Barbara Filipowska
Anetta Walawska
Instytut Włókiennictwa

Wprowadzanie srebra do wyrobu włókienniczego metodami wykończalniczymi

Abstrakt

Przedstawiono srebro jako skuteczny środek antymikrobowy o szerokim spektrum działania oraz wskazano na celowość jego zastosowania w przemyśle włókienniczym. Porównano działanie srebra z innymi środkami antymikrobowymi stosowanymi do nadawania właściwości antybakteryjnych i/lub antygrzybicznych wyrobom włókienniczym. Opisano możliwości wprowadzania srebra do wyrobu włókienniczego lub na jego powierzchnię, ze szczególnym podkreśleniem metod wykończalniczych. Podkreślono wady i zalety tych metod i potencjalne możliwości ich wdrożenia.

1. Wstęp

Zastosowanie wyrobów włókienniczych w różnych dziedzinach naszego życia naraża je niejednokrotnie na działanie wszelkiego rodzaju mikroorganizmów. Nadmierny wzrost mikroorganizmów może powodować przykry zapach, widoczne uszkodzenia, szpecące plamy (np. pleśni) co dyskwalifikuje wyrób z higienicznego i estetycznego punktu widzenia.

Warunkami sprzyjającymi rozwojowi drobnoustrojów (bakterii, grzybów) są wilgotność i podwyższona temperatura. Z tych to powodów elementy ubioru, pozostające w bezpośrednim kontakcie ze skórą człowieka, są doskonałym siedliskiem dla mikroorganizmów. Mikroorganizmy bytujące na tekstyliach mogą być wyeliminowane poprzez surowe procesy konserwacyjne (pranie w temperaturze 95^0C, prasowanie, silne detergenty, dezynfekcja). Tak surowe warunki konserwacji nie zawsze są odpowiednie do wszystkich wyrobów włókienniczych, ponieważ mogą np. uszkodzić wiele tekstyliów. Dlatego też pranie często musi odbywać się w łagodniejszych warunkach (w niższej temperaturze), a niektóre wyroby w ogóle nie mogą być prane. Wiadomym jest, że czyste nawet wysterylizowane tekstylia, bardzo szybko ponownie zostaną opanowane przez mikroby [1]. Szczególnie narażone jest wnętrze obuwia atakowane przez bakterie i różnego rodzaju grzyby. Rozwijające się mikroorganizmy, wewnątrz obuwia, powodują grzybice stóp, infekcje wszelkiego rodzaju zadrapań i ran (np. u diabetyków). Ponadto bakterie rozkładające składniki potu przyczyniają się do powstawania nieprzyjemnego zapachu, wydzielanego z wnętrza obuwia. Przynależność do UE oraz coraz bardziej rosnąca świadomość społeczeństwa odnośnie higieny i zdrowia powodują wzrost zainteresowania konsumentów produktami pierwszej potrzeby w tym odzieżą i obuwiem o właściwościach zdrowotnych i zapewniających komfort użytkowania. Kraje Unii Europejskiej wprowadziły przepisy w trosce o konsumentów, szczególnie tych z grup ryzyka (dzieci, chorzy, wojsko, straż), a wymagana certyfikacja wyrobów potwierdza, że wyrób spełnia wymagania danego państwa. W Polsce wydano rozporządzenie Rządu Polskiego (Nr 144/2001) o bezpieczeństwie wyrobów włókienniczych i odzieżowych wprowadzanych na rynek UE. W świetle istniejących rozporządzeń zakłady produkujące obuwie coraz bardziej poszukują materiałów włókienniczych o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, szczególnie jeżeli dotyczy to obuwia dla chorych na cukrzyce, obuwia zawodowego,

ortopedycznego, szpitalnego, sportowego, turystycznego. Dużą grupę klientów stanowią dzieci, a troska o nie powinna zapewnić im zdrowe, higieniczne obuwie na każdą porę dnia. Coraz więcej dorosłych domaga się obuwia codziennego użytku, zabezpieczonego przed możliwością powstawania nieprzyjemnego zapachu oraz zapewniającego warunki niesprzyjające rozwojowi grzybicy stóp. Skuteczna ochrona mikrobiologiczna wnętrza obuwia jest ważnym elementem uzupełniającym leczenie grzybic stóp i paznokci. Grzybica paznokci stanowi około jedną trzecią wszystkich zakażeń grzybiczych skóry, a częstość jej występowania w populacji szacowana jest około 3-8 %. Dodatkowe zakażenie bakteryjne będące powikłaniami nieleczonej grzybicy stóp i paznokci oraz jej nawroty, mimo dysponowania nowymi antymykotykami, stanowią ciągle istotny problem terapeutyczny [2-3].

Wiele firm chemicznych i farmaceutycznych opracowało szereg preparatów do nadawania wyrobom włókienniczym właściwości antybakteryjnych i/bądź antygrzybicznych.Główni producenci środków do bakteriostatycznych wyrobów włókienniczych to Sanitized (Szwajcaria), Ciba (Szwajcaria), Thor (W. Brytania), Rudolf (Niemcy), Yorkshire (W. Brytania). Bakteriostatyczne środki mogą być wprowadzane do roztworu przędzalniczego w procesie wytwarzania bądź przyłączane do wyrobów włókienniczych poprzez techniki wykończalnicze, takie jak powlekanie, napawanie [4-9].

Trudno jednak spotkać preparaty, które działałyby tak kompleksowo jak srebro niszczące bakterie, wirusy i grzyby. Cząstki srebra nie atakują mikroorganizmów bezpośrednio. Działają one jak katalizator i nie są w tym procesie *konsumowane.* Mechanizm działania srebra polega na dezaktywacji enzymu, którego jednokomórkowe bakterie, wirusy i grzyby używają w metabolizmie tlenowym. Na powierzchni komórki mikroorganizmu adsorbowany jest tlen, który reaguje z grupami tiolowymi (-SH) usuwając z nich wodór, natomiast wolna siarka ulega wiązaniu do S-S. W ten sposób zamknięciu ulegają kanały przenoszące elektrony. Komórki mikroorganizmu przestają mieć możliwość oddychania i obumierają zanim zdołają rozwinąć odporność na cząsteczki srebra, jak to dzieje się w przypadku antybiotyków [10]. Inne doniesienia mówią o oddziaływaniu srebra na konformację DNA [11]. Zainteresowanie srebrem zwiększa się nie tylko w sektorze medycznym, ale również tam, gdzie wymagana jest ochrona przeciwdrobnoustrojowa [12-19].

Przemysł włókienniczy, w ramach współpracy interdyscyplinarnej z sektorem medycznym i wieloma gałęziami przemysłu zainteresowany jest zastosowaniem srebra w swoich wyrobach. Dotyczy to, między innymi, opatrunków, bandaży, elementów tekstylnych obuwia, jak również odzieży, bielizny i innych wyrobów włókienniczych użytkowanych w warunkach sprzyjających rozwojowi grzybów. Zastosowanie wyrobów włókienniczych jako nośników srebra jest zatem jak najbardziej uzasadnione. Problemem jest jednak znalezienie odpowiedniego sposobu naniesienia srebra na wyrób i związanie go z nim.

W przypadku włókien syntetycznych srebro w formie kompleksu zeolitowego lub nanocząstek może być wprowadzone do roztworu przędzalniczego. Znane są przędze zawierające cienkie filamenty srebrne lub przędze z włókien ciągłych syntetycznych pokrytych metalicznym srebrem [5,8,17]. Przędze zawierające srebro wymagają odpowiedniego przerobu i uzyskanie płaskich wyrobów włókienniczych o odpowiednich właściwościach nie zawsze jest możliwe. Srebro można wprowadzić do gotowego wyrobu płaskiego poprzez jego finalne wykończenie. Metody te będą przedmiotem niniejszego opracowania.

2. Metalizowanie powierzchni płaskiego wyrobu włókienniczego za pomocą srebra [19-21]

Jednym ze sposobów metalizowania powierzchni srebrem jest napylanie katodowe z wykorzystaniem wyładowań jarzeniowych gazu (plazmy niskotemperaturowej) w komorze próżniowej. W wyniku tego procesu można otrzymać na powierzchni płaskiego wyrobu włókienniczego cienką warstwę srebra o grubości 1,5-15 nm. Metoda ta opracowana w skali laboratoryjnej jest nowatorskim, ekologicznym (proces bezściekowy) sposobem wprowadzania warstwy srebra na powierzchnię wyrobu włókienniczego. Wymaga ona jednak odpowiedniej aparatury i dostosowania do warunków przemysłowych.

3. Nanoszenie srebra lub jego nierozpuszczalnych związków na wyrób poprzez kąpiele napawające[22-30]

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem nanoszenia srebra na wyrób włókienniczy jest napawanie go kąpielą zawierającą zdyspergowane srebro lub kompozyty krzemionki i srebra. Preferowane są preparaty zawierające cząstki o rozmiarach nano, poniżej 100 nm (nr CAS 7447-22-4). Koloidy srebra o różnym rozdrobnieniu dostępne są na rynku pod różnymi nazwami w zależności od wytwarzającej je firmy. Im mniejsza wielkość cząstek srebra tym łatwiej mogą one dotrzeć do wszelkiego rodzaju zakamarków, gdzie gromadzą się mikroorganizmy. Preparaty te mogą być aplikowane metodą ciągłą i okresową. Częściej stosowana jest metoda ciągła, poprzez napawanie wyrobu włókienniczego w kąpieli zawierającej koloid srebra lub kompozyt krzemionki ze srebrem. Dobierając odpowiednio stopień odżęcia, T (%), oraz stężenie środka w kąpieli napawającej, a (g/dm^3), można uzyskać założony stopień naniesienia preparatu, p (% wag. w stosunku do masy wyrobu włókienniczego), obliczany wg wzoru:

$$p = \frac{a \cdot T}{1000}$$

Stosunkowo niewielka ilość naniesionego preparatu (według zaleceń producenta około 0,2 do 0,5% wag.) wystarcza do uzyskania efektu przeciwdrobnoustrojowego. W metodzie tej bardzo istotne jest rygorystyczne przestrzeganie warunków procesu, które mają wpływ na utrzymanie jednakowego rozproszenia cząstek srebra w kąpieli napawającej, a co się z tym wiąże równomierności uzyskanego efektu.
Nie należy też zapominać, że srebro w postaci nanocząsteczek, stosowane w nadmiarze może stanowić zagrożenie dla środowiska i człowieka (31-33).

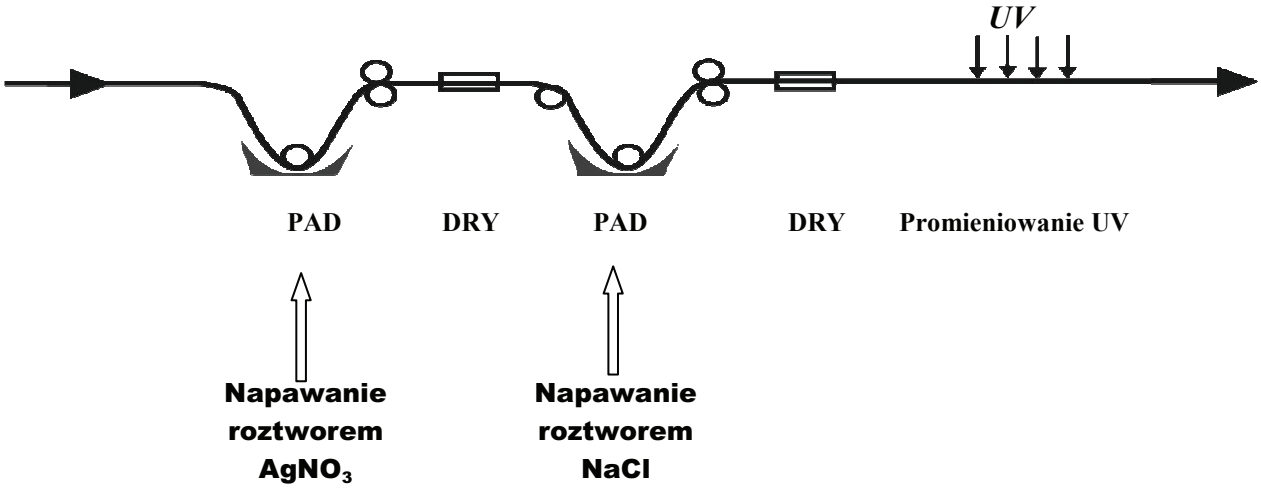
4. Wprowadzenie srebra do wyrobu włókienniczego metodą wytrącania [34-36]

