionej w widmie promieniowania emitowanego przez Słońce. Słoneczne promieniowanie UV przechodzące przez atmosferę jest pochłaniane przez cząsteczki ozonu i tlenu. Na skutek tego procesu widmo promieniowania ulega znacznym zmianom. Atmosfera ziemską pochłania 100% promieniowania UVC i 90% promieniowania UVB. W związku z powyższym środowisko naturalne na Ziemi eksponowane jest głównie na promieniowanie z zakresu od 290 nm do 400 nm (UVA i częściowo UVB).

Powszechnie stosowane sztuczne źródła światła, oprócz promieniowania widzialnego emitują w różnym stopniu promieniowanie podczerwone oraz niektóre z nich mogą również emitować pewną ilość promieniowania nadfioletowego.

W przypadku stosowania ich do ogólnych celów oświetleniowych źródła te nie stanowią zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jedynie w przypadku specjalistycznych źródeł światła np. takich jak lampy ksenonowe, czy metalohalogenkowe, przeznaczonych do stosowania w różnych procesach technologicznych lub urządzeniach emitowane przez nie promieniowanie nadfioletowe może stanowić zagrożenie zdrowia.

2.3. Pracownicy narażeni na naturalne promieniowanie nadfioletowe

Do grupy ludzi eksponowanych zawodowo na naturalne promieniowanie nadfioletowe zalicza się osoby wykonujące pracę na tzw. „wolnym powietrzu”.

Na podstawie danych zebranych w trakcie powszechnego spisu ludności przeprowadzonego w Polsce w 2002 roku ustalono, że na zewnętrznych stanowiskach pracy w Polsce pracuje około 1,15 miliona osób. Najliczniej ekspozowaną grupą ludzi są osoby w wieku pomiędzy 35 a 54 rokiem życia. Opierając się na zebranych danych stwierdzono również, że mężczyźni są bardziej ekspozowani na naturalne promieniowanie nadfioletowe niż kobiety i stanowią 75% wszystkich wykonujących swoją pracę zarobkową na wolnym powietrzu. Najliczniej ekspozowane na naturalne promieniowanie UV grupy zawodowe to: rolnicy produkcji roślinnej i ogrodnicy, a także robotnicy budowlani robót stanu surowego. Intensywność oraz częstotliwość ekspozycji różni się znacznie dla różnych grup zawodowych, a ich wartości mają bezpośredni wpływ na poziom ryzyka wystąpienia skutków ubocznych dla zdrowia człowieka. Przy przeprowadzaniu analizy zagrożeń zdrowia pracowników ekspozowanych na naturalne promieniowanie nadfioletowe uwzględnia się następujące czynniki:

- lokalne intensywności promieniowania UV określane przez indeks UV,
- określenie skuteczności naturalnego promieniowania UV w wywoływaniu wybranych skutków biologicznych,
- szacunkowy czas i częstotliwość ekspozycji różnych grup zawodowych.[5]

2.4. Pracownicy narażeni na sztuczne promieniowanie nadfioletowe

Na podstawie analizy czynności wykonywanych przez różne grupy zawodowe ekspozowane na sztuczny UV oraz danych literaturowych [6, 7] określono szacunkowo intensywności ekspozycji i częstotliwości ekspozycji, które przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ekspozycja zawodowa na sztuczne promieniowanie nadfioletowe przedstawicieli poszczególnych grup zawodowych – analiza zagrożeń

Grupa zawodowa	Intensywność ekspozycji	Częstotliwość ekspozycji
Spawacze (spawanie elektryczne)	wysoka	wysoka
Spawacze (spawanie gazowe)	średnia	wysoka
Pracownicy obsługujący defektoskopy	wysoka	średnia
Pracownicy przemysłu poligraficznego (np. kopiorama, sitodruk)	wysoka	niska
Pracownicy przemysłu metalowego (np. cięcie plazmowe, elektrodrażenie)	średnia	średnia
Pracownicy przemysłu spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego (ekspozycja na UVC)	średnia	wysoka
Personel medyczny (ekspozycja na UV-C)	niska	niska/średnia
Pracownicy przemysłu chemicznego (utwardzanie, suszenie, fotopolimeryzacja)	niska	wysoka

2.5. Środki ochrony indywidualnej do ochrony pracowników narażonych na naturalne promieniowanie UV

Analizując typowe stanowiska pracy w otwartej przestrzeni, gdy pracownicy są narażeni na naturalne źródło zagrożenia UV, odzież ochronna chroniąca przed zagro-

żeniami typowymi dla określonych stanowisk pracy stosowana jest m.in. przez: kamieniarzy, dekarzy, monterów linii elektrycznych i telekomunikacyjnych. W wielu przypadkach może ona stanowić również barierę przed UV, jednakże powinno zostać to sprawdzone poprzez odpowiednie badanie wskaźnika ochrony przed promieniowaniem UV. Istotnym elementem, który musi być brany pod uwagę w konstrukcji środków ochrony indywidualnej stanowiących barierę przed UV jest analiza miejsc na ciele pracownika, które powinny być chronione. Projektowanie odzieży barierowej, chroniącej przed UV musi, więc odnosić się zarówno do wytypowania materiału zapewniającego odpowiedni do danego poziomu zagrożenia wskaźnik ochrony przed promieniowaniem UV tzw. UPF [8, 9] ale również konstrukcji odzieży jako całości. Ponadto z uwagi na fakt, że będzie to odzież stosowana najczęściej podczas prac w miesiącach letnich, powinna ona zapewniać również wysoki komfort biofizyczny i użytkowy. Materiały na odzież chroniącą przed UV do przestrzeni otwartej, powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- współczynnikiem ochrony przed UV – UPF odpowiednim do zagrożenia,
- niską masą powierzchniową,
- wysoką przepuszczalnością powietrza,
- niskim oporem cieplnym i oporem pary wodnej.

W przypadku ochrony oczu przed naturalnym promieniowaniem nadfioletowym używane są zazwyczaj okulary. Z uwagi na charakter prac wykonywanych na przestrzeni otwartej, bardzo często stosuje się okulary chroniące również przed olśnieniem (okulary przeciwsłoneczne).

2.6. Środki ochrony indywidualnej do ochrony pracowników narażonych na sztuczne promieniowanie UV

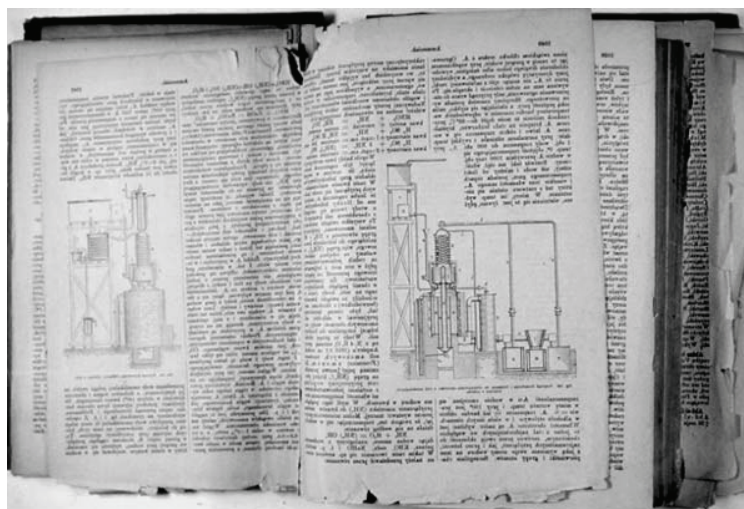
Na stanowiskach pracy, na których występuje narażenie pracowników na sztuczne źródła promieniowania UV powinna zostać przeprowadzona analiza zagrożeń, pod względem konieczności stosowania środków ochrony indywidualnej. Na wielu takich stanowiskach pracy stosowana jest odzież chroniąca przed innymi niż UV zagrożeniami, dotyczy to m.in. stanowisk pracy spawaczy, pracowników przemysłu metalowego pracujących przy cięciu metali, personelu medycznego. W tych przypadkach, badania powinny wykazać, czy stosowana odzież i rękawice ochronne wystarczająco zabezpieczają przed promieniowaniem UV i czy wszystkie części ciała narażone na promieniowanie UV są wystarczająco chronione. Na przykład na stanowiskach pracy spawacza stosowane są często tarcze spawalnicze, rękawice ochronne oraz fartuchy skórzane, a niewystarczająco pozostają zabezpieczone ramiona i nieosłonięte części twarzy. Jednocześnie należy zwrócić uwagę na fakt, że istnieje wiele stanowisk pracy, na których występuje narażenie na sztuczne promieniowanie nadfioletowe przy braku innych zagrożeń. Na tych stanowiskach nie jest stosowane właściwe zabezpieczenie skóry pracowników przed działaniem UV. **Przy stosunkowo dużej liczbie ochron oczu chroniących przed sztucznym UV brak jest na rynku wzorów odzieży i rękawic ochronnych do ochrony przed tym czynnikiem.**

Powinny to być to odpowiednio zaprojektowane wzory odzieży ochronnej i rękawic, które będą uwzględniać specyfikę pracy na tych stanowiskach, a zastosowane w nich materiały będą zapewniać barierowość w stosunku do zakresu UV występującego na stanowisku pracy. Przykładowo są to stanowiska do kontroli jakości produktów, defektoskopy (UV), stanowiska pracy w przemyśle poligraficznym, praca przy sitodruku.

3. Analiza zagrożeń na promieniowanie UV dla zbiorów archiwalnych i muzealnych oraz sposobów zabezpieczeń

3.1. Działanie promieniowania ultrafioletowego na eksponaty biblioteczne

Działanie promieniowania UV na materię związane jest z procesami fotolizy tzn. rozszczepienia (rozrywania) wiązań chemicznych na skutek absorpcji promieniowania. Procesy fotolizy są tymi niszczącymi procesami, z którymi borykają się konserwatorzy, bibliotekarze i muzealnicy na całym świecie, pragnący chronić powierzone im pieczy zbiory przed postępującą destrukcją czynników otaczającego je środowiska. Tak jest w przypadku prób ratowania zabytkowych druków i zbiorów bibliotecznych. W miarę upływu czasu każdy nawet najlepszy papier ulega procesom naturalnego starzenia. Nabiera charakterystycznej złotawej barwy, następnie żółknie coraz bardziej i traci odporność na uszkodzenia mechaniczne. Efektem tego procesu jest najpierw zwiększona kruchość papieru, a następnie zupełny rozpad jego struktury i powstanie ubytków w miejscach najbardziej dotkniętych destrukcją. Innym problemem, z jakim spotykają się konserwatorzy jest zmiana barwy niektórych pigmentów, na przykład zielonych zawierających miedź, oraz ich niszczący wpływ na podłoże papierowe. Ich działanie powoduje początkowo zmiany kolorystyczne w obrębie pokrytej nimi powierzchni, a następnie destrukcję podłoża. Rozkładowi chemicznemu podlegają zarówno pigmenty, jak i celuloza. Prowadzi to do szybkiego niszczenia stron, które zmieniają barwę i kruszeją. Duże naświetlenie sal bibliotecznych wpływa też negatywnie na intensywność barwy druku [3].



Rys. 3. Przykład destrukcyjnego oddziaływania promieniowania optycznego na starodruk

3.2. Promieniowanie UV pochodzące ze źródeł oświetlenia ogólnego

Promieniowanie UV występuje w źródłach światła wykorzystywanych do oświetlenia ogólnego[3] jako zjawisko niekorzystne zarówno dla człowieka jak i otaczającej go materii. Emisja promieniowania UV pochodzi głównie od lamp wyładowczych, świetlówek liniowych, jednotrzonkowych świetlówek energooszczędnych, lamp indukcyjnych, żarówek halogenowych jak też w małych ilościach od źródeł światła typu LED. Dopuszczalny poziom promieniowania UV w podanych źródłach

światła określony jest w normie PN-EN 62471:2008 „Bezpieczeństwo fotobiologiczne lamp i systemów lampowych”, w której określono dopuszczalne poziomy promieniowania UV w świetle widzialnym a także metody obliczeń i pomiarów tego promieniowania oraz podział źródeł światła pod względem bezpieczeństwa promieniowania UV na skórę i oczy. W stosowanych powszechnie świetlówkach wytwarzane w wyniku wyładowań promieniowanie UVC jest przekształcane przez luminofor w pasmo światła widzialnego o widmie zależnym od zastosowanego luminoforu. Zatem w świetlówkach promieniowanie UV występuje głównie w zakresie UVA, a więc powyżej 315 nm. Taki sam zakres promieniowania UV występuje w żarówkach halogenowych zarówno niskonapięciowych i na napięcia sieciowe 230V, reflektorowych jak i zwykłych. Źródła diodowe LED, których emisja światła oparta jest na wykorzystaniu warstwy luminoforu emitują szczątkowe promieniowanie UV także w zakresie UVA.