Jest to nowa, dotychczas nieznana w przemyśle metoda, której koncepcja odbiega od wyżej przedstawionych metod. Polega ona na traktowaniu wyrobów włókienniczych wodnym roztworem soli srebra (np. azotanu srebra), a następnie wodnym roztworem chlorku sodowego. W wyniku reakcji wymiany jonów tworzy się na/w wyrobie włókienniczym nierozpuszczalny w wodzie chlorek srebra (a), który może być zredukowany do metalicznego srebra. Jednym ze sposobów redukcji jest oddziaływanie promieniami ultrafioletowymi (b).

$$\mathbf{AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3} \qquad \text{(a)}$$

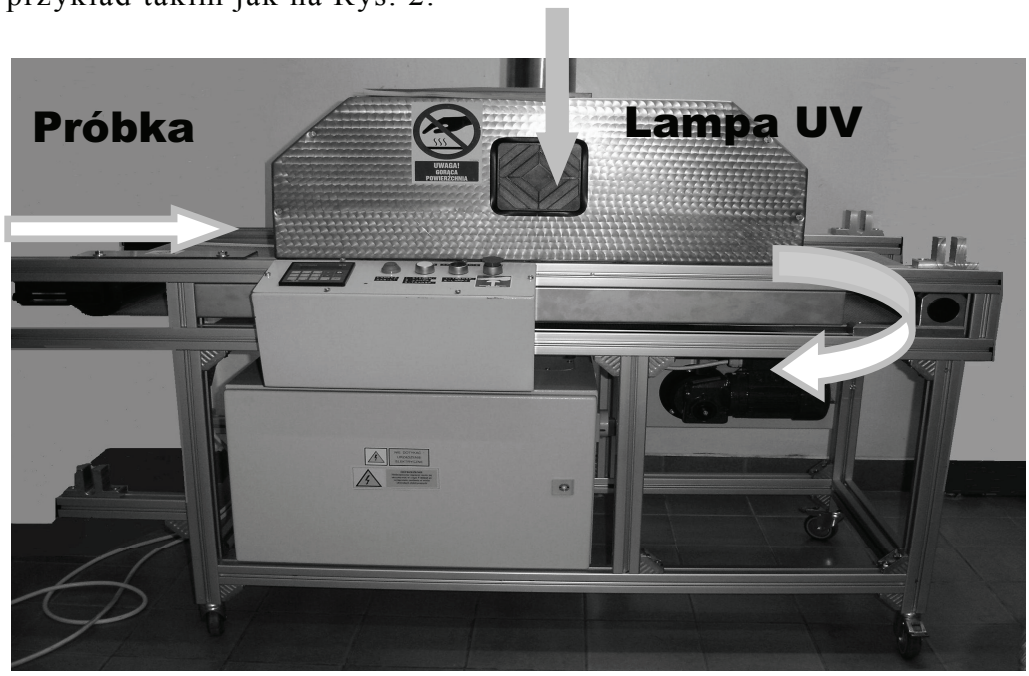
$$AgCl \xrightarrow{UV} Ag^0 \quad \text{(b)}$$

Modyfikacja tkanin poprzez wytrącanie na/w nich srebra może być wykonywana sposobem ciągłym PAD-DRY-PAD-DRY (Napawanie - Suszenie - Napawanie - Suszenie) zgodnie ze schematem, przedstawionym na Rys. 1:



Rys. 1. Schemat procesu modyfikacji wyrobów włókienniczych metodą wytrącania srebra

Poprzez odpowiedni dobór stężenia azotanu srebra oraz chlorku sodu w kąpielach napawających, można otrzymać odpowiednie ilości wytrąconego na/w tkaninie chlorku srebra. Aby zredukować wytrącony chlorek srebra do metalicznego srebra można zastosować naświetlanie promieniami UV ze światła dziennego (proces długotrwały i niepraktyczny) lub w specjalnie skonstruowanym do tego celu promienniku UV, na przykład takim jak na Rys. 2.



Rys. 2. Laboratoryjny promiennik UV model HF4, POLMATEX – CENARO [38]

Dawka promieniowania UV powinna być tak dobrana, aby zapewnić całkowitą redukcję AgCl do Ag°. W przeciwnym razie wyrób może zmieniać barwę w trakcie użytkowania pod wpływem światła dziennego [37].

Metoda modyfikacji antybakteryjnej i antygrzybicznej tkanin poprzez wytrącanie srebra jest prosta w aplikacji (proces ciągły) i może być wdrożona w zakładach przemysłu włókienniczego, przy wykorzystaniu istniejącego parku maszynowego.

5. Efekty modyfikacji

5.1. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe

Tkanina bawełniana poddana modyfikacji polegającej na wytrąceniu na/w niej metalicznego srebra uzyskuje dobre i trwałe na pranie właściwości antybakteryjne zarówno wobec bakterii gram ujemnych - *Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa*, jak i gram dodatnich - *Staphylococcus aureus* (tabela 1-2). Już niewielka ilość naniesionego srebra uodparnia ją na działanie bakterii (tabela 1), o czym świadczy brak wzrostu mikroorganizmów pod próbką. Obserwuje się brak lub obecność niewielkiej strefy zahamowania wzrostu.

Tabela 1. Odporność mikrobiologiczna tkaniny bawełnianej o splocie płóciennym i masie powierzchniowej 250 g/m^2 na działanie bakterii wg PN-EN ISO 20645:2007

Tkanina bawełniana, splot płócienny, 250g/m^2	Bakterie					
	Staphylococcus aureus		*Pseudomonas aeruginosa*		*Escherichia coli*	
	Strefa zaham. (mm)	Wzrost	Strefa zaham. (mm)	Wzrost	Strefa zaham. (mm)	Wzrost
Bez wykończenia	**0**	**silny**	**0**	**silny**	**0**	**silny**
1,3% wag. srebra	**1**	**brak**	**1**	**brak**	**-**	**-**
2,8% wag. srebra	**1**	**brak**	**-**	**-**	**0,5**	**brak**
1% wag. preparatu zawierającego koloid nanosrebra (nr CAS 7440-22-4)	**0-1**	**silny /brak**	**0**	**silny**	**0**	**brak**

Przedstawione w Tabeli 3. wyniki wskazują na odporność tkaniny modyfikowanej metodą wytrącenia srebra na działanie różnorodnych rodzajów grzybów (pleśnie, drożdże, dermatofity). W celach porównawczych przedstawione są wyniki badań dla tkanin modyfikowanych znanym na rynku, skutecznym środkiem antybakteryjnym i antygrzybicznym niezawierającym srebra (preparat oparty na triclosanie - nr CAS 3380-34-5). W przypadku tych tkanin obserwuje się brak wzrostu mikroorganizmów pod próbką, a jednocześnie dużą strefę zahamowania wzrostu. W przypadku srebra brak strefy zahamowania lub wystąpienie jej w niewielkim rozmiarze (poniżej 1,0 mm) mogłoby świadczyć o dobrym związaniu cząstek srebra z tkaniną.

Tabela 2. Trwałość efektu biostabilnego uzyskanego na tkaninie bawełnianej o splocie płóciennym i masie powierzchniowej 100 g/m^2 na działanie bakterii wg PN-EN ISO 20645:2007

Tkanina bawełniana, splot płócienny, 100 g/m^2		Bakteria					
		Staphylococcus aureus		*Pseudomonas aeruginosa*		*Escherichia coli*	
		Strefa zaham. (mm)	Wzrost	Strefa zaham. (mm)	Wzrost	Strefa zaham. (mm)	Wzrost
Bez wykończenia		**0**	**słaby**	**0**	**słaby**	**0**	**słaby**
1,3% srebra	Przed praniem	**2,0**	**brak**	**2,0**	**brak**	**2,0**	**brak**
	Po 1 praniu	**2,0**	**brak**	**2,0**	**brak**	**1,5**	**brak**
	Po 5 praniu	**1,0**	**brak**	**1,5**	**brak**	**1,0**	**brak**

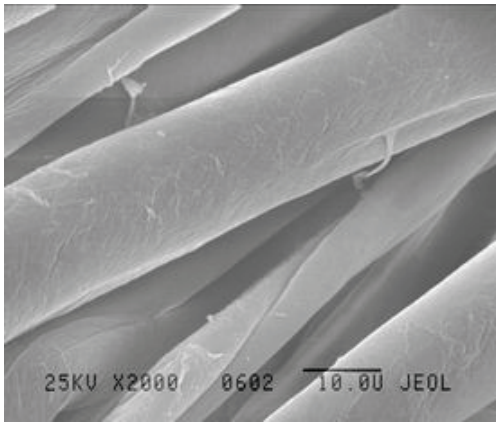
Tabela 3. Odporność mikrobiologiczna tkaniny bawełnianej o splocie płóciennym i masie powierzchniowej 100 g/m^2 na działanie grzybów i pleśni wg PN-89/P-04730

Tkanina bawełniana, splot płócienny, 100 g/m^2	Grzyby								
	Candida albicans	*Penicillium chrysogenum*		*Aspergillus niger*		*Alternaria alternata*		*Tricophyton mentagrophytes*	
	Po 24h inkubacji	Dzień obserwacji		Dzień obserwacji		Dzień obserwacji		Dzień obserwacji	
		4	14	4	14	4	14	4	14
Bez wykończenia	**0**	**5**	**5**	**5**	**5**	**4**	**5**	**0**	**5**
0,3% wag. srebra	**0+ (27)**	**0+ (1)**	**0**	**0**	**2**	**0**	**0**	**0**	**0**
1,3 % wag.srebra	**-**	**0**	**0**	**0**	**2**	**0**	**1**	**0**	**0**
1% wag. preparatu zawierającego koloid nano srebra (nr CAS 7440-22-4)	**0+ (27)**	**0**	**1**	**0+(50)**	**3**	**1**	**5**	**0**	**3**
1% wag. preparatu zawierającego triclosan (nr CAS 3380-34-5)	**0+ (50)**	**0+(65)**	**0+(50)**	**0+(65)**	**0+(65)**	**0+(65)**	**0+(65)**	**0+(65)**	**0+(65)**

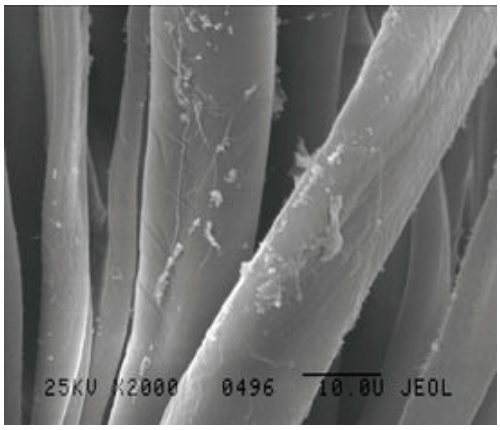
5 – silny wzrost; 0 – brak wzrostu, 0+ - brak wzrostu, ale występuje strefa zahamowania wzrostu

5.2. Ocena mikropowierzchni modyfikowanych tkanin

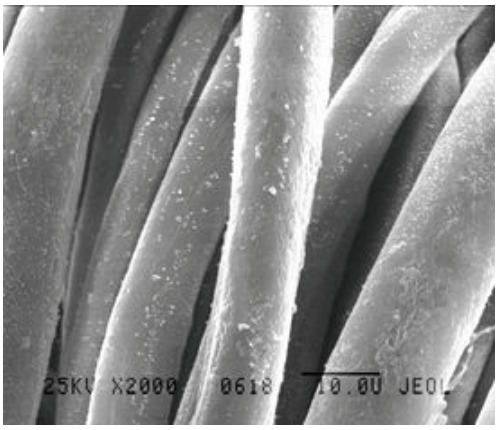
Po modyfikacji tkaniny bawełnianej metodą wytrącania srebra, na powierzchni włókien pojawiają się równomiernie rozłożone punkty, widoczne na zdjęciach wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, świadczące o równomiernym rozłożeniu cząstek wytrąconego srebra (Rys 3b). Po modyfikacji tej tkaniny poprzez nanoszenie srebra za pomocą koloidalnego preparatu powierzchnia włókien jest nierównomiernie pokryta cząstkami srebra, które miejscami wykazują tendencję do tworzenia aglomeratów (Rys. 2 c).