3.3. Sposoby zabezpieczeń zbiorów przed szkodliwym działaniem UV

Zagrożenia i wpływ promieniowania UV na trwałość zbiorów jest niewątpliwy, jednakże nie można w sposób jednoznaczny podać procedury klasyfikującej zagrożenia a także metody ich wyznaczania. Zależy to od rodzaju materiału, z którego te przedmioty zostały wykonane, otaczających warunków środowiskowych w tym oświetleniowych.

W związku z działaniami destrukcyjnymi promieniowania ultrafioletowego naturalnego (Słońce) jak i sztucznego na zbiory archiwalne i muzealne należy dążyć do jego eliminacji lub ograniczania

Można to osiągnąć następującymi sposobami:

- wybór źródeł światła o małej emisji szkodliwego promieniowania,
- stosowanie filtrów zakładanych na oprawy oświetleniowe, umieszczanych w oknach lub świetlikach oraz w gablotach,
- unikanie zbyt wysokich poziomów natężenia oświetlenia,
- ograniczenie czasu wystawienia obiektu na światło,
- stosowanie we wnętrzach klimatyzacji,
- **stosowanie odpowiednich osłon tekstylnych.**

Nie ma opracowanych kryteriów, czy dokumentów normatywnych pozwalających na określenie dawek promieniowania UV czy wartości natężenia oświetlenia dopuszczalnych przy oświetlaniu eksponatów archiwalnych i muzealnych.

Na mocy wewnętrznych ustaleń pomiędzy przedstawicielami największych muzeów europejskich ustalono, że:

- zbiory muzealne nie powinny być wystawiane na ekspozycję światłem słonecznym,
- przy oświetlaniu światłem sztucznych wartość składowej UV nie powinna przekraczać 75 $\mu\text{W}/\text{lm}$,
- głównym wyznacznikiem przy doborze źródeł światła do oświetlania zbiorów kultury narodowej jest maksymalnie dobre oddawanie barw.

Bardzo istotnym jest oświetlenie magazynów, w których przechowywane są zbiory. W magazynach, w których są okna przeważnie instaluje się żaluzje (ok. 60%),

zasłony (ok. 25%), malowanie szyb specjalną farbą (ok. 3%) oraz specjalne szyby anty-UV (ok. 4%).

4. Dobór urządzeń do prób starzeniowych i procedur badawczych

Do procesu starzenia materiałów włókienniczych w warunkach naturalnych przyczyniają się jednocześnie działające: promieniowanie, temperatura i wilgotność, a więc aparatura do badań przyspieszonego starzenia powinna symulować wszystkie trzy czynniki. Dobór parametrów przyspieszonego starzenia w sposób zapewniający jak najlepszą korelację z wynikami starzenia w warunkach naturalnych jest poważnym problemem i wymaga spełnienia szeregu warunków. Jednym z najpopularniejszych źródeł promieniowania UV w urządzeniach starzeniowych są łukowe lampy ksenonowe. Emitują one promieniowanie w bardzo szerokim zakresie widmowym: od nadfioletu poprzez obszar światła widzialnego aż do podczerwieni. Niestety, ponieważ lampy te emitują duże ilości energii promienistej z zakresu nie występującego w widmie słonecznym UVC, więc w celu symulowania bezpośredniej ekspozycji w warunkach naturalnych promieniowanie tej lampy musi być filtrowane.

W celu opracowania, w ramach realizacji projektu kluczowego Envirotex, metodyki badań oraz kryteriów oceny właściwości barierowych UV dla wyrobów włókienniczych przeznaczonych na odzież oraz na materiały osłonowe w muzeach i archiwach dokonano przeglądu urządzeń starzeniowych oraz odpowiednich procedur badawczych.

Urządzenia starzeniowe:

Xenotest Alpha + wyposażony w lampę ksenonową chłodzoną powietrzem emitującą światło sztuczne o długości 300 - 800 nm – Fot. 1.

Próbki umieszcza się na obrotowej karuzeli.

Procedury badawcze:

PN-EN ISO 105-B02:2006 „*Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Część B02: Odporność wybarwień na działanie światła sztucznego: Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*” – metoda 2. Jest to standardowa metoda stosowana przy badaniu odporności wybarwień wyrobów włókienniczych na działanie światła sztucznego będącego odpowiednikiem naturalnego światła dziennego.

Warunki wykonania badania:

warunki naświetlenia normalne:

długość fali promieniowania UV: 300 – 400 nm

temperatura BST 50°C

temperatura w komorze 30°C

wilgotność 50 %

- a) PN-EN ISO 105-B06:2006 „*Tekstylia. Badania odporności wybarwień. Część B06: Odporność wybarwień na światło i starzenie pod wpływem sztucznego światła w wysokich temperaturach: Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*”. Norma ta jest stosowana do badania wyrobów włókienniczych narażonych na działanie wysokich temperatur i światła sztucznego symulującego naturalne światło dzienne, np. wyroby tapicerskie stosowane w przemyśle samochodowym poddawane działaniu światła i ciepła.

Warunki wykonania badania:

warunki naświetlenia nr 3

długość fali promieniowania UV 300 – 400 nm

składnik IR promieniowania normalny

temperatura BST 100 °C

temperatura w komorze 65 °C

wilgotność 30 %

UV 2000 Atlas wyposażony w zestaw promienników UV emitujących promieniowanie o dł. 300 – 400 nm (Fot. 1).

Próbki pozostają nieruchome

Procedury badawcze:

PN-EN ISO 4892 – 2 „*Farby i lakiery. Ekspozycja powłok lakierowych na sztuczne działanie atmosferyczne. Ekspozycja na promieniowanie fluorescencyjne UV i wodę*”;

Warunki wykonywania badań:

- dwa rodzaje niskoprężnych promienników UV o maksimum emisji przypadającym na linie 340 nm (symulujący światło słoneczne) i 351 nm (symulujący światło słoneczne przechodzące przez szybę okienną);
- temperatura w komorze 50 °C;
- wilgotność 30%;



Fot. 1. Komora UV 2000 Atlas do prób starzeniowych materiałów

W komorze starzeniowej istnieje możliwość instalowania fluorescencyjnych świetłówek nadfioletu o maksimum promieniowania dla długości fali 313 nm, 340 i 351 nm. W urządzeniu istnieje możliwość programowania temperatury, natężenia napromienienia UV a także czasu ekspozycji próby.

Urządzenie spełnia wymagania normy EN ISO 4892 – 3. Tworzywa sztuczne. Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła. Część 3. Lampy fluorescencyjne UV.

W lampach fluorescencyjnych wykorzystuje się energię niskociśnieniowego łuku w celu wzbudzenia luminoforu, który wytwarza widmo ciągłe w wąskim przedziale długości fal, którego maksimum zwykle skupia się wokół jednej długości fali tzw. fali dominującej. Komora została wyposażona w 8 promienników UV o mocy 40 W każda. W skład komory wchodzi również zestaw ramek do mocowania próbek materiałów o wymiarach 70mmx120mm.

5. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonej analizy zagrożeń pracowników narażonych na działanie UV pochodzenia naturalnego i sztucznych źródeł należy stwierdzić, że nie na wszystkich stanowiskach pracy pracownicy są odpowiednio chronieni przed promieniowaniem UV. Dotyczy to przede wszystkim tych stanowisk pracy, na których nie występują inne niż UV zagrożenia, a zatem nie jest stosowana odzież ochronna. Konieczne, zatem jest opracowanie odpowiednich wzorów odzieży ochronnej i rękawic chroniących przed promieniowaniem UV dla typowych stanowisk pracy, na których występuje narażenie pracowników na to zagrożenie. Będą to:

- **stanowiska pracy, na których pracownicy narażeni są na naturalne źródła promieniowania nadfioletowego** – m.in. rolnicy, pracownicy budowlani, marynarze, rolnicy,
- **stanowiska pracy, na których pracownicy narażeni są na sztuczne źródła promieniowania nadfioletowego** i na których nie jest stosowana odzież lub rękawice ochronne przed innymi niż UV zagrożeniami.

Na odzież ochronną dla tych stanowisk należy opracować tkaniny i dzianiny barierowe dla UV, z włókien naturalnych oraz mieszkankowych syntetycznymi o możliwie najniższej masie powierzchniowej oraz zadawalających parametrach biofizycznych.

Przedstawione dane wykazały, że z uwagi na występujące zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym zasobów bibliotecznych, archiwalnych i muzealnych istnieje potrzeba opracowania wyrobów włókienniczych o wymaganych właściwościach ochronnych.

Na osłony UV w pomieszczeniach użyteczności publicznej należy opracować tkaniny, dzianiny i włókniny barierowe dla UV, głównie z włókien poliestrowych, szklanych, a także z włókien naturalnych. Niektóre wyroby osłonowe muszą spełniać także dodatkowe funkcje takie jak:

- niepalność w odniesieniu do markiz zewnętrznych potwierdzona certyfikatem wydawanym przez Instytut Techniki Budowlanej,
- trudnopalność (obligatoryjny wymóg dla pomieszczeń użyteczności publicznej),
- właściwości zaciemniające,
- odbłaskowość,
- dźwiękochłonność.

Dlatego koniecznym jest opracowanie metodyki badań oraz kryteriów oceny właściwości barierowych i użytkowych wyrobów włókienniczych przeznaczonych na zasłony, rolety i markizy.

Wybór odpowiednich barierowych wyrobów włókienniczych będzie zależny od:

- poziomu transmitancji promieniowania w zadanym zakresie UV,
- wpływu procesu starzenia na właściwości barierowe dla UV,
- wpływu procesu starzenia na zmianę barwy,
- wpływu procesu starzenia na właściwości użytkowe takie jak wielokrotne pranie, zginanie
- wpływu procesu starzenia na właściwości mechaniczne.

Opracowane w ramach projektu kluczowego Envirotex barierowe dla UV materiały włókiennicze przyczynią się do poprawy zdrowia społeczeństwa, a także pozwolą na zachowanie dziedzictwa narodowego dla przyszłych pokoleń.

LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz.U. nr 217, poz. 1833, zm. Dz.U. 2005 nr 221 poz. 1769
2. Dyrektywa 2006/25/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie minimalnych wymagań w zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa dotyczących narażenia pracowników na ryzyko spowodowane czynnikami fizycznymi (promieniowaniem optycznym) (dziewiętnasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/391/EWG)
3. Lewartowska J., Lota W., Hemka L., Piotrowski L., Opracowanie metodyki badań oraz kryteriów oceny właściwości barierowych dla UV materiałów wyposażenia wnętrz i do budownictwa Prace Instytutu Elektrotechniki 245”10 ISSN-0032-6216 Warszawa LVII Zeszyt 245 s.301-315
4. Lucas R., McMichael T., Smith W., Armstrong B. Solar Ultraviolet radiation. Global burden of disease from solar ultraviolet radiation. WHO, Geneva 2006
5. Wolska A., Bartkowiak G., Owczarek G., Środki ochrony indywidualnej do ochrony pracowników przed zagrożeniami wywołanymi naturalnym UV. Prace Instytutu Elektrotechniki 244”10 ISSN-0032-6216 Warszawa LVII Zeszyt 244 s.149 -160
6. Wolska A., Flaspöler E., Reinert D., Hietanen M., Kaluza S., Udovicic L., Eeckelaert L., Tajedor M., Cavalle N., de Diego B., Salsi S.: Project P-06-07 “Emerging risks report on ultraviolet radiation”, 2006
7. Ultraviolet Radiation & Health, Working group report, afsset, afssaps 2005
8. Polska Norma PN-EN 13758-1:2007 Tekstylna. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych
9. Polska Norma PN-EN 13758-2:2007 Tekstylna. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV. Część 2: Klasyfikacja i znakowanie



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ
ROZWOJU REGIONALNEGO



POIG.01.03.01-00-006/08-00

**Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków
Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego**

Izabela Oleksiewicz*

Romualda Koźmińska*

Anna Pinar*

Lenka Martinkova**

* Instytut Włókiennictwa, Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa

**Inotex (Republika Czeska)

Antykleszczowe i antyowadowe wykończenia dzianin.