a



b

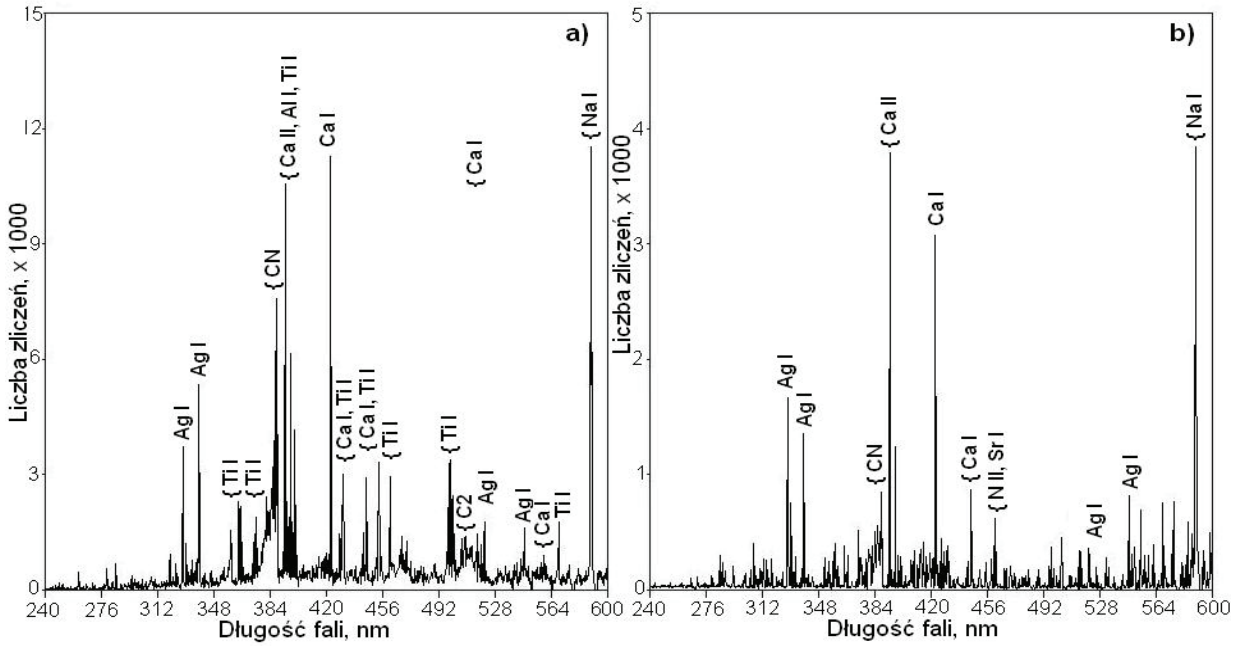


c

Rys.3. Mikrostruktura powierzchni włókna bawełnianego:

a - niemodyfikowanego,
b - modyfikowanego metodą wytrącania srebra,
c - modyfikowanego za pomocą preparatu zawierającego koloid srebra.

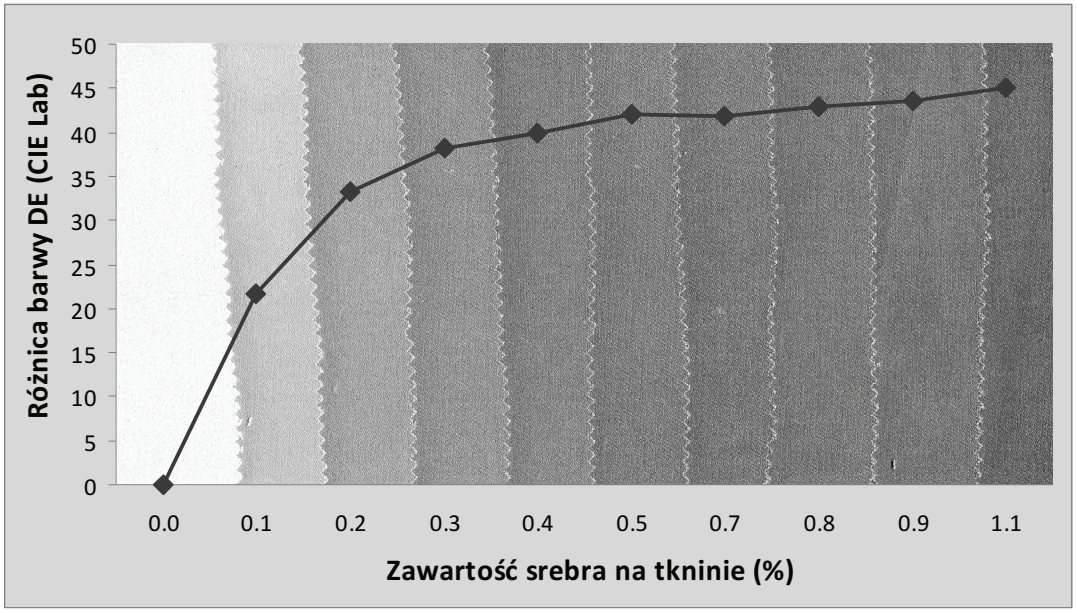
Dowód potwierdzający, że widoczne na powierzchni włókien cząstki są cząstkami srebra stanowią wyniki badań uzyskane za pomocą spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym - LIBS (*Laser induced breakdown spectroscopy*) [39].
W widmie LIBS (Rys. 4) można zaobserwować linie srebra atomowego: Ag I 328,068 nm, Ag I 338,289 nm, Ag I 520,907 nm, Ag I 546,550 nm.



Rys.4. Widma LIBS: a) tkaniny poliestrowo-bawełnianej(splot rządkowy, 278 g/m^2) i b) tkaniny z włókien celulozowych Tencel (splot rządkowy, 230 g/m^2) zawierających odpowiednio 0.53% wag. Ag i 0.543% wag. Ag.

5.3. Zaszarzenie

Pod wpływem modyfikacji metodą wytrącania srebra tkaniny zmieniają barwę w kierunku zaszarzenia charakterystycznego dla srebra. Zaszarzenie to jest tym większe im większa ilość srebra naniesiona jest na tkaninę (Rys. 5, Tabela 4).



Rys. 5. Zmiana barwy/zaszarzenie tkaniny poliestrowo-bawełnianej (splot rządkowy, 278 g/m^2) po modyfikacji metodą wytrącania srebra

Zmiany tej nie obserwuje się w przypadku tkanin modyfikowanych środkami niezawierającymi srebra (nr CAS 3380-34-5). W przypadku handlowego preparatu zawierającego koloid srebra (nr CAS 7440-22-4) zmiana ta jest niewielka (Tabela 4).

Tabela 4. Zmiana barwy tkanin po wykończeniu antybakteryjnym i antygrzybicznym

Wykończenie	Zmiana barwy DE dla tkanin…..			
	Bawełnianej – splot płócienny, 100 g/m^2	Bawełnianej – splot płócienny, 140 g/m^2	Bawełnianej - splot płócienny, 250 g/m^2	PES67/baw 33 – splot rządkowy 195 g/m^2
Bez wykończenia	**0,0**	**0,0**	**0,0**	**0,0**
0,1% wag. srebra	-	**26,2**	-	-
0,2% wag. srebra	-	**34,4**	-	-
0,3% wag. srebra	**32,5**	-	-	-
0,5% wag. srebra	-	**40,1**	-	-
0,6% wag. srebra	**39,3**	-	-	-
1% wag. srebra	-	**47,7**	-	-
1,3% wag. srebra	**39,2**	-	-	-
2,8% wag. srebra	-	-	**40,6**	**38,3**
1% wag. preparatu zawierającego triclosan (nr CAS 3380-34-5)	**0,27**	-	-	-
1% wag. preparatu zawierającego koloid nano srebra (nr CAS 7440-22-4)	-	-	**1,1**	**0,9**

6. Podsumowanie

Każda z przedstawionych metod wprowadzania srebra do wyrobu posiada zalety i wady.

Metoda metalizowania tkaniny srebrem poprzez napylanie katodowe pozwala otrzymać na jej powierzchni cienką warstwę srebra o grubości 1,5 - 15 mm. Jest to metoda nowatorska i badania prowadzone były dotychczas w skali laboratoryjnej.

Metoda polegająca na wprowadzaniu preparatów zawierających koloid srebra jest najbardziej rozpowszechnioną w przemyśle metodą. Stosunkowo niewielka ilość naniesionego preparatu (według zaleceń producenta około 0,2 do 0,5% wag.) wystarcza do uzyskania efektu przeciwdrobnoustrojowego. Modyfikacja wyrobów włókienni-

czych tego rodzaju preparatami nie wpływa w sposób widoczny na zmianę barwy. Niedogodnością tej metody jest konieczność rygorystycznego przestrzegania warunków procesu w celu uzyskania równomiernego efektu modyfikacji.

Metoda wytrącania metalicznego srebra w/na wyrobie włókienniczym jest metodą nową, nieznaną dotychczas w przemyśle. Jest to metoda prosta w aplikacji, możliwa do zastosowania z wykorzystaniem istniejącego w zakładach włókienniczych parku maszynowego. Stosując tę metodę można uzyskać dobry i równomierny efekt modyfikacji. Wadą tej metody jest wystąpienie charakterystycznego zabarwienia tj. zaszarzenia modyfikowanych tkanin. Ta pozorna wada staje się zaletą w przypadku pewnych asortymentów, gdzie stosowane są tkaniny o barwach achromatycznych, np. elementy tekstylne w obuwiu. Stosując modyfikację wyrobów włókienniczych metodą wytrącania srebra można ograniczyć lub wyeliminować proces barwienia.

Literatura

1. Przyjemska L.: Właściwosci higieniczno- zdrowotne wyrobów skórzanych w świetle ustawy o bezpieczeństwie produktów – propozycje rozwiązań. Mat-Eco_Shoes. Kraków. 2006
2. Falkiewicz – Dulik M., Macura A.B., Pawlik B.: The propylaxis of foot nail mycosis in footwear users. Abstract Book the 16th Congres of the International Society for Human and Animl Mycology, 27-29 June 2006, P-0099
3. Falkiewicz –Dulik M.: Techniki skutecznej ochrony antymikrobowej materiałów obuwniczych. Mat-Eco_Shoes. Kraków. 2006
4. Masłowski E.: Nowe włókna przeciwbakteryjne. Włókno-Odzież- Skóra, nr 12,2001, s.13-17;
5. Salvio G. : Una nuova fibra con azione antibatterica: Terital Sanivear. Tessli per Impieghi Tecnici e Innovativi, nr 4, s. 14-19, 2000.
6. Wierzbowska T., Stachowiak-Nogacka M.,:Włókniny o właściwościach bakterio- i grzybobójczych z włókien modyfikowanych biocydowo. Przegląd Włókienniczy Nr 2, s. 11-14 (2000)
7. Mucha H., Hofer D., Assflg S., Swerev M.: Antimikrobielle Ausrustungen und Modifikationen. Melliand Textilberichte Nr 4, s.238-243 (2002)
8. Mc Curr J.W.: Les textiles antibactèrient progressent. L'Industrie Textiles Nr 1346, s. 80-82 (2002)
9. Stępnik A., Piestrzeniewicz J. : Środki przeciwbakteryjne w przemyśle włókienniczym. Przegląd WOS nr 9, s. 51 (2004)
10. Rai M., Yadav A,. Gade A,: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, Biotechnology Advances 27 (2009) 76-83
11. Liau S.Y., Read D.C., Pugh W.J., Furr J.R., Russel A.D.: Interaction of silver nitrate with rapidly identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions, Letter of Applied Microbiology 25 (1997) 279-283.
12. Bragg P.D., Rainnie D.J.: The effect of silver ions on the respiratory chain of Escherichia coli. Can. J. Microbiol., 20, 883,1974.
13. Carr H.S., Wlodkowski T.J., Rosenkranz H.S.: Silver – sulfadiazine: in vitro antibacterial activity. Antimicrob. Agents Chemother. 4, 585, 1973.
14. Crannell M.Y.: Silver in Medicine, Silver-Economics, Metallurgy and Use, ed. Butts, A. Krieger, Huntington, NY, 227, 1975.
15. Falcone A.E., Spandaro J.A.: Inhibitory effects of electrically activated silver material on cutaneous wound bacteria. Plast. Reconstruc. Surg. 77, 455, 1986.
16. Pifer J.W., Fridlander B.R., Kintz R.T., Stockdale D.K.: Absence of toxic effects in silver reclamation workers. Scand. J. Work Environ. Health, 15, 210, 1989.
17. Bucheńska J., Karaszewska A., Urbaniak–Domagała W.: Antybakteryjne i elektryczne właściwości włókien poliestrowych zawierających srebro. MedTex 2002, Łódź 7-8 października 2002.
18. Gonciarz-Wach M.: Srebro jako biocyd stosowany we włókiennictwie. Przegląd włókienniczy, Nr 8, s. 55-57, 2006.

19. Viková M., Penzová D., Marinková L.: Biostatic properties evaluation of textiles substrate modified by atmospheric plasma vapor deposition of silver. 4th Central Europen Conference , Liberec, Czech Republic, 7-9 September 2005
20. Hango Wang, Jinyan Wang, Jianhan Hung, Qufu Wei, Weiding Gao, Zhifen Zhu: Prepartion and characterization of silver nanocomposite textile. J. Coat. Technol. Res., 4 (1) 101-106, 2007
21. Bula K., Koprowska J., Janukiewic J.: Zastosowanie napylania katodowego do wytwarzania ultracienkich warstw metalicznych na wyrobach włókienniczych. 7th Sympozjum EL-TEX 2006 Electrostatic and electromagnetic fields- New materiale and Technologies, Łódź, 2006
22. Dubas S. T., Kumlangdudsana P., Potiyaraj P.: Layer-by-layer deposition of antymicrobial silver nanoparticles on textile fibers. Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 289 (2006) 105-104.
23. X. Chen, H.J. Schlueseren: Nanosilver: A nanoproduct in medical application. Toxicology Letters 176 (2008) 1-12
24. Chun-Yean Chen, Chen-Li Chiang: Preparation of cotton fibers with antibacterial silver nanoparticles. Materials Letter 62 (2008) 3607-3609
25. Petic A., Gavriliu S., Lungu M., Buruntea N., Panzaru C.: Colloidal silver solution with antimicrobial properties. Materials Science and Engineering B 152 (2008) 22-27
26. Mahendra Rai, Alka Yadav, Aniket Gade: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. Biotechnology Advances 27 (2009) 76-83
27. TC Kolor: Texfresh Silver. Specjalny środek zawierający jony srebra do trwałego wykończenia higienicznego textyliów ze wszystkich rodzajów włókien
28. nanotechnologie & nanocomposites. NANO. Sp. zo.o Tarnowskie Góry, 2006
29. BIOTER. Srebro koloidalne. Preparaty wspomagające leczenie chorób www.Bioter.pl/preparaty/srebro.htm
30. www.laboratorianatury/srebro.pl/
31. Rahman M.F., Wang J., Patterson T.A., Saini U.T., Robinson B.L.,Newport G.D., Murdok R.C., Schlage5r J.J., Hussain S.M.,Ali S.F.: Expression of genes releted to oxidative stress in the mouse rain after exposure to silver-25 nanoparticles. Toxicology Letters 187 (2009) 15-21
32. Bacciarelli A., Kołodziejczyk M., Rybicki E.: Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka. XXIV Seminarium Polskich Kolorystów: Zaawansowane Technologie Włókiennicze. Ostrowiec Świętokrzyski 17.09-20.09.2008
33. Blaser S.A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbűhler K.: Estimtion of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. Science of the Total Environment 390 (2008) 396-409
34. Potiyaray P., Kumlangdudsana P., Dubas S.T.: Synthesis of silver chloride nanocrystal on silk fibres, Materials Letters 61 (2007) 2464-2466
35. Rybicki E., Filipowska B., Walawska A., Kozicki M., Matyjas-Zgondek E.. Sposób nadawania płaskim wyrobom włókienniczym właściwości antybakteryjnych i antygrzybicznych za pomocą związków srebra. Zgłoszenie Patentowe. P 384484, 2008.
36. Filipowska B., Walawska A.: Antibacterial and antifungal finishing of textiles with the use of silver, 3th International Congress "Competitive Innovation, Research and Technology-Based Solution", 28-29.10.2009, Alcoy, Spain.
37. Filipowska B., Kudzin M.H: Wykorzystanie promieniowania UV w procesach wykończalniczych wyrobów włókienniczych, Prace Instytutu Elektrotechniki, Warszawa LV Zeszyt 234, 2008, s. 157-164
38. Jańczyk R., Kossowski Z., Lachowski J., Bem W.; Laboratoryjny Promiennik UV HF4. Dokumentacja Techniczno-Ruchowa. Centralny Ośrodek Badawczo Rozwojowy Maszyn Włókienniczych POLMA-TEX-CENARO, 2007.
39. Skrzeczanowski W., Filipowska B.: Wykorzystanie spektroskopii emisyjnej wzbudzonej laserem w badaniach powierzchni wyrobów włókienniczych zawierających srebro. XXII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna: Ekologiczne i energooszczędne budownictwo. *Ekomilitaris 2008*. Zakopane, 2-5 września 2008.

Emilia Śmiechowicz
Piotr Kulpiński
Politechnika Łódzka, Katedra Włókien Sztucznych

Włókna celulozowe typu Lyocell zawierające nanocząstki srebra

Abstract
One received and one performed a characterization of antibacterial cellulose fibers of Lyocell type, modified by silver nanoparticles. The fibres were received with the aid of N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO), as a direct solvent. One assumed that the content of silver in the polymer matrix of all fibers will reach a level of 500 ppm (0,05%). The silver nanoparticles were generated by means of "in-situ" method, in various ways and conditions, as a result of $AgNO_3$ reduction. Great attention has been paid to an estimation of the manners of silver nanoparticles generation, considering their size. Among the researches performed on the received fibers, there is research on size of the nanoparticles by means of Dynamic Light Scattering (DLS) method.
Otrzymano i wykonano charakterystykę antybakteryjnych włókien celulozowych typu Lyocell modyfikowanych nanocząstkami srebra. Włókna te otrzymano przy użyciu N-tlenku N-metylomorfoliny jako bezpośredniego rozpuszczalnika. Założono, że zawartość srebra w tworzywie wszystkich włókien będzie na poziomie 500ppm (0,05%). Nanocząstki srebra zostały wygenerowane innowacyjną metodą „in-situ" różnymi sposobami i w różnych warunkach jako wynik redukcji $AgNO_3$. Zwrócono szczególną uwagę na ocenę sposobów generowania nanocząstek srebra pod kątem ich wielkości. Wykonano badania wielkości nanocząstek srebra w otrzymanych włóknach przy użyciu metody dynamicznego rozpraszania światła.

1. Wprowadzenie

Technologia wytwarzania włókien celulozowych typu Lyocell w oparciu o bezpośredni rozpuszczalnik N-tlenek N-metylomorfoliny (NMMO) rozwijana jest prężnie od kilkunastu lat. Charakteryzuje się wieloma zaletami, jest elastyczna oraz pozwala na przeprowadzenie modyfikacji w każdym etapie procesu wytwarzania i dzięki temu umożliwia to otrzymanie włókien celulozowych o nowych właściwościach, wymaganych w XXI wieku. Jednocześnie technologia ta jest zwartym, ekonomicznym i ekologicznym procesem [1-3].

Dynamiczny rozwój technologii włókienniczych i nanotechnologii, jaki można zauważyć w ostatnich latach, otworzył nowe kierunki wytwarzania materiałów do zastosowań w wielu dziedzinach. Jedną z tych dziedzin jest medycyna, która bezustannie walczy z zakażeniami szpitalnymi, uznawanymi za jeden z poważniejszych światowych problemów epidemiologicznych i sanitarno-higienicznych [4].

Włókna celulozowe typu Lyocell otrzymane z udziałem nanocząstek srebra to włókna bioaktywne o szerokim spektrum działania, tzn. bakteriobójczym, grzybobójczym. Zastosowanie nanocząsteczkowego srebra metalicznego wygenerowanego w tworzywie włókien w ilości 500ppm zapewnia dobre działanie antybakteryjne włókien celulozowych Lyocell wobec bakterii *Escherichia coli i Staphylococcus aureus*, co potwierdziły wykonane wcześniej badania w Katedrze Włókien Sztucznych [5].

W celu uzyskania włókien zawierających srebro, nanocząstki srebra generowano metodą „in-situ" trzema sposobami w obecności odpowiednich składników stosowanych do sporządzenia płynu przędzalniczego. Metoda ta jest bardzo prosta, stosunkowo tania oraz efektywna, daje możliwość generowania cząstek srebra praktycznie

na każdym etapie procesu otrzymywania włókien. Zastosowanie innowacyjnej metody „in-situ" pozwala zastąpić dostępne na rynku, kosztowne, wodne dyspersje srebra stosunkowo tanim prekursorem. Stosowanie gotowego produktu w postaci wodnej dyspersji nastręcza wiele trudności podczas otrzymywania włókien Lyocell przede wszystkim ze względu na konieczność odprowadzania z układu celuloza-NMMO dużych ilości wody wprowadzanej razem z modyfikatorem. Zastosowanie metody „in-situ" gwarantuje uzyskanie efektu dobrze rozprowadzonych nanocząstek w matrycy polimerowej [6].

2. Metodyka badań

Surowcami i materiałami służącymi do przygotowania roztworów przędzalniczych z udziałem nanocząstek srebra były: masa celulozowa świerkowa, rozpuszczalnik – 50% wodny roztwór N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO), stabilizator termiczny – ester propylowy kwasu gallusowego (Tenox PG) oraz substancja do generowania nanocząstek srebra – azotan srebra ($AgNO_3$).

W celu otrzymania roztworów przędzalniczych o 8% stężeniu celulozy i zawierających nanocząstki srebra wykorzystano różne sposoby ich generowania. Sporządzono naważkę $AgNO_3$ i rozpuszczono ją w takiej ilości wody destylowanej, by otrzymać roztwór o stężeniu 0,01mol/dm^3. Roztwór stosowano do generowania nanoczastek srebra w tworzywie włókna dodając go w ilości zapewniającej uzyskanie stężenia srebra we włóknach na poziomie 0,05% (500ppm). Decydujące znaczenie o wytworzeniu nanocząstek srebra o ściśle określonych parametrach (kształt, rozmiar ziarna, rozproszenie w matrycy polimerowej) wywierał wpływ różnorodnych czynników zastosowanych podczas generowania nanosrebra. Czynnikami wykorzystanymi podczas generowania nanosrebra były: światło słoneczne, różny czas inkubacji składników płynu przędzalniczego, zastosowanie różnorodnych składników przeznaczonych do inkubacji z wybraną solą srebra (obecność celulozy lub Tenox'u). Generowanie nanocząstek srebra odbywało się trzema sposobami:

- **I SPOSÓB** – polega na inkubacji pulpy celulozowej z $AgNO_3$ w różnych warunkach, tj. w świetle słonecznym i w ciemni w czasie 24h oraz 120h.
- **II SPOSÓB** – polega na inkubacji roztworu $AgNO_3$, Tenox'u i H_2O w świetle słonecznym w czasie 24h
- **III SPOSÓB** – polega na stopniowym wkraplaniu $AgNO_3$ bezpośrednio do gniotownika, w którym znajdowała się celuloza, zalana wcześniej wodą destylowaną oraz odpowiednia ilość Tenox'u.

Włókna formowano metodą sucho-mokrą wykorzystując do tego celu przędzarkę laboratoryjną. Roztwór przędzalniczy wytłaczano przez dyszę przędzalniczą (18 otworów). Strumyki roztworu przędzalniczego po wyjściu z dyszy przechodziły przez przestrzeń powietrzną, a następnie zestalane były w wodnej kąpieli o temp. 20°C. Otrzymane włókna płukano i suszono.

Oznaczenie wielkości nanocząstek srebra metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS)

Metoda dynamicznego rozpraszania światła, czasami odnoszona do spektroskopii korelacji fotonów (PCS) lub quasi-elastycznego rozpraszania światła (QELS), jest nieinwazyjną, wypróbowaną techniką mierzenia wielkości cząsteczek i cząstek. Metoda ta pozwala badać cząstki o rozmiarach poniżej 1nm.