W referacie przedstawiono wyniki badań z kształtowania właściwości ochronnych materiałów tekstylnych w zakresie funkcji odstraszających owady i kleszcze. Działania ukierunkowano na aplikację nowej generacji specjalistycznych środków chemicznych w procesie wykończenia materiałów dziewiarskich. Sposób wykończenia dzianin opracowano dla dwóch różnych środków o działaniu antyowadowym i antykleszczowym. Ocena skuteczności działania ochronnego dzianin przed ukąszeniami owadów została wykonana na podstawie oznaczenia w materiałach zawartości substancji o specjalnych funkcjach odstraszających owady. W celu zapewnienia użytkownikom wyrobów cech komfortu higienicznego, materiały poddano również wykończeniom antybakteryjnym.

Prace badawcze przeprowadzono dla materiałów dziewiarskich bawełnianych i wykonanych w układach mieszkankowych bawełny z włóknami syntetycznymi. Rodzaj surowca wytypowano zależnie od przeznaczenia materiałów, które stanowi specjalistyczną bieliznę i zawodową odzież wierzchnią sezonu letniego dla leśników, myśliwych czy pracowników miejskich terenów zielonych. Materiały kierowane są również na odzieżowe wyroby ochronne dla szerokiej grupy odbiorców do sezonowego zastosowania turystycznego i rekreacyjnego.

Wyniki z prac badawczych wykazują skuteczność opracowanych rozwiązań technologicznych w zakresie kształtowania określonych funkcji specjalnych w procesie wykończenia materiałów dziewiarskich.

Abstract

The paper shows the test results in shaping the protective properties of textile materials in the scope of mosquitoes and tick repelling. A new generation of specialist chemical agents were tested in the finishing process of textiles. The way of finishing method of knitting fabrics were studied for two different chemical agents with antimosquitoes and antitick activity. The assessment of protective-activity effectiveness against insect bites was carried out on the base of setting, in the knitted fabrics, the content of insects deterrent agent. The textile materials were subjected also to antibacterial finishing in order to ensure the hygienic comfort of using textiles.

The research work were carried out for cotton and cotton like knitted fabrics. Textile materials of this type have good qualification for using them for various assortments of professional clothes for foresters, hunters or employees of the urban green ground.

1. Wprowadzenie

Obserwowany w ostatnich latach intensywny rozwój technologii funkcjonalnych wyrobów tekstylnych przyczynia się do innego postrzegania odzieży, która obecnie już nie tylko stanowi modny i estetyczny element stroju, okrywający ciało użytkownika lecz coraz częściej pełni funkcje ochronne. Coraz bardziej istotne stają się również zagadnienia związane z problematyką komfortu podczas użytkowania wyrobów odzieżowych przy zapewnieniu odpowiednich standardów higieny. Użytkownicy in-

interesują się wyrobami kwalifikowanymi do grupy „high-tech”, które obok specjalnych funkcji użytkowych posiadają również wysokie walory higieniczne.

Wzrastające zagrożenia chorobowe w wyniku ukąszeń różnego typu owadów i kleszczy determinują potrzebę opracowania specjalistycznych materiałów odzieżowych o funkcjach odstrasżających i ochronnych przed tego typu zagrożeniami. Użytkowanie tradycyjnej odzieży nie stanowi dostatecznego zabezpieczenia przed ukąszeniami owadów, które są nie tylko nieprzyjemne i bolesne, ale przede wszystkim mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia, a nawet życia człowieka. Jak wynika z danych literaturowych, w związku ze zmianami klimatycznymi zasięg występowania owadów ze strefy tropikalnej rozszerza się na północ, co sprawia, że w Europie, szczególnie południowej, rośnie zagrożenie chorobami przenoszonymi przez te owady. W Polsce najczęściej spotykamy się z zagrożeniami ukąszeń przez owady (komary i meszki) oraz pajęczaki (kleszcze). Ukąszenia owadów i kleszczy obok dyskomfortu, powodują często groźne w skutkach powikłania poprzez przenoszenie wirusów, bakterii i pierwotniaków [1, 2]. Kleszcze są pasożytniczymi roztocznymi, należącymi do gromady pajęczaków, które przenoszą choroby zakaźne. Mogą spowodować kleszczowe zapalenie mózgu (KZM) i boreliozę. Natomiast komary, występujące na naszym terenie, są szczególnie uciążliwe ze względu na ukąszenia, które mogą być groźne dla osób szczególnie wrażliwych, zwłaszcza dzieci, osób starszych i alergików, u których może dojść do wtórnych infekcji bakteryjnych, przedłużających i utrudniających gojenie się zmian. W przypadku znacznie mniejszych od komarów meszek, które także żywią się krwią, ukąszenia mogą powodować - częściej niż w przypadku komarów – obrzęki, zaczerwienienia, a nawet gorączkę [3, 4].

Na kontynencie europejskim w latach 1990-2008 zgłoszono 162.835 przypadków KZM. Roczna średnia zakażeń KZM wynosi 8570 przypadków, czyli ponad 23 zachorowań na dobę. Należy podkreślić wzrostową tendencję zachorowań na KZM. W Polsce w latach 1990-1992 odnotowano rocznie od 4 do 8 przypadków zakażenia tą chorobą, w latach 1993-2002 od 101 do 267, natomiast w ostatnich latach rozpoznaje się rocznie średnio od 250 do 330 przypadków zachorowań na KZM. Główne rejony endemiczne występowania KZM znajdują się w północno-wschodniej Polsce (rys. 1).

W ubiegłym roku łącznie na Słowacji, Słowenii oraz w Polsce, Niemczech, Czechach i Szwajcarii odnotowano aż 1924 przypadki zakażeń KZM, przy czym eksperci oceniają te dane na mocno niedoszacowane i uważają, że to tylko około 30 proc. wszystkich zachorowań. Liczba ta wzrośnie po uzupełnieniu brakujących danych ze wszystkich szpitali [5].



Rys. 1. Endemiczne rejony występowania KZM w Polsce (wg WHO) [6]

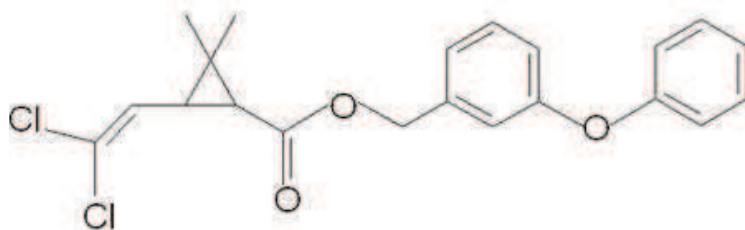
Jak wynika z danych literaturowych, kleszczowe zapalenie mózgu nie jest jedną odkleszczową jednostką chorobową. Borelioza oraz coraz częściej występująca ludzka Anaplazmoza granulocytarna, której powodem zakażeń są kleszcze *Ixodes ricinus*, obejmują coraz szerszy krąg osób zarażonych [7].

Osobom przebywającym w leśnych terenach endemicznych, zwłaszcza zatrudnionym przy eksploatacji lasów zaleca się szczepienia ochronne, ale jedynie przeciwko KZM [8]. W przypadku innych chorób odkleszczowych, nie dysponujemy jeszcze szczepionkami zapobiegającymi tym chorobom.

2. Metody ochrony przed ukąszeniami owadów i kleszczy

Dla większości osób podstawową ochroną przed ukąszeniem owadów są typowe tekstylia takie jak nakrycie głowy oraz odzież ściśle osłaniająca jak największą powierzchnię ciała tj. długie rękawy i nogawki oraz pełne, kryjące buty. Uzupełnieniem typowej ochrony mogą być dostępne na rynku preparaty odstraszające owady - repelenty w postaci sprayu, maści, żeli, plastrów i aerozoli. W sprzedaży znajdują się także środki, które łagodzą skutki ukąszeń owadów, bolesne lub swędzące obrzęki i zaczerwienienia. Nie mniej wszystkie wymienione środki ochrony nie gwarantują pełnej ochrony i bezpieczeństwa dla człowieka [9]. Znane są także pyretryny, insektycydy otrzymywane z niektórych roślin należących do rodziny astrowatych czy inne roślinne z dodatkiem oleju sojowego, cytrusów czy eukaliptusa. Naturalne pyretryny od wieków pomagały człowiekowi w niszczeniu insektów. Ze względu na małą trwałość fotochemiczną wypierane są przez znacznie trwalsze syntetyczne insektycydy. [10] Repelenty zawierające DEET, szczególnie w krajach tropikalnych, znajdują szerokie zastosowanie. Także armia amerykańska od lat używa DEET jako skuteczny środek odstraszający owady. Ze względu na jego działanie drażniące skórę, co może wywołać reakcję alergiczną lub obrzęk naczyń ruchowy występuje konieczność zachowania ostrożności przy jego stosowaniu [11].

Niezadowolająca skuteczność wymienionych powyżej środków spowodowała rosnące zapotrzebowanie na materiały tekstylne o cechach ochronnych przed insektami. Od kilku lat tematem tym interesują się niektóre chemiczne firmy zagraniczne, które obecnie w swojej ofercie posiadają nowej generacji środki do wykończeń antyowadowych. Pierwsze badania obejmujące prace nad tego typu środkami ukierunkowane były przede wszystkim na potrzeby wojsk stacjonujących w obszarze klimatu tropikalnego, skutecznie wspomagając walkę z insektami przenoszącymi **malarię** oraz **dengę**. Jedną z takich firm jest szwajcarska firma, która jest światowym liderem w produkcji środków do procesów wykończenia tekstyliów pozwalających na uzyskanie podwyższonych walorów użytkowych, w tym służących ochronie przed insektami. Firma ta opracowała środek chemiczny, który po naniesieniu na tekstylia powoduje, że insekty (komary, kleszcze, pluskwy i mole) niechętnie siadają i pozostają na odzieży [12]. Omawiany repelent ma w swoim składzie permetrynę – środek skutecznie odstraszający owady. Permetryna ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$) jest syntetycznym związkiem chemicznym z grupy insektycydów trzeciej generacji. Jej działanie polega na porażaniu zakończeń nerwowych i płytki mięśniowo - nerwowej owadów. W wyniku badań toksyczności permetryny Agencja Ochrony Środowiska (EPA - Environment Protection Agency) udzieliła zgody na stosowanie permetryny jako środka do wykończeń tekstyliów. Substancja ta jest bardzo mało wchłaniana przez skórę człowieka, dzięki czemu można ją stosować jako środek odstraszający oraz zwalczający pchły, kleszcze oraz inne insekty. Ze względu na szybką biodegradację może być z powodzeniem stosowana także w produkcji roślinnej, zwierzęcej oraz w zwalczaniu szkodników magazynowych [13,14].



Wzór strukturalny permetryny.

Producent ww. środka ściśle współpracuje ze Szwajcarskim Instytutem Chorób Tropikalnych w Bazylei, który prowadzi badania zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) i potwierdza efektywne jego działanie [12]. Ponadto, bezpieczeństwo użytkowania zapewnia stosowanie środków bioaktywnych testowanych z gwarancją, że tekstylia nimi wykończone spełniają wymagania norm Oeko - Tex Standard 100 w klasach I-IV [15].