Cząstki, emulsje i cząsteczki w zawiesinie podlegają ruchom Browna. Są to ruchy wywołane zderzaniem się z cząsteczkami rozpuszczalnika, które same poruszają się wskutek własnej energii cieplnej. Gdy cząstki lub cząsteczki są oświetlone laserem intensywność rozproszonego światła waha się w tempie zależnym od wielkości cząstek, ponieważ mniejsze cząstki wcześniej zderzają się z cząsteczkami rozpuszczalnika i poruszają się gwałtowniej. Z analizy tych wahań intensywności wynika szybkość ruchów Browna i co za tym idzie wielkość cząstki (promień r_k) wyznaczona w oparciu o zależność Stokes'a-Einsteina [7]:

$$\mathbf{r_k} = \frac{kT}{6\Pi\eta D}$$

gdzie: **k**- stała Boltzmanna, **T**- temperatura [K], **η**- lepkość wiskozymetryczna, **D**- współczynnik dyfuzji.

Oznaczenie wielkości cząstek oraz ich rozkładu średnicy i objętości przeprowadzono metodą dynamicznego rozpraszania światła na urządzeniu PSS NICOMP 380 (Santa Barbara, Kalifornia).

Badaniom poddano włókna, w których nanocząstki srebra wygenerowano sposobem I, II i III. W celu obniżenia średniego stopnia polimeryzacji celulozy w otrzymanych włóknach i otrzymania odpowiedniej lepkości badanego roztworu włókna poddano obróbce wstępnej, która polegała na naświetlaniu promieniowaniem UV o dawce 50J/cm^2. Włókna te następnie rozpuszczono w kompleksowym winianie sodowo-żelazowym ($EWNN_{modyf}$) i wytrząsano w czasie 1h na wytrząsarce laboratoryjnej. Analiza cząstek obejmowała wyznaczenie rozmiaru cząstek, ich rozkładu średnicy i objętości, ich udziału objętościowego i liczbowego oraz intensywność rozpraszania światła.

3. Wyniki i dyskusja

Analiza DLS

Badania wielkości cząstek oraz ich rozkład średnicy i objętości w roztworach badanych włókien w $EWNN_{modyf}$ przeprowadzono metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) zgodnie z zamieszczonym wyżej opisem.

Tabela 1. Analiza cząstek w rozpuszczonym włóknie otrzymanym bez modyfikatora oraz w roztworach włókien, przy otrzymywaniu których nanocząstki srebra generowane były I sposobem.

Nr próby/warunki inkubacji	Nr frakcji	Udział objętościowy		Udział liczbowy		Intensywność dynamicznego rozpraszania światła	
		Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)
1	1	3,8	100	3,7	100	4,3	100
2/24h w świetle	1	3,3	92,8	3,3	98,2	3,6	3,1
	2	13,5	7,1	13,1	1,8	15,5	18,3
	3	101,7	0,1	98,5	0,0	115,4	78,6
3/120h w świetle	1	2,9	99,6	2,8	100	3,1	3,0
	2	27,7	0,3	26,3	0,0	30,6	11,9
	3	196,4	0,0	189,9	0,0	216,5	85,1
4/24h w ciemni	1	3,9	92,0	4,0	81,4	4,3	2,8
	2	10,4	8,0	10,6	18,0	12,0	14,0
	3	54,3	0,0	60,0	0,6	66,5	83,2

Przeprowadzono również badania wielkości cząstek, generowanych II sposobem, w rozpuszczonym włóknie. W tabeli 2 zamieszczono wyniki pomiaru.

Tabela 2. Analiza cząstek w rozpuszczonym włóknie otrzymanym bez modyfikatora oraz w rozpuszczonym włóknie, przy otrzymywaniu których nanocząstki srebra generowane były II sposobem.

Nr próby/warunki inkubacji	Nr frakcji	Udział objętościowy		Udział liczbowy		Intensywność dynamicznego rozpraszania światła	
		Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)
1	1	3,8	100	3,7	100	4,3	100
5/24h w świetle	1	2,9	99,9	3,0	99,5	3,2	4,1
	2	20,2	0,1	21,5	0,5	24,6	10,0
	3	219,5	0,0	227,6	0,0	238,9	85,9

W tabeli 3 pokazano wyniki pomiaru wielkości cząstek, generowanych III sposobem, w rozpuszczonym włóknie.

Tabela 3. Analiza cząstek w rozpuszczonym włóknie otrzymanym bez modyfikatora oraz w rozpuszczonym włóknie, przy otrzymywaniu których nanocząstki srebra generowane były III sposobem.

Nr próby/warunki inkubacji	Nr frakcji	Udział objętościowy		Udział liczbowy		Intensywność dynamicznego rozpraszania światła	
		Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)	Średnica (nm)	Udział procentowy (%)
1	1	3,8	100	3,7	100	4,3	100
6/w gniotowniku	1	2,5	99,9	2,5	99,3	2,3	3,5
	2	20,3	0,1	21,0	0,7	177,0	96,5
	3	158,1	0,0	164,0	0,0	-	-

Zgodnie z założeniami teorii dynamicznego rozpraszania światła wyniki powyżej pokazanych badań zostały podzielone na trzy grupy w zależności od rozmiaru cząstek w badanym roztworze. Parametrem, według którego dokonano podziału była intensywność dynamicznego rozpraszania światła. Na podstawie poniżej przedstawionego rozumowania, przyjęto, że frakcja 1 jest frakcją celulozy, frakcja 2 jest frakcją nanocząstek srebra rozproszonych w roztworze, natomiast frakcja 3 jest frakcją agregatów nanocząstek srebra (tabela 1-3).

Analizując wyniki uzyskane dla poszczególnych frakcji dla rozpuszczonych włókien z wygenerowanymi cząstkami srebra (tabele 1-3) i porównując je z wynikami uzyskanymi dla frakcji 1 rozpuszczonych włókien otrzymanych bez modyfikatora, można zauważyć, że frakcja 1 występuje we wszystkich roztworach i ma bardzo zbliżone wartości do frakcji 1 obecnej dla rozpuszczonego włókna standardowego bez nanocząstek srebra. Założono więc, że frakcja 1 jest frakcją makrocząsteczek celulozy, które w wodnych roztworach kompleksów metalicznych przyjmują postać kłębków [8]. W badaniach stosowano kompleksowy roztwór winianu sodowo-żelazowego, stąd przyjęte założenie jest słuszne. Biorąc pod uwagę intensywność rozpraszania światła na skłębionych makrocząsteczkach celulozy (frakcja 1) dla każdego z rozpuszczonych włókien, w których obecne były nanocząstki srebra, można zauważyć, że mieści się ona w przedziale ok.3-4%. Intensywność rozpraszanego światła zależy przede wszystkim z rodzaju substancji, na której zachodzi ten proces. Z uwagi na niską wartość rozpraszanego światła można założyć, że nie jest to cząstka metaliczna. Wnioski te potwierdzają przypuszczenia, iż możemy mieć do czynienia z substancją niemetaliczną, jaką są kłębki celulozy oznaczone jako frakcja 1. Analizując wielkości wygenerowanych nanocząstek srebra wzięto pod uwagę frakcje 2 i 3. Intensywność rozpraszania na tych frakcjach jest znacznie większa niż w przypadku frakcji 1. Mniejsze cząstki (oznaczone frakcjami 2), tj. nanocząstki srebra w roztworach włókien, rozpraszają światło w większym stopniu, aniżeli kłębki celulozy. Z kolei większe cząstki (oznaczone frakcjami 3), tj. cząstki, które uległy aglomeryzacji, rozpraszają światło w największym stopniu. Udział objętościowy kłębków celulozy (średnice w przedziale 2,5-4nm) oznaczonych jako frakcja 1 jest największy w każdym roztworze badanych włókien i wynosi ok. 90-100%. Podobną zależność uzyskano dla udziałów liczbowych omawianej frakcji, co oznacza, że kłębki celulozy są substancją dominującą udziałowo.

Pokazane w tabelach 1-3 wyniki dla frakcji nr 3 przyjmowały często wartości zerowe, co jednak nie oznacza, że w badanych roztworach nie występują nanocząstki

srebra. W rzeczywistości udziały nanocząstek wynoszą poniżej 0,1%, a aparat wynik ten traktuje jako wartości zerowe. Fakt ten spowodowany jest niewystarczającą rozdzielczością aparatu NICOMP. Przyczyną uzyskania takich wyników może być również bardzo niskie stężenie modyfikatora w badanych włóknach.

Analizując wyniki badań zamieszczonych w tabeli 1-3, a wykonanych dla włókien, gdzie nanocząstki srebra generowano I, II i III sposobem, można stwierdzić, że wielkość wygenerowanych cząstek zależy od zastosowanych warunków inkubacji.

Badania metodą dynamicznego rozpraszania pokazały, że spośród wszystkich omawianych sposobów generowania nanocząstek srebra najlepszą metodą, tzn. pozwalającą otrzymać największą ilość nanocząstek srebra o najmniejszej średnicy (12nm) i najmniejszych aglomeratach (66,5nm), jest inkubacja pulpy celulozowej z $AgNO_3$ w ciemni w czasie 24h. Wszystkie sposoby, w których generowano nanocząstki srebra z udziałem światła doprowadziły do powstania większych nanocząstek i większych ich aglomeratów, co sugerowałoby, że światło jest czynnikiem zwiększającym, i tak już dużą, tendencję nanocząstek srebra do tworzenia większych skupisk. Natomiast, zastosowanie III sposobu generowania nanocząstek srebra polegającego na bezpośrednim wkraplaniu $AgNO_3$ do gniotownika prowadziło do wygenerowania nanoczastek rozproszonych w matrycy polimerowej o dużych średnicach zarówno dla nanocząstek rozproszonych w tworzywie włókna, jak i ich aglomeratów (średnice porównywalne do średnic nanocząstek generowanych w świetle w czasie 120h oraz do średnic nanocząstek generowanych II sposobem).

4. Podsumowanie

Otrzymano włókna celulozowe z udziałem nanocząstek srebra, które generowano trzema różnymi sposobami. Okazało się, iż sposób generowania nanocząstek srebra ma wpływ na wielkość wytwarzanych nanocząstek i ich aglomeratów. Poprzez zastosowanie metody Dynamicznego Rozpraszania Światła wytypowano najlepszy z zastosowanych sposobów generowania nanocząstek srebra, jakim okazał się I sposób inkubacji pulpy celulozowej z $AgNO_3$ w ciemni w czasie 24h. Zastosowanie tego typu inkubacji pozwoliło otrzymać największą ilość nanocząstek srebra o najmniejszych średnicach i najmniejszych aglomeratach. Na podstawie dotychczasowych badań stwierdzono, że światło jest czynnikiem sprzyjającym tworzeniu większych nanocząstek i większych ich skupisk.

Literatura

[1] Łaszkiewicz B., Czarnecki P., Kulpiński P., Niekraszewicz B., Rubacha M.: Trzy generacje włókien celulozowych typu Lyocell, Przemysł Chemiczny, 2006, 85/8-9, s. 942-945.
[2] http://www.fashionet.pl, 2007.
[3] http://edupress.pl/pdf/10825.pdf.
[4] Polipowski M., Spólnicki K.: Efekty społeczne i ekonomiczne zastosowania włókienniczych wyrobów antybakteryjnych, Przegląd Włókienniczy 2002, 5, s. 8-9.
[5] Kulpiński P., e-Polymers, Nr 68, http://www.e-polymers.org, ISSN 1618-7229.
[6] Kulpiński P.: „Nowe generacje włókien celulozowych", Zeszyty Naukowe nr 944, Łódź 2007.
[7] Joshi M., Bhattacharyya A., Wazed Ali S.: Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles, Indian J. of Fibre & Text. Res., 2008, vol. 33, 304-317.
[8] Saalwächter K., Burchard W., Klüfers P., Kettenbach G., Mayer P., Klemm D., Dugarmaa S.: Cellulose Solutions in Water Containing Metal Complexes Macromolecules, 2000, 33, 4094-4107.

Romualda Koźmińska [*]
Izabela Oleksiewicz [*]
Włodzimierz Dominikowski [**]
Andrzej Mościcki [***]
[*] *Instytut Włókiennictwa, Zakład Naukowy Technologii Dziewiarskich i Odzieżownictwa*
[**] *Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów*
[***] *Przedsiębiorstwo Amepox w Łodzi*

Możliwości nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych w obróbce wykończalniczej poprzez zastosowanie nanocząstek srebra

Badania polegały na opracowaniu kompozytu koloidalnego nanocząstek srebra, który zastosowany w procesie wykończalniczym nadaje materiałom włókienniczym właściwości antybakteryjne odporne na pranie użytkowe. Badano trwałość kompozytu wykorzystując technologię wizualizacji nanocząstek w roztworze. Wyniki badań wskazują, że nie występuje agregacja nanocząstek srebra i badany preparat zachowuje cechy biobójcze w czasie. Przedstawiono rezultaty badań mikrobiologicznych dzianin, które poddano wykończeniu wytworzonym kompozytem.