Kolejną firmą oferującą środki do wykończeń dzianin o właściwościach ochronnych przed ukąszeniami owadów jest czeska firma Inotex, która badania skuteczności przeprowadziła w Narodowym Instytucie Zdrowia Publicznego w Pradze. Firma ta testowała trzy rodzaje środków antyowadowych, które różnią się głównym składnikiem odpowiedzialnym za odstraszenie owadów i kleszczy:

- środek na bazie wyciągu z trawy – palczatki cytrynowej (lemon grass), która posiada doskonałe właściwości odstrasżające owady oraz ma działanie bakteriobójcze,
- środek na bazie DEET (N,N-dietylo-m-toluamid), skuteczny repelent działający na stawonogi gryzące ludzi np. komary, meszki, muchy końskie, kleszcze, muchy tse-tse oraz inne,
- środek bazujący na naturalnym pestycydzie – pyretrum, który otrzymywany jest ze sproszkowanych koszyków kwiatowych niektórych złocieni (np. z rośliny *Tanacetum cinerariifolium*); zawierają one około 1,2-1,8% pyretryny; substancje czynne wywierają „efekt uderzeniowy”, porażając system nerwowy i układ mięśniowy owadów.

Wykończone dzianiny zostały ocenione pozytywnie. Przeprowadzone badania wykazały 90% skuteczność wykończenia antyowadowego. Tylko w przypadku pierwszego środka dzianina charakteryzowała się bardzo intensywnym zapachem, który może być dyskomfortowy dla użytkowników. Najlepszą ocenę uzyskał trzeci środek na bazie naturalnego pestycydu - pyretrum [16].

W zależności od rodzaju środka i procesu wykończenia materiału stosowane są różne metody testowania skuteczności wykończeń antyowadowych. Badania te mogą być prowadzone w laboratoriach badawczych, przy wykorzystaniu żywych owadów i kleszczy lub w terenie odkrytym (np. w lesie lub w okolicy akwenów wodnych). Badania laboratoryjne polegają na zakryciu części ciała (najczęściej przedramion) materiałem wykończonym środkiem specjalnym, a następnie umieszczeniu ich w klatce z owadami. Obserwuje się liczbę lądowań i ukąszeń owadów. Inna metoda polega na umieszczeniu tej samej liczby kleszczy na materiale wykończonym środkiem antyowadowym i materiale bez wykończeń. Porównuje się liczbę osobników jakie utrzymają się na materiale po kilku minutach [17].

Zagadnienie ochrony człowieka przed ukąszeniami owadów staje się coraz ważniejszym problemem do rozwiązania. Skutecznym kierunkiem działań mogą być specjalne materiały tekstylne o funkcjach ochronnych przed owadami i kleszczami

o przeznaczeniu na wyroby odzieżowe. Specjalne funkcje ochronne predestynowałyby je do zastosowania na różne asortymenty odzieży zawodowej dla leśników, myśliwych czy pracowników miejskich terenów zielonych. Materiały znalazłyby również szerokie zastosowanie na wyroby bieliźniane, letnią odzież wierzchnią, także rekreacyjną m.in. dla działkowiczów, grzybiarzy, wędkarzy.

3. Charakterystyka prac badawczych

Brak wystarczającej ochrony człowieka przed ukąszeniami owadów i kleszczy determinuje rozwój nowych prac badawczych w tym zakresie. Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa Instytutu Włókiennictwa podjął działania nad oceną możliwości opracowania nowej generacji materiałów tekstylnych o funkcjach odstraszających owady i kleszcze z zastosowaniem specjalnych środków chemicznych w procesie wykończenia. Z uwagi na odzieżowy kierunek przeznaczenia materiałów specjalnych i warunki użytkowania, założeniem prac badawczych było nadanie materiałom również cech komfortu higienicznego w wyrobach odzieżowych poprzez właściwości bakteriostatyczne. Celem tych działań jest ograniczenie wzrostu drobnoustrojów na skórze człowieka, odpowiedzialnych za wytwarzanie nieprzyjemnego zapachu na skutek rozkładu potu. Do prac badawczych wytypowano nowej generacji środki chemiczne szwajcarskiej firmy Sanitized. Założeniem prowadzonych prac było uzyskanie planowanych właściwości specjalnych dzianin podczas jednego etapu procesu wykończalniczego.

Z uwagi na odzieżowy kierunek przeznaczenia, do opracowania procesu wykończenia materiałów wytypowano dzianinę bawełnianą (ozn. próba 1) oraz dzianiny wykonane w układach mieszkankowych bawełny z włóknami syntetycznymi:

- 58% bawełna / 42% PES (ozn. próba 2),
- 40% bawełna / 60% PP (ozn. próba 3).

Do procesu obróbki wykończalniczej zastosowano nowej generacji środki bioaktywne, spełniające aspekty bezpieczeństwa i ekologii. Środek do wykończeń antyowadowych zawierał w swoim składzie permetrynę – syntetyczny pestycyd, który skutecznie chroni przed przeniknięciem kleszczy do skóry człowieka. Środek powstrzymujący pojawianie się i rozmnażanie bakterii, grzybów, pleśni czy roztoczy poprzez hamowanie ich funkcji komórkowych, oparty był na jonach srebra [15].

Wstępne prace badawcze polegały na określeniu sposobu aplikacji powyższych związków chemicznych i możliwości jednoczesnego ich zastosowania w kąpieli napawającej.

Dzianiny po wstępnej obróbce w środku piorącym, zostały poddane kąpieli napawającej, która zawierała środek odstraszający owady (permetrynę), środek wiążący oraz antymikrobowy. W celu zapewnienia prawidłowości procesu aplikacji powyższych związków chemicznych, środek antymikrobowy był dodawany do kąpieli jako ostatni komponent.

Z uwagi na zróżnicowaną charakterystykę surowcową i strukturalną dzianin parametry procesu napawania określone zostały dla każdej z prób odrębnie. Ustalono procent odżęcia materiału oraz temperaturę i czas jego suszenia i dogrzewania. W przypadku dzianiny zawierającej włókna polipropylenowe (ozn. próba 3), które posiadają niską temperaturę mięknięcia, dogrzewanie odbywało się w niższej temperaturze niż dla pozostałych prób dzianin.

Materiały dziewiarskie po próbach wykończenia poddano badaniom w zakresie oceny skuteczności działania cech specjalnych oraz odporności na procesy konserwacji.

W celu sprawdzenia skuteczności aplikacji próby dzianin poddane zostały badaniom

w Szwajcarskim Laboratorium Mikrobiologicznym firmy Sanitized w zakresie:

- zawartości permertyny – składnika odstraszającego owady, badania przeprowadzono bezpośrednio po aplikacji oraz po procesach prania,
- oceny aktywności biologicznej w zakresie działania antybakteryjnego dzianin wobec bakterii *Staphylococcus aureus* [18-21].

Wyniki z badań zawartości permertyny w próbach dzianin przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość permertyny w badanych dzianinach.

Ozn. próby dzianiny	Charakterystyka surowcowa dzianin	Zawartość permertyny, mg/m ²	
		po napawaniu	po 20 praniach
Próba 1	100% bawełny	862	734
Próba 2	58% bawełna / 42% PES	779	369
Próba 3	40% bawełna / 60% PP	862	797

Jakościową ocenę aktywności antybakteryjnej dzianin wykonano zgodnie z metodą ASTM 2149-01 (Quantitative analysis for determination of bacteriostatic activity). Badaniom poddano dzianiny po 20 cyklach prania, które przeprowadzono w temp. 40°C, zgodnie z wymaganiami normy EN ISO 6330 (6A). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki jakościowej oceny mikrobiologicznej prób dzianin po 20 praniach.

Ozn. próby dzianiny	Charakterystyka surowcowa dzianin	Aktywność	Redukcja bakterii, %	Ocena
Próba 1	100% bawełny	4,0	> 99,99	dobra
Próba 2	58% bawełna / 42% PES	> 4,70	> 99,99	dobra
Próba 3	40% bawełna / 60% PP	> 4,70	> 99,99	dobra

Dla dzianiny ozn. Próba 2 wykonano dodatkowe badania mikrobiologiczne metodą ilościową wg normy AATCC 100-1998 z drobnoustrojami: *Staphylococcus aureus* NCTC 4163. Badania przeprowadzono w Katedrze Immunologii i Biologii Infekcyjnej Uniwersytetu Łódzkiego. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki ilościowej oceny mikrobiologicznej dzianiny ozn. Próba 2.

Liczba bakterii w czasie t_0 cfu/próbę	Liczba bakterii w czasie t_{24} cfu/próbę	Aktywność bakte- riostatyczna
$3,9 \times 10^5$	$4,9 \times 10^5$	1,61

cfu (colony forming units) – jednostka koloniotwórcza

4. Ocena wyników badań i podsumowanie

Obecnie na rynku nie występują wyroby tekstylne, posiadające cechy ochronne przed ukąszeniami owadów. Dlatego też nie ma norm, które określałyby zawartość permertyny, wystarczającą do skutecznego odstraszania owadów. Według firmy produkującej środki odstraszające owady, do zapewnienia funkcji ochronnych zawartość permertyny w wyrobach przeznaczonych dla żołnierzy powinna mieścić się w przedziale 1000 – 1500 mg/m². Za wystarczającą zawartość tego środka do odstra-

szenia owadów uznaje się również: dla materiałów po 20 cyklach prania 600 – 700 mg/m², natomiast po 50 praniach 200 mg/m².

Dla ocenianych w pracach badawczych materiałów dziewiarskich zawartość permetry, w każdym przypadku, jest wystarczająca. Procesy prania obniżyły zawartość tego środka na dzianinie, nadal utrzymując go na poziomie dostatecznym (tabela 1). Wyniki jakościowych badań mikrobiologicznych wobec bakterii *Staphylococcus aureus*, wykazały skuteczność działania bakteriostatycznego dzianin, nawet po 20 praniach (tabela 2). Działanie antybakteryjne dzianin wobec bakterii *Staphylococcus aureus* potwierdzono również na dzianinie ozn. Próba 2 (tabela 3).

Z przeprowadzonych prac badawczych wynika, że zastosowane środki antyowadowe i antymikrobowe pozwoliły na opracowanie metody wykończenia materiałów dziewiarskich o założonych wielokierunkowych funkcjach ochronnych. Należy podkreślić, że zastosowany sposób kształtowania określonych cech specjalnych materiałów poprzez aplikację wytypowanych środków chemicznych w procesie wykończenia zapewnia również odporność na procesy konserwacji. W zależności od charakterystyki surowcowej, odporność założonych właściwości ochronnych na procesy konserwacji jest różna, ale nadal pozostaje na poziomie zadowalającym.

W dalszych pracach badawczych zespół Instytutu Włókiennictwa planuje kontynuację badań w kierunku opracowania warunków specjalnej obróbki wykończalniczej również dla dzianin zróżnicowanych pod względem struktury i wykonanych z różnych surowców, a także dla wyrobów skarpetkowych. W przypadku otrzymania finansowania projektu rozwojowego dotyczącego niniejszej tematyki możliwe będzie także podjęcie prac ukierunkowanych na opracowanie metody opartej na technice wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), pozwalającej na ilościowe określenie zawartości permetry w materiałach tekstylnych.

Literatura:

1. P. Rapiejko, A. Lipiec: „Meszki, Blackflies”, praca pogładowa, Alergoprofil 2007, Vol. 3, Nr 2, str. 19-23,
2. A. Grużewska: „W kleszczach kleszcza”, Polityka nr 29, 2002, str.70-71,
3. <http://kleszcz.owady.info/>
4. A. Dobrzyński: „Uważaj na kleszcze”, Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Krakowie,
5. Alfabet kleszczowego zapalenia mózgu, czyli KZM od A do Z, Poradnik Medyczny, maj 2010,
6. http://www.bayerpasozytomstop.pl/plugins/p2_news/printarticle.php?p2_articleid=4,
7. J. Zwoliński, J. Chmielewska-Badora, A. Wójcik-Fatla, E. Cisek, A. Buczek, J. Dutkiewicz: „Anaplasma granulocytarna jako nowy problem zdrowia publicznego”; praca pogładowa Zdrowie Publiczne 2007;117(2):213–219 Review Article,
8. „Aktualne zalecenia Komitetu Doradczego ds. Szczepień Ochronnych (ACIP) Centers for Disease Control and Prevention 2004”. Medycyna Praktyczna 2004; 4(34): 29-35,
9. www.zdrowie.med.pl - Opracowanie: dr n. med. Aneta Szczerkowska Dobosz dermatolog Klinika i Katedra Chorób Skórnych i Wenerycznych Akademia Medyczna w Gdańsku,
10. B. Dębski, K. Waśk „Pyretryny – naturalne insektycydy – ich pochodzenie, charakterystyka i możliwości”; Biologiczna Medycyna Weterynaryjna, 3-4/2003,
11. <http://www.przychodnia.pl>,
12. D. Zimmermann, E. Duńska „Wykończenia antybakteryjne poprawiające właściwości higieniczne wyrobów włókienniczych”. Materiały Konferencyjne XXV Seminarium Stowarzyszenia Polskich Chemików Kolorystów, Tarnów 2009 r.,
13. Permethrin Facts, US Environmental Protection Agency EPA 738-F-09-001, sierpień 2009,
14. A. Niewiadomska, S. Semeniuk, J. Mudzki „Pozostałości pestycydów w żywności pochodzenia zwierzęcego w latach 1997-2006 w Polsce”, Medycyna Weterynaryjna 2008, 64 (10),
15. Duńska „Nowe produkty do wykończeń materiałów włókienniczych”; Informator Chemika Kolorysty 13/2009,
16. Projekt Inicjatywy Eureka E! 3191 MULFUNG: „Multifunctional woven and knitted fabrics for modern high quality barrier textile material and work-wear”, ITTD „Tricotextil”, 2004-2007 r.,
17. <http://www.biogent.com>,

18. B. Zyska, Z. Żakowska „Mikrobiologia materiałów”; Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005 r.,
19. J. Janicka, E. Mielicka, W. Dominikowski, A. Pinar: “Application of the bactericidal and fungicidal textile products in medical prophylactics”. Materiały Konferencyjne, Raleigh, USA Autex 2006, 11.-14.06.2006 r.,
20. EVELYN RENNÉ „Higieniczne wykończenie tekstyliów nanocząstkami srebra”; Przegląd Włókienniczy Nr 4, 2008 r.,
21. W. Dominikowski, I. Oleksiewicz, R. Koźmińska, B. Świdorski, E. Mielicka: „A New method of creation Polyester material with antimicrobial properties”. Materiały Konferencyjne, Autex, Tampere 26-28.06.2007 r.

Barwniki syntenowe jako absorbery UV.

Disperse dyes as UV - absorbers

The objective of the research 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.

The choice of the class of investigated dyes (monoazo disperse dyes - derivative of p-amino-p'-nitroazobenzene) and fiberforming polymer (polyamid) allowed to assume that those dyes create a solid solution inside the fiber.

It was confirmed that the ability of dyes to increase the barrier properties of the textiles in UV zone, first of all depends on chemical structure of the dye.

1. Wstęp

Promieniowanie nadfioletowe to promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 10 do 400 nm. Wyróżnia się tzw. nadfiolet próżniowy (100-170 nm), nadfiolet daleki (170-200 nm) i nadfiolet bliski (200-400nm).

W zakresie nadfioletu bliskiego wyodrębniono trzy pasma: UV-C (200-290 nm), UV-B (290-320 nm) i UV-A (320-400 nm) lub UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) i UV-A (315-400 nm). Do powierzchni Ziemi nie dociera pasmo UV-C, natomiast pasmo UV-B jest już osłabione, 98% ultrafioletu to UV-A.

Szereg reakcji zachodzących w przyrodzie pod wpływem promieniowania nadfioletowego ma charakter korzystny dla środowiska np. fotosynteza. Reakcje zachodzące w cząsteczkach białek zmieniają bieg procesów przemiany materii w organizmach sprzyjając ich witaminizacji. Promieniowanie UV-B ma własności antyrachityczne, a jego całkowity brak wiąże się z taką chorobą jaką jest krzywica.

Z drugiej strony nadmierna ekspozycja tym promieniowaniem powoduje szereg niekorzystnych efektów zarówno w obszarze materii nieożywionej jak i ożywionej. Należą do nich fotodegradacja materiałów izolacyjnych używanych w elektroinstalacjach wystawionych na działanie słońca, materiałów polimerowych używanych we włókiennictwie, budownictwie, przemyśle spożywczym.

Dla ludzi pracujących na wolnej przestrzeni istnieje zagrożenie poparzeń skóry, przedwczesnego starzenia skóry czy też raka skóry.

Promieniowanie UV-B mimo dużej fizjopatologicznej aktywności wobec skóry nie penetruje głęboko do wnętrza skóry. Właściwie jest ono w większości absorbowane powyżej skóry w warstwie naskórka. Promieniowanie UV-A penetruje głębiej w skórę, ale energia z nim związana jest mniejsza. Fotobiologiczne efekty inicjowane są głębiej i ujawniają się o wiele wolniej. Są to efekty długoczasowe [1]. Ze względu na reakcje skóry zakres UV-A dzieli się na promieniowanie z zakresu UV-A2 (320-340 nm) i UV-A1 (340-400 nm). UV-A powoduje tylko zbrązowienie skóry bez jej zaczerwienienia [2].

Naświetlenie skóry promieniowaniem ultrafioletowym powoduje, że komórki skóry produkują brązowy pigment odpowiedzialny za naturalną opaleniznę. Efekt ten stanowi także mechanizm obronny przeciw szkodliwym wpływom tych promieni.

Im dalej na południe tym ludzie posiadają ciemniejszą skórę. Posiadanie ciemnej skóry wykazuje działanie chroniące przed intensywną operacją słoneczną w tych

strefach [3] ze względu na zawarty w niej czarny pigment (melaninę), pochłaniający promieniowanie ultrafioletowe.

2. Ochrona przed promieniowaniem UV

Jeśli skóra jest wrażliwa, a intensywność promieniowania duża, konieczne jest jej chronienie w sposób sztuczny. Służą temu kremy z substancjami pochłaniającymi promieniowanie. 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 ochraniaczy np. kremów stanowi doskonałą ochronę. W rzeczywistości właściwości barierowe tekstyliów bywają często znacznie gorsze, niż cienkich warstw kosmetyków ochronnych.

Dla ochrony różnych wyrobów przed szkodliwym wpływem promieniowania UV stosuje się np. stabilizatory, absorbery UV, których zadaniem jest pochłonięcie kwantów tego promieniowania i jego rozproszenie (przetworzenie w inne rodzaje energii, głównie w energię cieplną) lub przejście energii od wzbudzonych cząsteczek chronionej substancji.

Do dobrych absorberów UV zaliczana jest sadza [4] pochłaniająca cały zakres promieniowania UV i przekształcająca promieniowanie w energię cieplną. Inne absorbery często stosowane w praktyce to pochodne benzofenonu, a w szczególności hydroksybenzofenony.

W informacji zamieszczonej w pracach [5,6] prezentuje się preparat Rayosan (firmy Clariant). Preparaty te można stosować w trakcie procesów wykończalniczych do włókien celulozowych, poliamidowych oraz poliestrowych. W pracy [2] przedstawiono wpływ na własności ochronne niebarwionych i barwionych tkanin z różnych włókien zawierających odpowiednie absorbery UV wyprodukowane przez firmę CIBA. Są to dla bawełny: - Solartex CEL, dla wełny, jedwabiu, włókien poliamidowych: - Cibafast W, a dla włókien poliestrowych: - Cibatex APS.

Badania wykonane w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników zmierzają do analizy możliwości zwiększenia barierowości tekstyliów przez wykorzystanie zdolności pochłaniania promieniowania UV przez tekstylia zabarwione przez barwniki.

3. Metody oceny właściwości barierowych tekstyliów

W celu obiektywnej oceny właściwości ochronnych stosowanych ochron wprowadzono tzw. współczynnik ochrony słonecznej SPF [7] pozwalający na porównywanie zdolności ochronnej różnych materiałów. Współczynnik SPF definiuje się jako stosunek Najwyższego Dopuszczalnego Napromienienia MED dla skóry chronionej preparatem lub inną ochroną do wartości MED dla skóry niechronionej, poddanej ekspozycji w tych samych warunkach. Współczynnik ten wskazuje zatem, ile razy dłużej można przebywać w obszarze nasłonecznionym chroniąc skórę daną substancją, aby nie wystąpił niekorzystny efekt naświetlania wobec dozwolonego czasu przebywania w tych samych warunkach, ale przy braku ochrony skóry.

W moich badaniach zastosowałem spektrofotometryczny sposób oceny współczynnika ochrony UPF. Zdefiniowany wcześniej „biologiczny” sposób wyznaczania współczynnika ochrony można zastąpić wyliczeniem go ze wzoru:

$$UPF = \frac{\sum E_{\lambda} S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum E_{\lambda} S_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda} \quad (1)$$

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

Sumowanie odbywa się w przedziale widmowym od 290nm do 400nm.

Obliczenie całki z mianownika wzoru (1) wymaga znajomości charakterystyki materiałowej tj. przepuszczalności widmowej środka ochronnego T.

Jeśli środkiem ochronnym jest np. preparat kosmetyczny tworzący roztwór rzeczywisty to w celu wyznaczenia przepuszczalności T wykonuje się spektralne pomiary transmitancji dla roztworów o różnych koncentracjach środka ochronnego w kuwecie o stałej grubości np. 10 mm, a następnie z prawa Lamberta - Beera szacuje się przepuszczalność preparatu dla przypuszczalnej grubości warstwy na skórze (np. 0,01 mm). Wtedy właściwie przebieg krzywej transmitancji jest ostatecznym źródłem informacji o zdolnościach ochronnych preparatu. Obiekty włókiennicze takie jak tkaniny, dzianiny trudno jest traktować jako klasyczne roztwory, a więc zaistniała konieczność modyfikacji metody pomiarowej stosowanej dla roztworów.

Najważniejszym parametrem mierzonym dla potrzeb mojej pracy był współczynnik przepuszczania całkowitego będący sumą współczynnika przepuszczania kierunkowego oraz rozproszonego. Pomiaru tego współczynnika dokonano na spektrofotometrze DK-2A firmy Beckman, umieszczając badany obiekt w wiązce promieniowania między iluminantem (lampa wodorowa), a kulą całkującą (Ulbrichta) tuż przy kuli, ażeby nie stracić promieniowania rozproszonego przepuszczonego.

W większości publikacji poświęconych działaniu ochronnemu kosmetyków i tekstyliów ocena bazuje na efekcie zaczerwienienia skóry podrażnionej przez promieniowanie. Taki efekt zmian skóry powoduje część krótkofalowa ultrafioletu tj. UVB. Porównując erytemalne (związane z wywoływaniem rumienia) współczynniki aktywności biologicznej w obszarze UVB i UVA [8] można zauważyć, że adekwatna dawka promieniowania UVA mogąca wywołać podobny efekt, musiałaby być wielokrotnie wyższa (musiałyby to być dawki równoważne ekspozycji słonecznej równej 1000 godzin [9]). Parametry **SPF** (ang. **Sun Protection Factor – współczynnik ochrony słonecznej**) i **UPF** (ang. **Ultraviolet Protection Factor – współczynnik ochrony przed UV**) określają w zasadzie właściwości barierowe kosmetyków lub tekstyliów wobec promieniowania UVB.

Promieniowanie UVA wywołuje jedynie stosunkowo krótkotrwałą opaleniznę, będącą efektem utlenienia melaniny i jej prekursorów (tzw. efekt Meirowskiego [10]).

W pracy wybrano do oceny barierowości tekstyliów w obszarze UVA dwie następujące metody tj.:

Metodę australijską [11] – jest to stosunkowo prosta metoda zakładająca pomiar transmitancji bariery w zakresie od 320nm do 400nm. Przyjmuje się, że obiekt zapewnia ochronę w paśmie UVA, gdy zmierzone wartości transmitancji są mniejsze niż 10%.