Abstract
Examinations consisted in studying of the colloidal composite of nanoparticles of silver, which applied in the finishing process could give textile materials the antibacterial properties of textile materials being retardant to the functional washings. Using technology of visualization of nanoparticles moving the durability of composite was tested. The tests results show that there is not any aggregation of silver particles and tested composite is stable. The results of microbiological tests of knitted fabrics which were subjected to the finishing process with the using of solutions of colloidal mixture containing the nanosilver were presented.

1. Wprowadzenie

Coraz częściej w mediach spotykamy się z reklamą wyrobów o niezwykłych właściwościach bakteriobójczych. Klienci są zachęcani do kupowania produktów zawierających srebro, a więc szczoteczek do zębów, kosmetyków, środków czystości, urządzeń toaletowych czy artykułów gospodarstwa domowego.

Srebro, jako mikroelement, odgrywa bardzo ważną rolę w funkcjonowaniu ludzkiego organizmu. Niedobór srebra w organizmie człowieka obniża odporność na bakterie, toksyny, wirusy, grzyby itp. Z danych literaturowych wynika jednak, że zbyt duża ilość srebra, przewyższająca zapotrzebowanie organizmu, może powodować wiele poważnych chorób [1,2].

Oddziaływanie srebra na organizm człowieka zależy od postaci i formy, w jakiej jest ono stosowane. Rozpuszczalne w wodzie związki srebra, zwłaszcza azotan (V), zwany lapisem oraz mleczan stosowano od dawna jako silne i skuteczne środki dezynfekcyjne. Jeszcze w pierwszej połowie XX wieku chirurdzy dezynfekowali rany pooperacyjne preparatami zawierającymi jony srebra, a w latach osiemdziesiątych, do czasu stwierdzenia przypadków obumierania tkanki nabłonkowej, oczy noworodków przemywano wodnym roztworem azotanu (V) srebra.

W organizmie, a także na powierzchni ciała, jonowe związki srebra reagują z substancjami znajdującymi się w płynach fizjologicznych człowieka. W wyniku tych procesów srebro ulegając redukcji do form nierozpuszczalnych traci właściwości od-

każające. Mimo to związki srebra były uważane za jeden z najskuteczniejszych produktów do leczenia różnych schorzeń.
Doniesienia literaturowe wskazują, że rozpuszczalne związki srebra są bardziej toksyczne niż w przypadku, gdy srebro występuje w formie metalicznej lub w związkach nierozpuszczalnych. Aktywność biologiczna srebra wynika z jego oddziaływania powierzchniowego, toteż jeszcze niedawno dla zwiększenia aktywności stosowano je w postaci płatków lub drobno zmielonej mączki aplikowanej doustnie jako lekarstwo na wiele chorób lub miejscowo w leczeniu oparzeń i zakażeń grzybiczych [1,3,4].
Jednak rozwój medycyny i nowoczesnych metod leczenia za pomocą antybiotyków spowodowały, że o srebrze prawie zapomniano. Pomimo, iż antybiotyki działają jedynie na bakterie, a nie na wirusy i grzyby tak jak ma się to w przypadku srebra. Dopiero nanotechnologia, pozwoliła docenić niezwykłe właściwości nanocząsteczek srebra. Jedną z cenniejszych cech nanokolidalnego srebra jest oddziaływanie biobójcze na zmutowane i uodpornione na antybiotyki bakterie [5].
Refleksje nad cennymi właściwościami bakteriobójczymi srebra wzbudzają opublikowane przed kilku tygodniami w Figaro Syndication informacje, że wykryte w 2003 roku zmutowane bakterie występujące w Indiach, Pakistanie i Bangladeszu – oporne na prawie wszystkie antybiotyki – wywołują masowe infekcje jelitowe w Indiach. Grupa badaczy z Uniwersytetu w Cardiff (Wielka Brytania) wzywa do wzmożenia międzynarodowej czujności, bowiem bakterie te już rozpowszechniły się poza subkontynent indyjski. Na całym świecie zanotowano wiele przypadków zakażeń m.in. w Wielkiej Brytanii i Francji. Ta informacja uzasadnia celowość prac zmierzających do rozwoju nanotechnologii.

2. Zastosowanie nanotechnologii do nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych

Dynamiczny postęp w nowych dziedzinach, także w nanotechnologii, stworzył możliwości związane z otrzymaniem nanocząstek srebra o ultradrobnych wymiarach, a tym samym o bardzo dużej objętości właściwej i powierzchni czynnej. Jeden gram nanocząstek srebra posiada powierzchnię czynną od kilkudziesięciu do kilkuset metrów kwadratowych, co skutkuje wysoką aktywnością biobójczą. Nanotechnologia jest definiowana jako sposób otrzymywania i zastosowania struktur, w których co najmniej jeden wymiar znajduje się w przedziale od 1 do 100 nm. Osobliwe właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne są spowodowane nanorozmiarami tych struktur. Podstawowym celem rozwoju nanotechnologii jest opracowanie skutecznej metodytworzenia nanoproduktów i sposobu ich wykorzystania**.**
Obecnie wielu badaczy opracowuje metody wytwarzania nanocząstek metali – złota, miedzi, platynowców - a zwłaszcza nanocząstek srebra i zajmuje się możliwościami racjonalnego wykorzystania ich silnych właściwości antybakteryjnych oraz grzybobójczych [3]. Predestynowane do nadawania materiałom włókienniczym właściwości bioaktywnych są tekstylia do zastosowań specjalnych, czyli tam, gdzie występują skupiska mikroorganizmów chorobotwórczych np. w szpitalach bądź w wojsku w warunkach bojowych i w klimacie gorącym [6].
Szpitalne infekcje stwarzają zagrożenie dla pacjentów i są obecnie jednym z poważnych problemów epidemiologicznych i sanitarnych, a także społecznych i ekonomicznych. Problem zwalczania infekcji szpitalnych otwiera nowe kierunki zastosowań nanocząstek srebra w celu nadania wyrobom włókienniczym trwałych cech antybakteryjnych tj. właściwości bakteriobójczych lub bakteriostatycznych stosownie do przeznaczenia wyrobów.
Właściwości antybakteryjne powinny posiadać wyroby mające bezpośredni kontakt z uszkodzonymi tkankami człowieka w czasie niezbędnym dla przebiegu leczenia

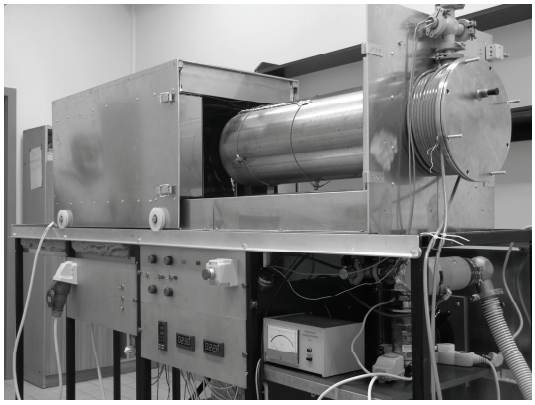
np. opatrunki na rany, nici chirurgiczne do niektórych zastosowań. Znaczącym źródłem szerzenia się zakażeń jest wyposażenie łóżek, a więc pościel, poduszki, kołdry, koce, pokrycia materacy oraz bielizna szpitalna i odzież dla personelu medycznego. Wymienione artykuły powinny być produkowane z materiałów, którym nadano trwałe cechy przeciwbakteryjne [7,8].
Nadawanie właściwości antybakteryjnych wyrobom włókienniczym jest przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowych, czego wyrazem jest podejmowanie prac badawczych w tym zakresie.
Cel ten jest osiągany głównie poprzez:

- wprowadzanie do masy przędnej nanocząstek srebra na etapie formowania włókna;
- obróbkę materiałów włókienniczych;
  - metodą rozpylania srebra w plazmie niskotemperaturowej i nanoszenie na powierzchnię wyrobu włókienniczego warstewki metalu o grubości kilku nanometrów [9],
  - metodą napawania lub natryskiwania cieczą, która jest kompozytem nanocząstek srebra, środków wiążących i emulgujących.

Nanocząstki srebra, używane w wymienionych metodach, są otrzymywane odmiennymi metodami – chemicznymi, fizycznymi, elektrochemicznymi – różnią się podstawowymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, a tym samym bioaktywnością i oddziaływaniem na organizm ludzki. Należy więc mieć na względzie, że niektóre formy nanocząstek mogą się kumulować w organach, co zagraża zdrowiu człowieka [1]. Zagadnienia te są obecnie w trakcie badań. Wydaje się więc, że zastosowanie nanocząstek srebra o właściwościach biobójczych w produkcji odzieży powszechnego użytku na tym etapie badań nie jest działaniem racjonalnym.
Cenną właściwością nanocząstek srebra jest możliwość trwałego związania z materiałami włókienniczymi. Dzięki temu w procesach konserwacji tekstyliów (o czym świadczy odporność na wielokrotne pranie) nanocząstki srebra nie oddzielają się od materiałów i tym samym nie stanowią zagrożenia dla ekosystemów wodnych.

3. Zastosowanie koloidalnego roztworu nanosrebra do nadawania tekstyliom cech antybakteryjnych

Nanosrebro jest wytwarzane w firmie Amepox metodą termiczną rozkładu związków srebra w atmosferze beztlenowej i następnie wytwarzania z niego koloidalnego roztworu w benzenolach, który stanowi produkt wyjściowy do rozlicznych zastosowań. Dla produktu tego przyjęto nazwę Nanosilver - BI 1000. Na ilustracji 1. przedstawiono widok jednej z komór reakcyjnych przeznaczonej do procesu produkcyjnego nanosrebra metalicznego.

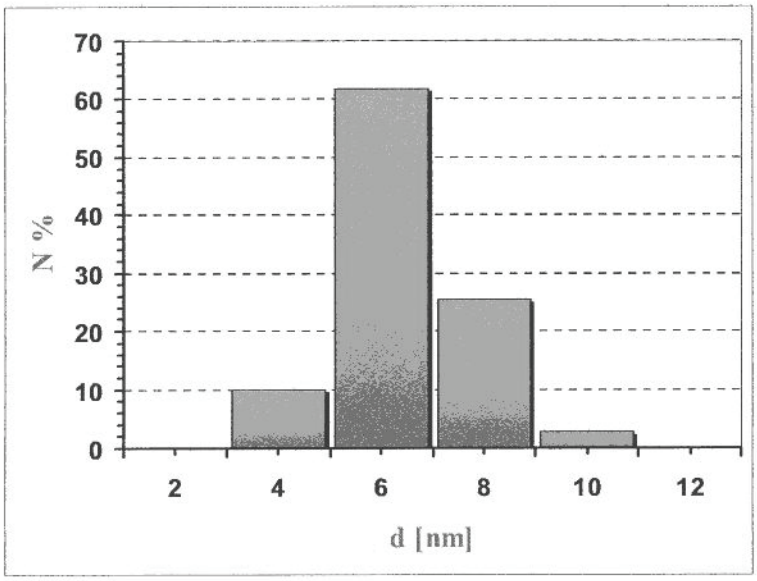


Ilustracja 1. Komora reakcyjna do wytwarzania nanocząstek srebra metodą termicznego rozkładu

Proces produkcyjny jest prowadzony przy pełnej kontroli wszystkich parametrów, a otrzymany wyrób ma postać nieregularnych cząstek w otoczce z parafin (Ilustracja 2.).