Metoda oparta o normę europejską [9] - przy ocenie tekstyliów wg normy zakłada się, że średnia transmitancja w zakresie UVA powinna być mniejsza niż 5%. Oparcie

się na średniej wartości transmitancji w zakresie UVA kryje w sobie jednak niebezpieczeństwo nie uwzględniania proporcji UVA1 do UVA2,

Podsumowując, zarówno dla ocen w obszarze UVB jak i UVA konieczna jest znajomość wartości transmitancji całkowitej badanego materiału, mierzonej przy użyciu spektrofotometru zaopatrzonego w kulę Ulbrichta. Badaniom widmowej zależności tego parametru dla barwionych tekstyliów poświęcono niniejszą pracę.

4. Omówienie badań wybarwień tkaniny poliamidowej wybranymi barwnikami syntenowymi

4.1. Charakterystyka tworzywa włóknotwórczego

Tworzywo włóknotwórcze z poliamidu 6 powstaje w wyniku reakcji polimeryzacji addycyjnej laktamu kwasu aminokapronowego (kaprolaktamu). Reakcja ta wiąże się z otwarciem pierścienia laktamowego i przekształcenia go w cząsteczkę o budowie liniowej, która ulega polimeryzacji w makrocząsteczkę o budowie chemicznej przedstawionej poniżej:



Po stopieniu polimeru i uformowaniu włókien poddaje się je płukaniu usuwając część zanieczyszczeń: resztek monomeru i katalizatorów reakcji. W tym etapie można podwyższyć odporność włókna na działanie światła, która jest dla tego typu włókien raczej niska.

Włókna poliamidowe odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w tym sprężystymi oraz odpornością na ścieranie. Stabilizacja termiczna włókna w luźnym stanie bądź w wyrobie zapobiega skurczowi, a więc zapewnia trwałość wymiarów i kształtu wyrobów w czasie użytkowania. Ze względu na bardzo dobre właściwości mechaniczne włókna poliamidowe dodaje się do włókien naturalnych np. wełny i bawełny.

Niewątpliwie właściwości fizykochemiczne włókien są ściśle związane z budową molekularną, nadmolekularną włókna, a także z ich budową makroskopową oraz obecnością lub nieobecnością dodatków i zanieczyszczeń. Np. ważną cechą włókien jest ich połysk, od którego zależy efekt połysku wyrobu. Połysk włókien poliamidowych zależy od kształtu i wielkości ich przekroju. Stopień połysku włókien jest uwarunkowany przez obecność środków matujących, jak TiO_2 . Ilość promieniowania przechodzącego przez wyrób zależy od rodzaju i wielkości odbicia promieniowania od powierzchni włókna i wyrobu oraz jego rozproszeń wewnątrz wyrobu

Stopień transmisji promieniowania przez wyrób zależy od ilości promieniowania zaabsorbowanego we włóknie, na który wpływają obecne we włóknie substancje i zanieczyszczenia.

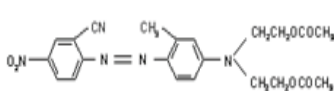
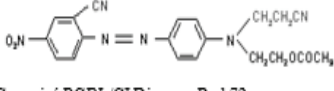
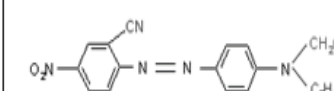
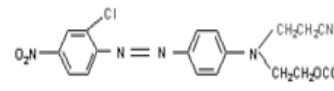
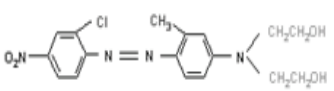
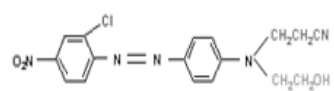
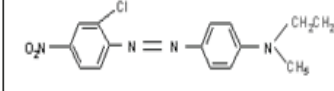
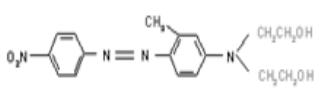
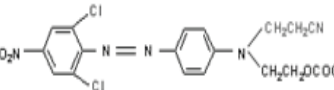
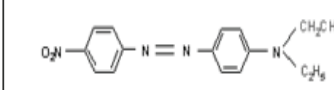
4.2. Badane barwniki zawiesinowe

Pod względem budowy chemicznej barwniki zawiesinowe dzieli się na dziesięć grup, z których największe znaczenie mają dwie tj. barwniki monoazowe i barwniki antrachinonowe [12]. Z kolei wśród barwników monoazowych duże znaczenie mają pochodne p-amino-p'-nitro-azobenzenu.

Wymienione barwniki, nie tworząc z tworzywem włókna wiązań chemicznych, zachowują w badanym medium niezmienną strukturę chemiczną. Fakt, że występują

w polimerze w postaci stałego roztworu, ułatwia skorzystanie w pracy z doświadczeń, z obszaru klasycznej spektrofotometrii roztworów.

Przedmiotem szczególnych badań i analiz stała się grupa czerwieni, różniących się odcieniem (od szkarłatu do brunatu), wykazujących podobieństwa w budowie chemicznej.

 Rubín PB5/ CI Disperse Violet 33	 Czerwień PGBL/CI Disperse Red 72	 Rubín PGL/ CI Disperse Red 73
	 Szkarłat P3GL/ CI Disperse Red 54	
 Rubín P3B/ CI Disperse Red 5	 Szkarłat P3GRL/ CI Disperse Red 54:1	 Szkarłat P2GL/ CI Disperse Red 50
 Czerwień 2G/ CI Disperse Red 17	 Brunat P2RL/ CI Disperse Orange 30	 Oranż PRL/ CI Disperse Orange 21

Rys.1. Klasa badanych barwników zawieszinowych

Na rys.1. przedstawiono wzory strukturalne użytych w badaniach barwników zawieszinowych. Barwniki usystematyzowano w układzie tabelarycznym biorąc pod uwagę podobieństwa w położeniu określonych podstawników zaznaczonych odpowiednimi kolorami. W tablicy podano przy każdej strukturze nazwę handlową przyjętych w badaniach barwników syntenowych oraz ich numer wg Color Index.

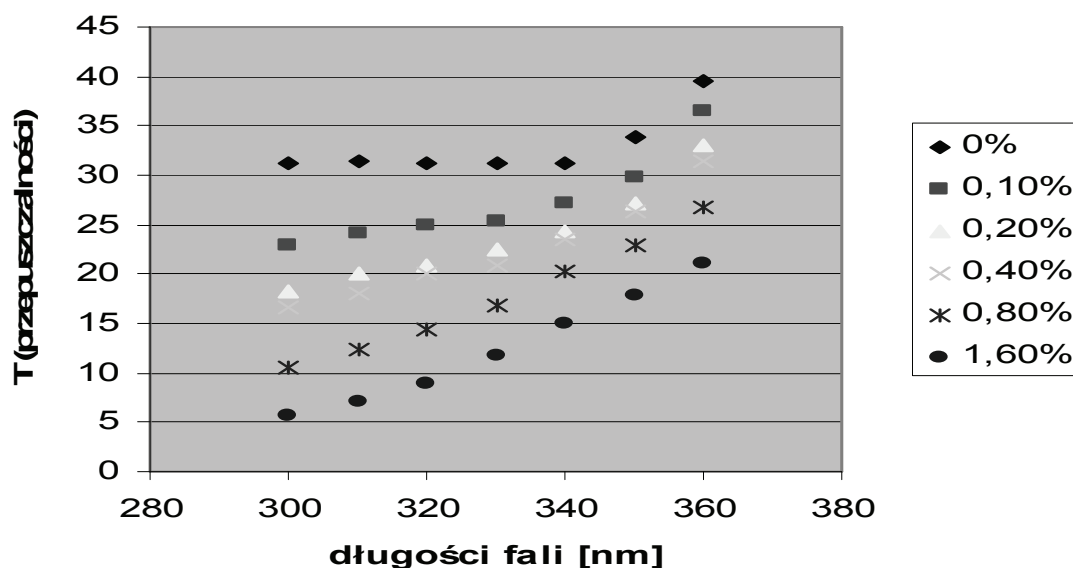
Procedurę barwiarą, przy barwieniu tkaniny z PA o gramaturze 70 g/m² barwnikami syntenowymi, oparto o wskazówki z normy BN-83/6041-07.02 Barwniki syntetyczne. Oznaczanie koncentracji i odcienia barwników syntenowych do barwienia włókien poliamidowych. Procedura obejmuje etap przygotowania włókien do barwienia, tj. pranie i płukanie oraz etap barwienia i suszenia.

Barwienie wykonano w aparacie barwiarским Redkrome f-my Ugolini. W barwieniu stosowano krotność 40:1, dodając do kąpieli dyspergator anionowy. Próby barwiono przez 1godz. w temperaturze wrzenia. Następnie płukano w ciepłej i zimnej wodzie, po czym suszono w temperaturze nieprzekraczającej 60°C. Kąpieli po wybarwieniu nie wylewano, lecz wykonywano w nich powtórne barwienie próbek czystych tkanin PA celem sprawdzenia ile barwnika pozostaje w kąpieli po procesie barwienia.

Jako wartości dla prostej kalibracyjnej wykorzystywano wartości Kubelki-Munka - K/S, zmierzone dla założonych procentowości wykonanych wybarwień, zakładając liniową zależność K/S od procentowości wybarwienia. Stwierdzono, że w kąpieli pozostaje około 10%±2% barwnika.

Dla tkanin poliamidowych wybarwionych każdym z badanych barwników w kąpielach zawierających: 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,8%, 1,6% barwnika wykonano pomiary transmitancji.

Przykładowe pomiary transmitancji w obszarze UV dla wybarwień Oranżem syntetycznym PRL zilustrowano poniżej (rys. 2.).



Rys.2. Zależność przepuszczalności wybarwień (Oranż syntenowy PRL) na tkaninie PA w obszarze UV w funkcji λ .

4.3. Analiza wyników badań

Analiza wykresów transmitancji w funkcji λ , wybarwień wykonanych na wyrobie o określonych parametrach metrologicznych, dla oceny użytych barwników jako absorberów promieniowania UV, jest uciążliwa. W celu uściślenia uzyskanych wyników badań wykorzystano opracowany model, według którego parametrem wskazującym na zdolność obniżania transmitancji przez absorber jest wyraz B (wzór 3).

Opracowany model prowadzi do liniowej zależności między absorbancją a procentowością wybarwienia (stężeniem $x=c$) a u jego podstaw stoi prawo Lamberta – Berra stosowane do klasycznych filtrów.

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

Wartość A to wartość absorbancji niebarwionej tkaniny (dla $x=c=0$).

W prawie Lamberta Berra absorbancja wyraża się przez logarytm odwrotności transmitancji pochłaniającego ośrodka i jest to pierwsze przybliżenie stosowane w pracy.

Po uwzględnieniu faktu, że tkanina nie jest klasycznym filtrem, tj. tylko pochłaniającym promieniowanie, lecz także je rozprasza, zmodyfikowano postać wzoru na absorbancję. Przyjęto wykładniczą postać wzoru (4) i wprowadzono dodatkowo wyznaczany parametr n:

$$\text{Abs} = (1/T)^n \quad (4)$$

W tym modelu o właściwościach barwnika jako absorbera decydują dwa parametry: współczynnik nachylenia prostej B oraz wykładnik n.

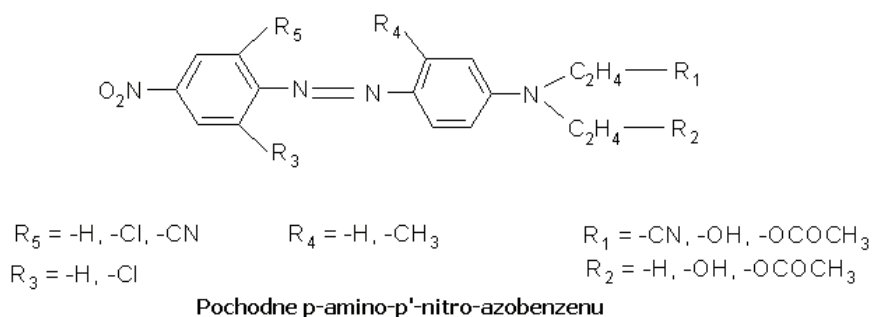
Po wykonaniu optymalizacji w celu określenia wartości tych parametrów dla każdego badanego barwnika i dla każdej długości fali z obszaru nadfioletu, sklasyfikowano badane barwniki jako absorbery UV.

Tab. 1. Klasyfikacja badanych barwników, aplikowanych na tkaninie PA pod względem właściwości barierowych wg modelu klasycznego ($Abs=\log(1/T)$) oraz wykładniczego ($Abs=(1/T)^{0,5}$).

Klasa absorbera	Model $Abs=\log(1/T)$	Model $Abs=(1/T)^{0,5}$
1	P3GL, P5B	P3GL
2	PGBL, 2G, P2GL	2G, P5B, P2GL, P3B, PGBL
3	P3B	
4	PRL, P3GRL, PGL	PGL, PRL, P3GRL
5	P2RL	P2RL

Porównując dwie klasyfikacje barwników podane w tabeli 1., tj. opartą o model wykładniczy oraz o model logarytmiczny, można zauważyć tylko niewielkie zmiany w usytuowaniu barwników.

Przy analizie wpływu rodzaju podstawników oraz miejsca ich podstawienia pomocnym jest schemat struktury cząsteczki barwnika przedstawiony na rysunku 3.



Rys.3. Schemat struktury badanych barwników zawieszinowych

Najlepszym absorberem okazuje się być ulokowany w centrum rysunku 1. barwnik Szkarłat syntenowy P3GL. Analizując struktury barwników otaczających Szkarłat syntenowy P3GL daje się zauważyć korzystny wpływ obecności chlorowca w pozycji R_5 oraz grupy $-OCOCH_3$ w pozycji R_2 .

Dobrym absorberem jest Szkarłat syntenowy P2GL różniący się od Szkarłatu syntenowego P3GL charakterem podstawnika w pozycji R_2 . Jest nim atom wodoru. Również dobrymi absorberami są barwniki mające w pozycji R_4 podstawnik metylowy. Są to: - Rubin syntenowy P5B i P3B oraz Czerwień syntenowa 2G. Gorszymi absorberami są Szkarłat syntenowy P3GRL różniący się od najlepszego jedynie charakterem podstawnika w pozycji R_2 , a także Rubin syntenowy PGL i Oranż syntenowy PRL różniący się charakterem podstawnika w pozycji R_5 .

Najgorszym absorberem jest Brunat syntenowy P2RL różniący się w budowie chemicznej wobec najlepszego Szkarłatu syntenowego P3GL obecnością chlorowca w pozycji R₃.

Analizując wpływ budowy chemicznej badanych barwników na ich zdolność do poprawiania właściwości barierowych tkaniny poliamidowej można zauważyć, że struktura Szkarłatu syntenowego P3GL jest „wrażliwa” na wydaje się niewielkie zmiany w budowie. Przykładem mogą być struktury Szkarłatów syntenowych P3GL, P3GRL i P2GL. Jednocześnie wybarwienia wykonane tymi barwnikami odznaczają się jednakowym odcieniem.

Natomiast Rubiny syntenowe P5B i P3B oraz Szkarłat syntenowy P2GL różniące się znacznie pod względem odcienia i budowy chemicznej wykazują podobne zdolności barierowe.

4.4. Wartości wskaźników barierowości wybarwionych tkanin z PA

Ilustracją różnic w działaniu barwników jako absorberów UV jest porównanie wskaźników charakteryzujących barierowość wybarwień (o różnej procentowości) wykonanych przy użyciu tych barwników. W tabelach 3 oraz 4 przedstawiono wartości zdefiniowanych wcześniej wskaźników UPF i UVA_{śred} dla wybarwień wykonanych Brunatem syntenowym P2RL (najgorszy absorber) oraz Szkarłatem syntenowym P3GL (najlepszy absorber).

Tab. 3. Zależność parametru UPF oraz UVA śred. dla wybarwień Brunatem syntenowym P2RL tkaniny PA.

c %	0	0,4	0,8	1,6	3,2
UPF	3,8	5,2	6,4	8,5	12
UVA _{śred}	29,1	23,1	19,3	14,5	9,8

Tab.4. Zależność parametru UPF oraz UVA śred. dla wybarwień Szkarłatem syntenowym P3GL tkaniny PA.

c %	0	0,4	0,8	1,6	3,2
UPF	3,4	5,3	7,9	16,5	59,3
UVA _{śred}	31,5	24,5	18,9	10,9	2,8

Dokonując oceny wartości wskaźnika UPF dla poszczególnych wybarwień warto mieć na uwadze sposoby klasyfikowania tekstyliów w zależności od tych wartości. W literaturze spotyka się różne sposoby klasyfikowania tekstyliów w zależności od zmierzonej wartości UPF.

I sposób klasyfikacji (trzystopniowy)[13, 14]:

- | | |
|-------------------------|---------------|
| 1. ochrona doskonała | dla UPF>40 |
| 2. ochrona bardzo dobra | dla 30<UPF<40 |
| 3. ochrona dobra | dla 20<UPF<29 |

II sposób klasyfikacji (trzystopniowy)[5, 15]:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. ochrona doskonała | dla $UPF > 40$ |
| 2. ochrona bardzo dobra | dla $25 < UPF < 39$ |
| 3. ochrona dobra | dla $15 < UPF < 24$ |

III sposób klasyfikacji (czterostopniowy)[2]:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. ochrona doskonała | dla $UPF > 50$ |
| 2. ochrona bardzo dobra | dla $30 < UPF < 49$ |
| 3. ochrona dobra | dla $20 < UPF < 29$ |
| 4. ochrona mierna | dla $10 < UPF < 19$ |

Według klasyfikacji czterostopniowej badana tkanina może stanowić ochronę ledwo mierną przy wybarwieniu Brunatem syntenowym P2RL o procentowości ponad 3%. Dla obszaru UVA to wybarwienie ledwo jest w stanie sprostać stosunkowo łagodnym kryteriom australijskim, natomiast nie spełnia warunków ujętych w normie europejskiej.

Wybarwienia Szkarłatem syntenowym P3GL o procentowości powyżej 1,6% stanowi w obszarze UVB ochronę dobrą według drugiej klasyfikacji i może spełniać w obszarze UVA warunki australijskie. Dla procentowości powyżej 3% wybarwienia Szkarłatem syntenowym P3GL badanej tkaniny PA spełniają w obszarach UVA i UVB wszelkie wymagania ochrony doskonałej.

5. Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują, że barwniki syntenowe mogą skutecznie poprawiać właściwości barierowe tekstyliów zbudowanych z włókien PA. Efektywność barwników jako absorberów UV jest ściśle związana z budową chemiczną barwnika.

Badaniami objęto przedstawicieli struktury opartej na wiązaniu azowym najczęściej spotykanej w stosowanych barwnikach. Były to pochodne p-amino-p'-nitroazobenzenu dające w wybarwieniach odcień czerwony. W wyniku badań okazało się, że najgorszym absorberem z użytych barwników jest Brunat syntenowy P2RL. Tylko wybarwienia o dużych procentowościach (powyżej 3%) tkaniny PA o gramaturze 71 g/m^2 , są w stanie zapewnić mierną barierę wobec promieniowania UV.

Najlepszy absorber, spośród badanych barwników, Szkarłat syntenowy P3GL już przy procentowości wybarwienia 1,6% umożliwia dobrą barierowość stwarzaną przez badaną tkaninę PA.

Literatura

- [1] W Harm „Biological effects of UV radiation”.
- [2] Reinert G. i in. „Sonnenschutzigenschaften textiler Flächen und deren Verbesserung“ Textilveredlung 1996, 31, 11/12, 227
- [3] Jędrzejewski W. „Wpływ promieniowania UV na organizmy żywe i ich ochrona przez stosowanie określonych wyrobów włókienniczych” Przegląd Włókienniczy 1995, 10, 16
- [4] Jędrzejewski W. „Wpływ promieniowania UV na organizmy żywe i ich ochrona przez stosowanie określonych wyrobów włókienniczych“ Przegląd Włókienniczy 1995, 11, 21
- [5] Palacin F. „Textile Hochveredlung schützt vor UV-Strahlung“ Textilveredlung 1996, 31, 11/12, 235

- [6] Michałowski W. „Ochrona materiałów włókienniczych przed promieniowaniem”. Przegląd Włókienniczy 1996, 5, 235
- [7] Praca zbiorowa. „Kryteria zdrowotności środowiska. Promieniowanie UV.” Instytut Medycyny Pracy. Łódź 1996r.
- [8] PN-EN 13758 „Tekstylnia. Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV”
- [9] Menter J. M., Hatch K. L. Clothing as Solar Radiation Protection. Curr. Probl. Dermatol. 2003, **31**, 50
- [10] www.invs.sante.fr/publications/2005/uv/annexes_uv_en.pdf Anecses to Report “Ultraviolet Radiation” May 2005
- [11] AS/NZS 2604 (1993) (poprawiona w 1997 i w 1998 roku)
- [12] Gawłowski A. „Synteza i właściwości barwników azowych pochodnych N-benzyloaniliny” Praca doktorska (Wydział Chemiczny PŁ, Łódź 1986)
- [13] Achwal W.B. „UV protection by textiles“ Colourage 2000, 4, 50
- [14] Böhringer B. i in. „UV-Schutz durch Textilien“ Melliand Textilberichte 7-8, 1997, 522
- [15] Palacin F. „Textilausrüstung schützt vor UV-Strahlung“ Melliand Textilberichte 1997, 7/8, 519

Znajomość teorii procesów chemicznej obróbki włókien, a jakość naszego życia

Wydawnictwo Oxford University Press w 2008 roku rozpoczęło wydawanie nowej serii publikacji o nazwie „**New Oxford World History**”. Ta Nowa Oxfordska Historia Świata przedstawia historię na naszej planecie w kontekście globalnym i lokalnym, co stwarza podstawę do zrozumienia przeszłości i tworzenia wizji wspólnej przyszłości. Ukazało się do tej pory kilka tomów, a jeden z nich „**The World from Beginnings to 4000 BCE**”, napisany przez Iana Tattersalla (paleoantropologa z Amerykańskiego Muzeum Historii Naturalnej w Nowym Jorku) został przetłumaczony na język polski i wydany przez PIW w tym roku pod nazwą „*Dzieje człowieka od jego początków do IV tysiąclecia p.n.e.*”.

Nie omawiając treści książki chciałbym zwrócić uwagę na następujące fakty. Około 26 tysięcy lat temu zostało wynalezione tkactwo, a nieco wcześniej, bo na samym początku neolitu, pojawiły się tłuki i żarna służące do rozdrabniania barwników (dużo później zostały zastosowane do rozdrabniania zbóż). Barwniki te służyły zarówno do tworzenia malowideł naskalnych jak i do ozdabiania wytworzonych tkanin. Jaki był cel ozdabiania tkanin trudno dzisiaj definitywnie orzec, ale można domyślać się, że obok rytualnego także czysto komercyjny. Osoba nosząca taki strój była widoczna i wzbudzała zainteresowanie i pożądanie płci przeciwnej.

Aby uzasadnić tę tezę przytoczę pogląd profesora **Richarda Dowkinsa**, że człowiek stanowi pewnego rodzaju opakowanie (futurał) dla genów i działania jakie podejmuje, są przez geny wymuszone. Jeżeli przyjrzymy się temu zagadnieniu to możemy stwierdzić, że geny działają dwutorowo;

- **na przetrwanie osobnicze** - dbając przede wszystkim o to, aby ich nosiciel przetrwał (zdobył pożywienie i miał gdzie bezpiecznie odpocząć - mieszkanie. Ubranie i warunki atmosferyczne nie decydowały o jego przetrwaniu)
- **na przetrwanie gatunkowe** – dążąc do rozprzestrzenienia się genów, czyli rozmnożenia się ich nosicieli. Aby geny efektywnie się rozprzestrzeniły nosiciel musi mieć wielu partnerów (w przypadku człowieka nie mamy przecież do czynienia z dzieworództwem, klonowaniem – no może już nie długo,

pączkowaniem itp.), czyli musi być atrakcyjny przynajmniej wizualnie stąd feerie kolorów u zwierząt w okresie godowym.