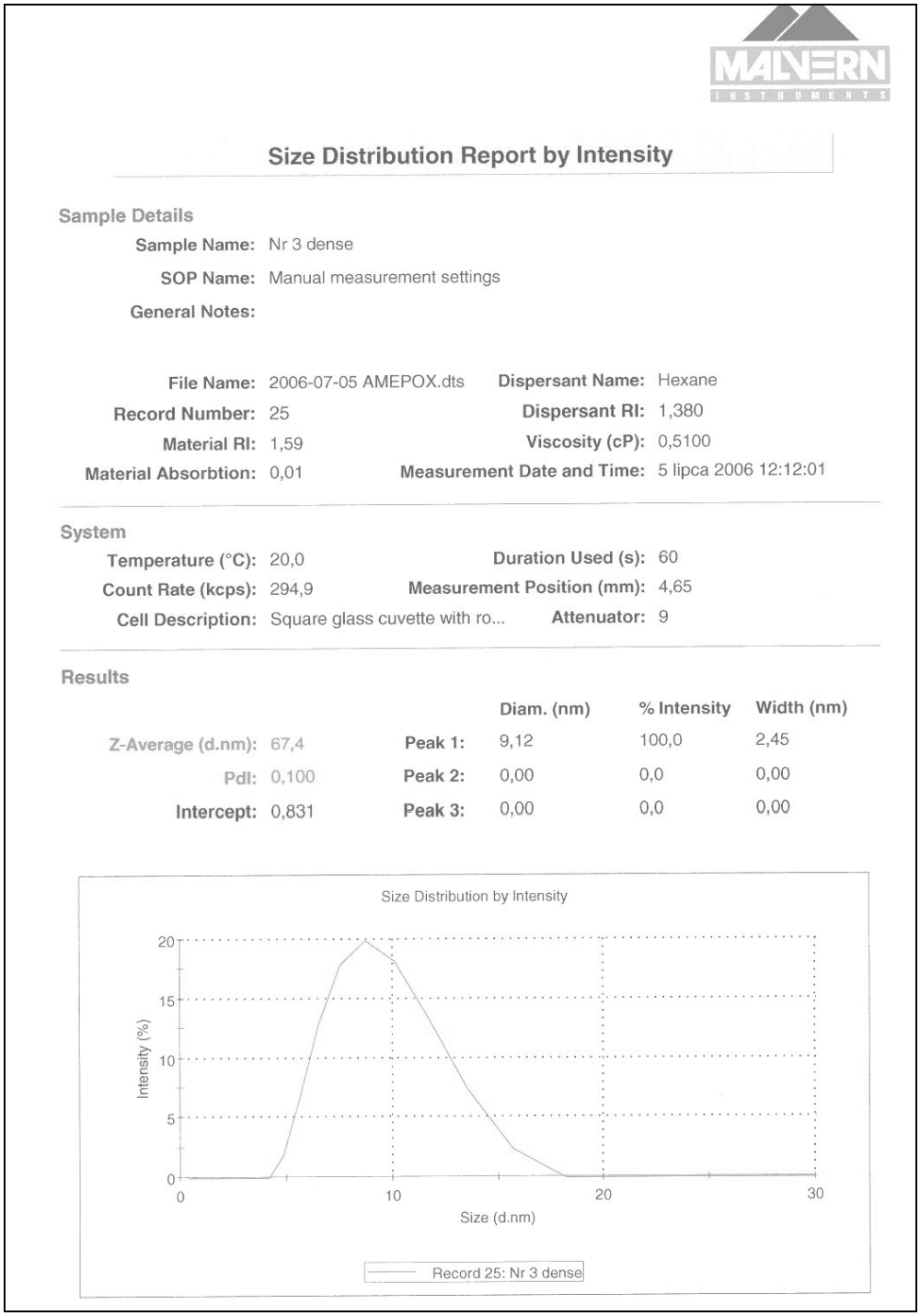
Ilustracja 2. Nanocząstki srebra w otoczce parafinowej

Na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Łódzkiego przeprowadzono analizę rozkładu wielkości nanocząstek srebra przy zastosowaniu tunelowego mikroskopu skaningowego (*Scanning Tunneling Microscope*). Metoda ta, z uwagi na jej czułość i zdolność rozdzielczą, pozwala na określenie rozkładu wymiarów nanocząstek (Ilustracja 3.).



Ilustracja 3. Histogram rozkładu wymiarów nanocząstek srebra

Badania te zostały potwierdzone testami z zastosowaniem urządzenia laserowego typu Malvern (Ilustracja 4.). Pomiaru dokonano w PAN oraz potwierdzono w Oxford University.



Size Distribution Report by Intensity

Sample Details

Sample Name:	Nr 3 dense		
SOP Name:	Manual measurement settings		
General Notes:			
File Name:	2006-07-05 AMEPOX.dts	**Dispersant Name:**	Hexane
Record Number:	25	**Dispersant RI:**	1,380
Material RI:	1,59	**Viscosity (cP):**	0,5100
Material Absorbtion:	0,01	**Measurement Date and Time:**	5 lipca 2006 12:12:01

System

Temperature (°C):	20,0	**Duration Used (s):**	60
Count Rate (kcps):	294,9	**Measurement Position (mm):**	4,65
Cell Description:	Square glass cuvette with ro...	**Attenuator:**	9

Results

		Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm):	67,4	**Peak 1:**	9,12	100,0	2,45
PdI:	0,100	**Peak 2:**	0,00	0,0	0,00
Intercept:	0,831	**Peak 3:**	0,00	0,0	0,00

Ilustracja 4. Wyniki badań wymiarów nanocząstek srebra z zastosowaniem urządzenia laserowego typu Malvern

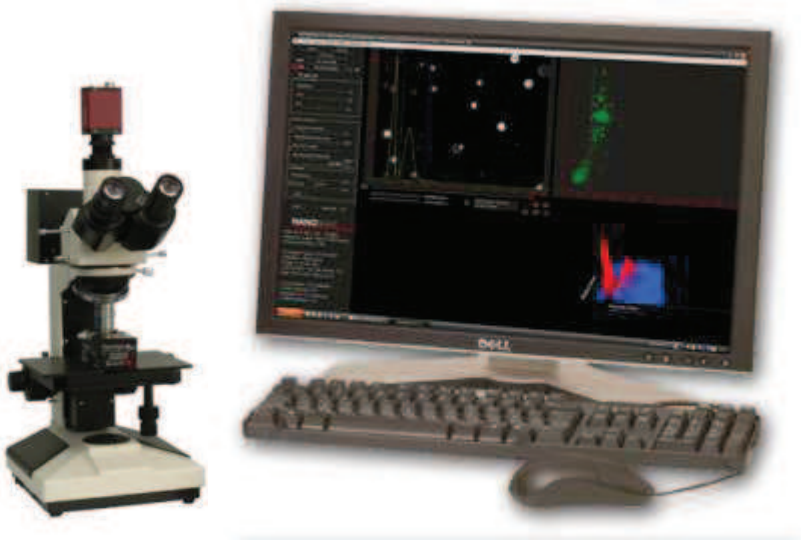
Nanosrebro o przedstawionych rozmiarach jest użyte do wykonania stabilnych w czasie koloidów, np. omawianego Nanosilver BI 1000. Niewielkie rozmiary cząstek srebra (porównywalne z rozmiarami molekuł roztworu) powodują, że ciecze takie charakteryzują się cechami zbliżonymi do roztworów właściwych [11].

Przy wyborze surowców włókienniczych do prób uwzględniono fakt, że poliester jako jeden z nielicznych polimerów biokompatybilnych jest używany do produkcji biomateriałów. Ponadto w szpitalu Shrines Hospital w Cincinnati (Ohio) badano aktywność bakterii na tekstyliach stosowanych najczęściej w szpitalnictwie. Do tego celu użyto tkaninę bawełnianą, bawełniane ręczniki frotte, tkaninę z mieszanki poliester/bawełna, tkaninę poliestrową oraz włókninę polietylenową. Na próbki tych materiałów naniesiono 22 szczepy różnych bakterii, wśród których znalazły się *Staphylococcus aureus* i bakterie z grupy *Enterococci*. Z przeprowadzonych badań wynikało, że najlepszym siedliskiem dla bakterii była tkanina poliestrowa. Na tym materiale znaczna liczba szczepów wykazała aktywność nawet do 3. miesięcy [10].
W badaniach wykorzystano dzianinę wykonaną na osnowarce raszlowej z przędzy 100% poliestrowej (167/32 tex).
Do napawania wytworzono kompozyt zawierający:
- środek wiążący (kopolimer akrylostyrolowy),
- zagęstnik (kopolimer akrylowy),
- emulgator (poliester modyfikowany kwasem tłuszczowym).

Opisany wcześniej produkt Nanosilver BI 1000 dodano do roztworu butyldiglikolu z wodą, tak aby końcowe stężenie nanosrebra w roztworze wyniosło 0.1%.
Otrzymany roztwór z nanosrebrem wprowadzano do sporządzonego kompozytu. Końcowe stężenie nanosrebra w kompozycie wynosiło 50 ppm. Kolejnym składnikiem kompozytu, dodawanym bezpośrednio przed napawaniem był komponent sieciujący (heksametoksymetylomelamina).
Dzianina poliestrowa została poddana wykończeniu w skali laboratoryjnej poprzez napawanie przygotowanym kompozytem zwierającym nanosrebro przy ustalonym odpowiednio stopniu odżęcia. Następnie dzianinę wysuszono w temperaturze 120°C i dogrzano w temperaturze 150°C w czasie 5 minut. W celu sprawdzenia odporności cech biostatycznych dzianina została prana w 40ºC – zgodnie z EN ISO 6330 (6A). Aktywność biologiczną określono metodą ilościową według normy JIS L 1902:2002.

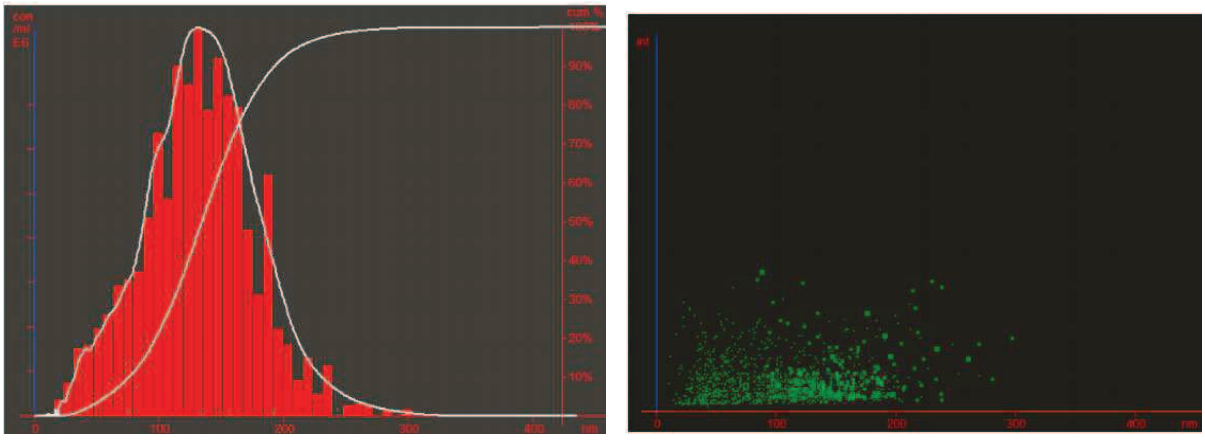
Próba	Liczba bakterii w czasie t_0	Liczba bakterii w czasie t_{24}	Aktywność bakteriostatyczna	Aktywność bakteriobójcza
kontrola	$1{,}8 \times 10^5$	$3{,}8 \times 10^6$	-	-
przed praniem	$3{,}8 \times 10^5$	0	6,87	5,25
po 50. praniach	$1{,}7 \times 10^5$	0	6,70	5,25

Uzyskane rezultaty badań, przeprowadzonych w zakresie laboratoryjnym, wskazują na to, że można uzyskać materiały dziewiarskie o właściwościach bakteriobójczych i bakteriostatycznych poprzez napawanie dzianiny poliestrowej kompozytem zawierającym nanocząstki srebra. Metoda ta gwarantuje wysoką odporność nadanych cech na procesy prania użytkowego (po 50. praniach).
W trakcie badań wykorzystano technologię wizualizacji i analizy nanocząstek w roztworze. Zastosowano urządzenie LM 10 firmy NanoSight Ltd, które wykorzystując technikę śledzenia ruchów Browna nanocząstek („Nanoparticle Tracking Analysis”), pozwala ocenić wizualnie zawartości próbki poddawanej analizie oraz określić ich rozmiar i agregację (Ilustracja 5.) [12].