Efekt działalności człowieka polegający na malowaniu swojego stroju jest podobny do pawiego ogona. Zatem działalność naszego przodka jak i nasza ma ten sam aspekt. I jak on kiedyś samodzielnie, tak my dzisiaj, wraz z całym przemysłem odzieżowym musimy dać pawi ogon odbiorcom taki jaki orzekli, że nosi się w tym sezonie, dyktujący modę kreatorzy, może nie cały ale jego barwy i wystrój.

Z tego wstępu wynika nieoczekiwany, zadziwiający ale logiczny wniosek: **efekty naszej pracy decydują o jakości naszego życia seksualnego**, o naszej atrakcyjności a w konsekwencji o naszym przetrwaniu gatunkowym.

I jeszcze jeden wniosek. Dziedzina, w której pracujemy, jest dziedziną naprawdę starą. Rzadko inny zawód może się szczycić tak długą historią i jakże wielką pożytecznością.

Musimy się zatem starać, aby sprostać temu wyzwaniu i dziedzinę którą uprawiamy poznać możliwie najdokładniej nie tylko metodą prób i błędów, ale teoretycznie, aby nasza wiedza o procesach przyozdabiania „pawiego ogona” była efektywna, a rezultaty pracy efektowne.

Opis teoretyczny procesu barwienia, na którym chciałbym się skupić, ale także i innych procesów chemicznej obróbki włókien został opracowany w miarę dokładnie w drugiej połowie ubiegłego wieku. Fundamentalne prace przede wszystkim badaczy brytyjskich, szwajcarskich i niemieckich z lat 50, 60 i 70 zaowocowały nadal aktualnymi monografiami, a w ostatnich 30. latach nie dokonał się istotny postęp w tej dziedzinie.

Zjawiska będące istotą procesów chemicznej obróbki włókien są opisywane na gruncie termodynamiki i z niej czerpiemy opis matematyczny rozpatrywanych zjawisk.

Ustalił się pogląd, że procesami odpowiedzialnymi za wnikanie barwnika do włókien, niezależnie od rodzaju włókien i użytych barwników są: dyfuzja i adsorpcja lub ogólniej sorpcja. Procesy te są jakby dwustopniowe, najpierw dyfuzja cząsteczek (lub jonów) barwnika z otaczającego ośrodka, czyli zwykle z wody do powierzchni włókna i jego adsorpcja i ponowna dyfuzja z powierzchni do wnętrza włókna gdzie zostaje ostatecznie zaadsorbowany i związany z aktywnymi centrami w sposób mniej lub bardziej trwały.

Najistotniejszym i decydującym o końcowym efekcie procesem jest dyfuzja określonych cząsteczek do wnętrza włókna. Ten etap jest najwolniejszy i on decyduje o szybkości procesu barwienia i innych.

To co się dzieje z barwnikiem w zewnętrznym środowisku, jest dużo łatwiejsze do regulacji w praktyce i w pierwszym przybliżeniu jest pomijalne, ponieważ dyfuzja w nim nie decyduje o kinetyce i ilości związanego z włóknem barwnika oraz sile tego wiązania.

Skupmy się zatem na dyfuzji we wnętrzu włókna, którą tak jak każdy proces dyfuzji opisuje się korzystając z jednego z dwóch równań nazywanych **prawami Ficka** (od nazwiska *Alfreda Ficka* niemieckiego lekarza, który pierwszy opublikował je w 1856 roku. W XIX wieku lekarze jeszcze interesowali się fizyką i ich przedstawiciele wnosili nowe pomysły do fizyki szczególnie do termodynamiki np. *Herman Helmholtz*).

Pierwsze prawo Ficka nie stanowi jakiegoś bardzo oryginalnego pomysłu, wzorowane było na prawie przewodnictwa cieplnego odkrytym w 1822 roku przez **Fouriera**.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X}$$

Dotyczy ono tzw. dyfuzji stacjonarnej czyli takiej, w której mamy do czynienia ze stałym współczynnikiem dyfuzji **D** i gradientem stężenia

$$\text{grad}C = \frac{\partial C}{\partial X}$$

Najkrócej słownie prawo to można sformułować następująco: strumień masy barwnika jest proporcjonalny do jego gradientu stężenia. Zależność tę można zrealizować tylko w układzie laboratoryjnym, w warunkach rzeczywistego procesu barwienia nie jest to możliwe.

Ogólny opis dyfuzji, kiedy to współczynnik dyfuzji **D** i gradient stężenia barwnika zależy od czasu i współrzędnych przestrzennych podaje **drugie prawo Ficka**. Jest to znacznie lepszy opis dyfuzji w realnym procesie barwienia.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right)$$

Gdy współczynnik dyfuzji jest stały ($D = \text{const}$) otrzymujemy:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$$

Przedstawione równania dotyczą dyfuzji tylko w jednym wymiarze, chociaż w rzeczywistości przebiega ona w przestrzeni (w trzech wymiarach). Uproszczenie takie jest dopuszczalne i nie powoduje uszczerbku w zrozumieniu tego zjawiska ani jego ilościowego opisanie.

Oba równania są równaniami różniczkowymi cząstkowymi rzędu drugiego, typu parabolicznego. Metodom rozwiązywania tych równań jest poświęcona monografia **J. Cranka** „*The Mathematics Of Diffusion*”, biblia dla studiujących te zagadnienia. Nie wnikając w szczegóły rozwiązywania tych równań należy jednak zauważyć, że aby znaleźć rozwiązanie równania trzeba umieć podać tzw. warunki początkowe i brzegowe oraz znać wartość współczynnika dyfuzji **D**, lub jego funkcję rozkładu. W warunkach początkowych i brzegowych jest zawarta informacja o geometrycznych własnościach substratu (włókna), rozkładzie barwnika w chwili początkowej, a wartości (lub funkcja rozkładu) współczynnika dyfuzji wynikają z budowy chemicznej i geometrycznej barwnika, jego masy cząsteczkowej oraz ze sposobu oddziaływania z włóknem.

Zagadnienia związane z rozwiązywaniem równań różniczkowych cząstkowych są trudne a niekiedy możliwe do rozwiązania tylko metodami numerycznymi i dla tego trudno jest przełożyć rzeczywisty proces barwienia na język fizyki matematycznej bez wprowadzenia szeregu uproszczeń w założeniach. Dotyczy to też współczynnika dyfuzji **D**. Wartość tego współczynnika (lub funkcji rozkładu) nie jest możliwa do wyliczenia na podstawie znajomości budowy barwnika i jego własności oraz budowy i geometrii wewnętrznej włóknotwórczego polimeru i określa się go doświadczalnie. Szkoda, bo informacja o tym współczynniku pozwoliłaby lepiej modelować kinetykę rzeczywistych procesów barwienia gdzie mamy do czynienia z reguły z trzema barwnikami i różnymi włóknami jednocześnie. Jak zagadnienie to jest istotne, najlepiej widać podczas barwienia barwnikami kwasowymi mieszanki wełna/poliamid i różnych poliamidów (barwienie wyrobów pończosznich). Niewiele firm produkujących barwniki poświęca uwagę temu zagadnieniu. Jedną z nielicznych firm, która prowadziła tego typu badania i w oparciu o nie dobór odpowiednich barwników jest francuska firma **SCC (SUD CHIMIE COULEUR)**, której barwniki o nazwie **ISONYL** wprowadziła na nasz rynek firma **OLEA-POLSKA**.

Językiem fizyki albo jak mawia prof. **Krzysztof Maurin** (*znakomity matematyk z UW wychowawca wielu pokoleń specjalistów zajmujących się fizyką matematyczną*) logosem fizyki jest matematyka. Dla fizyka jest o wiele prościej omawiane procesy przedstawić w formie równań niż dać opis słowny zrozumiały dla nie specjalisty. Dlatego my „fizycy nie specjaliści” o znikomej wiedzy matematycznej powinniśmy równania matematyczne opisujące procesy chemicznej obróbki włókien, chociaż umieć odczytać i przełożyć je na proste komunikaty oraz wytworzyć pewnego rodzaju wizualizację tych procesów. Przyda to się w codziennej praktyce, szczególnie w momentach, kiedy kolejny wsad nie jest dobrze wybarwiony a stojący nad głową szef kwestionuje nasze kompetencje. Pamiętajmy także o tym, jakie ciężkie brzemie na nas spoczywa i starajmy się o efektywność „pawiego ogona”.

Nasz wielce czcigodny wieloletni prezes Polskiego Komitetu Kolorystyki, niestety niedawno zmarły, doc. **Józef Mielicki** opublikował w naszym Informatorze Chemika Kolorysty (Nr 1. 2001 r.) artykuł o tytule w formie pytania „Dlaczego włókna się barwią?”.

Pytanie „dlaczego włókna się barwią?”, należy do pytań dlaczego dany proces, zjawisko fizyczne (chemiczne) zachodzi i co jest jego siłą sprawczą? Odpowiedź na to z pozoru banalne pytanie, po upływie prawie 10 lat, nadal możemy dać tylko częściową (inna chyba być nie może) i aby nie była trywialna to w języku termodynamiki:

- *siłą sprawczą barwienia jest różnica potencjałów chemicznych barwnika we włóknie i w kąpieli zwana powinowactwem. Powoduje ona, że ustala się równowaga pomiędzy stężeniem barwnika we włóknie i w kąpieli, gdy ich potencjały w trakcie procesu stają się jednakowe.*

Odpowiedź tak naprawdę niewiele wyjaśnia praktykowi, bo gdy zrozumie, co to jest potencjał otworzy kolejną matrioszkę o nazwie aktywność a później kolejną i kolejną.

Bardzo ogólna odpowiedź: wszelkie procesy w przyrodzie przebiegają zawsze do stanu, w którym rozpatrywany układ osiąga minimum energii (różnej) do stanu równowagi po osiągnięciu, którego proces zanika, i nie jest możliwe jego odwrócenie bez doprowadzenia energii z zewnątrz. Dlatego rzeki płyną z gór, ciepło od ciała o wyższej do ciała o niższej temperaturze, a góry w wyniku erozji rozpadają się, nigdy nie odwrótnie.

Jak to rozumieć w odniesieniu do barwienia?. Chyba w ten sposób; w układzie włókno, kąpiel, barwnik, w temperaturze dość wysokiej np. 98⁰ C układ osiąga minimalną energię, jeżeli X% barwnika znajduje się na włóknie, a pozostała ilość w kąpeli.

Poszukiwanie odpowiedzi na pytanie „dlaczego włókna się barwią?”, powinno być źródłem naszej inspiracji w codziennym zdobywaniu wiedzy, aby praktyka nie stanowiła głównego jej sensu i aby na pytania dlaczego coś się dzieje nie padła trywialna odpowiedź: bo tak jest zawsze.

Myślę, że w tym kontekście, seminaria organizowane przez Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów i Fundację Rozwoju Polskiej Kolorystyki stanowią nieocenioną płaszczyznę zdobywania i wymiany wiedzy, informacji oraz doświadczeń.

Literatura

1. Crank J. - The Mathematics of Diffusion, Oxford 1956
2. Dawkins R – Samolubny gen. Prószyński i S-ka 1996
3. Johnson A. - The Theory of Coloration of Textiles. Soc. Dyers Col. 1992
4. Kriczewskij G.J. - Diffuzja i Sorbcja w Procesach Kraszenija. Liegkaja Industria 1981
5. McGregor R. - Diffusion and Sorption in Fibres and Films. Acad. Press 1974
6. Mielicki J. - Informator Chemika Kolorysty Nr1 PKKol (2001)
7. Mowszowicz I. M. - Kinetika Processow Kraszenija Tekstilnych Materijałow. Liegkaja Industria 1981
8. Peters R. - Textile Chemistry – vol. III Sc. Publ. Comp. 1975
9. Ratte I. D., Breuer M.M. - The Physical Chemistry of Dye Adsorption Acad. Press 1974
10. Tattersall I. - Dzieje człowieka od jego początków do IV tysiąclecia p.n.e. PIW . 2010
11. Vickerstaff T. - Physical Chemistry of Dyeing. Oliv. Boyd. 1954