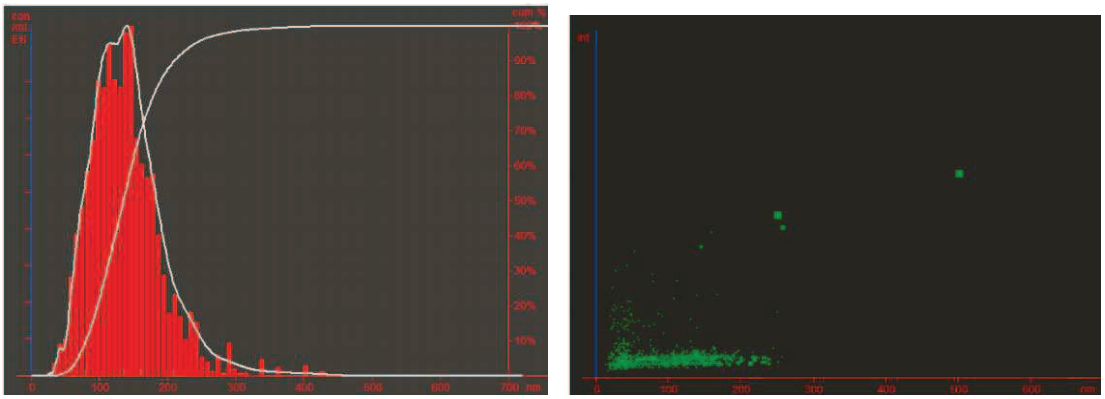


Ilustracja 5. Urządzenie LM 10 firmy NanoSight Ltd.

Dzięki wizualizacji roztworów srebra można ocenić stopień agregacji cząstek srebra, który zwiększając się powoduje zmniejszenie aktywnej powierzchni srebra. Informacje te są przydatne przy ustalaniu wstępnych założeń dla warunków wytwarzania roztworów nanosrebra.
Przebadano trwałość wykonanego kompozytu zawierającego nanosrebro, poprzez porównanie wielkości agregatów. Wyniki badań wskazują na wysoką trwałość kompozytu i brak agregacji cząstek srebra.
Badany kompozyt zawierał nanocząstki srebra w stężeniu 50 ppm. Kompozyt został zbadany bezpośrednio po sporządzeniu (I) oraz po upływie 6. miesięcy (II).

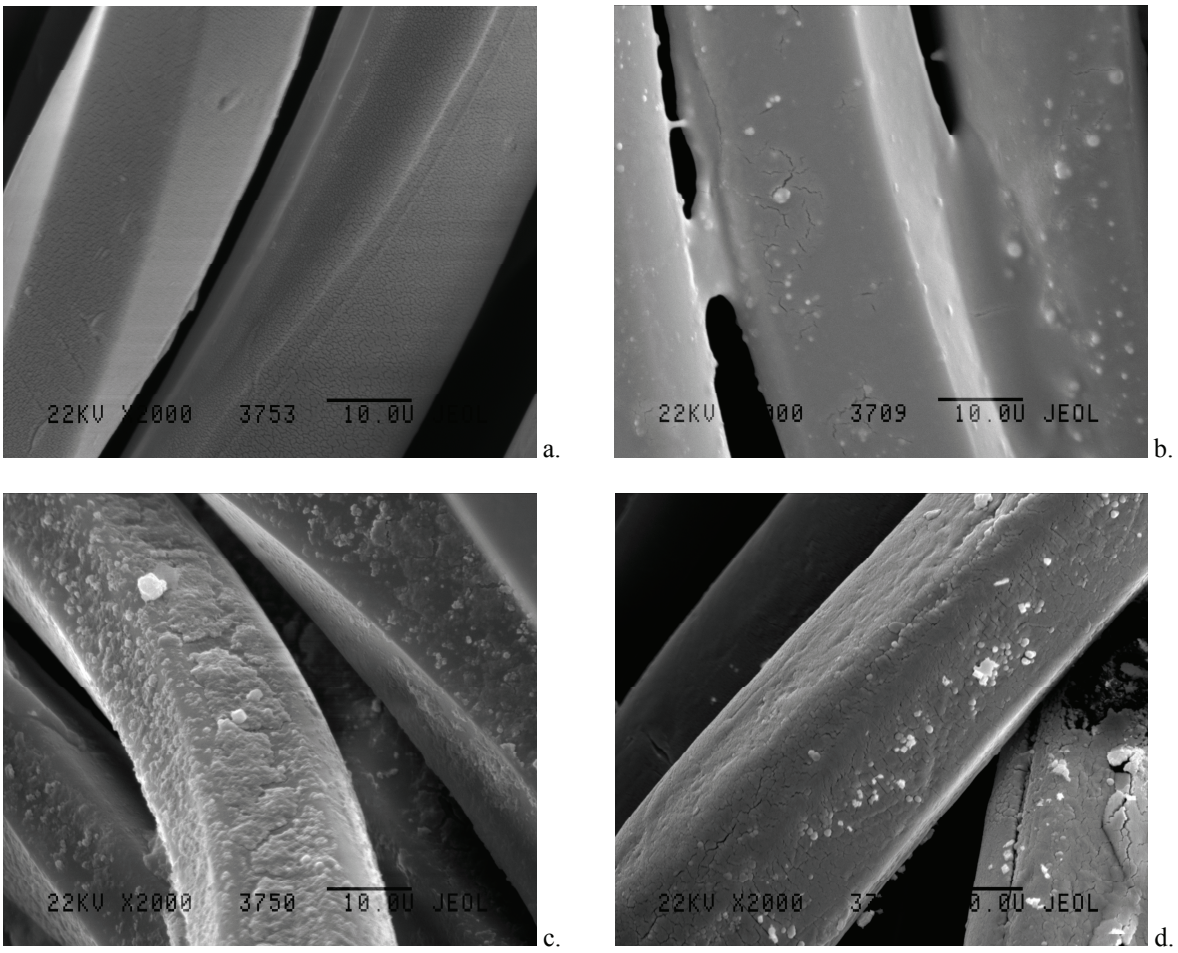


Ilustracja 6.1. Średnia wielkość agregatów w kompozycie I (ilustracje wykonane za pomocą urządzenia LM 10 firmy NanoSight Ltd.)



Ilustracja 6.2. Średnia wielkość agregatów w kompozycie II (ilustracje wykonane za pomocą urządzenia LM 10 firmy NanoSight Ltd.)

Badania wykazały zbliżone średnie wielkości agregatów obecnych w kompozytach – 142 nm w kompozycie I i 135 nm w kompozycie II – co wskazuje, że badany preparat wykazuje stabilność w czasie.
Próby dzianin poliestrowych przed napawaniem, po napawaniu, po 20. i 50. praniach zostały sfotografowane na skaningowym mikroskopie elektronowym przy powiększeniu 2000 razy. Na zdjęciach widoczna jest naniesiona apretura (b), która po kolejnych etapach prania usuwana jest z włókien (c, d).



a. b. c. d.

Ilustracja 7. Zdjęcia dzianiny poliestrowej po kolejnych etapach wykończalniczych; a. dzianina poliestrowa surow,, b. dzianina po napawaniu roztworem zawierającym nanosrebro, c. dzianina po napawaniu i 20. praniach, d. dzianina po napawaniu i 50. praniach.

4. Podsumowanie

Rezultaty przeprowadzonych badań w zakresie laboratoryjnym wskazują na to, że jest możliwe uzyskanie właściwości bakteriobójczych i bakteriostatycznych na materiałach włókienniczych z poliestru przez napawanie kompozytem zawierającym nanocząstki srebra. Stwierdzono wysoką odporność nadanych cech nawet po 50. cyklach prania.

Przeprowadzono także napawanie opracowanym kompozytem dzianiny bawełnianej. Badania aktywności mikrobiologicznej potwierdziły skuteczność nanosrebra na bawełnie. Dzianina wykazała cechy antybakteryjne po wielokrotnych praniach. Dobre wyniki badań dzianin poliestrowych i bawełnianych pozwalają sądzić, że uzyska się właściwości biobójcze na dzianinach mieszankowych z tych surowców. Obróbka opracowanym kompozytem zawierającym nanosrebro nie powoduje zmiany barwy dzianiny. Kompozyt zachowuje cechy biobójcze podczas magazynowania (w czasie 6. miesięcy).

Metoda nanoszenia srebra metodami wykończalniczymi z wykorzystaniem opracowanego kompozytu może być wdrożona w zakładach przemysłu włókienniczego na posiadanym parku maszynowym.

Priorytet w nadawaniu materiałom włókienniczym właściwości bioaktywnych powinny mieć tekstylia do zastosowań specjalnych, czyli tam gdzie występują skupiska mikroorganizmów np. w szpitalach bądź w wojsku w warunkach bojowych i w klimacie gorącym.

Literatura:

1. Bacciarelli A., Kołodziejczyk M., Rybicki E.: Wpływ nanocząstek srebra na funkcjonowanie organizmu człowieka. Materiały XXIV Seminarium Polskich Kolorystów, Ostrowiec Świętokrzyski 2008 r.,
2. Spencer W.H., Garron L.K., Contreras F., Hades T.L., Lai C.: Endogenous and exogenous okular and systemie silver deposition. Trans Ophthalmol. Soc. U.K. 100,
3. www.zdrowie-online.info,
4. www.biomedyk.aplus.pl,
5. www.kiwa.org,
6. www.nanonet.pl,
7. Politowski M. Spólnicki K.: Efekty społeczne i ekonomiczne zastosowania włókienniczych wyrobów antybakteryjnych. Przegląd Włókienniczy, 5/2002,
8. Politowski M.: Zastosowanie wyrobów włókienniczych w profilaktyce zakażeń szpitalnych. Referat na Seminarium nt.: Przędze i tkaniny antybakteryjne na pościel i odzież dla służby zdrowia. IW Łódź 2001 r.,
9. Vikova M., Penzova D., Martinkova L.: Biostatic properties evaluation of textiles substrate modified by atmospheric plasma vapor deposition of silver. 4th Central Europen Conference, Liberec, Czech Republic, 7-9 September 2005 r.,
10. Masłowski E.: Choroby w zakamarkach tkanin. Wiadomości, Włókno, Odzież, Skóra, 9/2000,
11. Materiały informacyjne Przedsiębiorstwa Amepox, www.amepox.com.pl
12. www.nanosight.com

Bogumił Gajdzicki*
Włodzimierz Dominikowski**
** Politechnika Łódzka, Instytut Architektury Tekstyliów; Instytut Włókiennictwa*
***Stowarzyszenie Polskich Chemików Kolorystów*

Wykończenie dzianin o pożądanej stabilności wymiarów i innych walorach użytkowych

***STRESZCZENIE*:** Wytwarzane obecnie dzianiny z włókien celulozowych (bawełna, wiskoza) często zawierają dodatek włókien wysokoelastycznych. Celem zapewnienia właściwej jakości wyrobu jest konieczne zachowanie odpowiednich procedur wytwarzania i odbioru dzianiny surowej z maszyny dziewiarskiej, jak i zapewnienia warunków do relaksacji dzianiny przed i podczas realizacji właściwych procesów wykończalniczych. Przeanalizowano warunki dla poszczególnych etapów procesu uszlachetniania dzianiny z wskazaniem możliwych przyczyn powstawania odkształceń materiału i nierównomierności wybarwień. Przedstawiono również najnowsze tendencje w nadawaniu wyrobom włókienniczym nowego rodzaju wykończeń użytkowych. Podano charakterystykę obecnie najczęściej stosowanych środków do wykończeń antybakteryjnych wyrobów włókienniczych.

Abstract *Currently produced knitted fabrics made of cellulose fibres (cotton, viscose) often contain also high-elasticity fibres. To ensure proper quality of goods it is essential to maintain appropriate procedures of production and take up of raw knitted fabric from knitting machines as well as to maintain knitwear relaxation conditions before and during finishing treatment. Individual stages of fabric finishing were examined to indicate possible causes of fabric deformation and colour unevenness. The paper presents also the newest tendencies in finishing methods of knitted fabrics. It describes the most commonly used antibacterial finishing agents for textiles.*

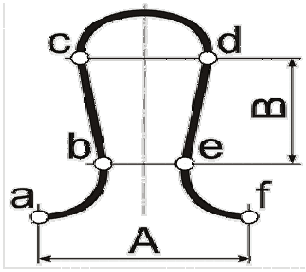
1. Wstęp

Obserwowane błędy, czy problemy z prawidłowym wykończeniem wyrobów dziewiarskich wynikają z szeregu czynników bardzo często niezależnych od wykończalnika. Do najczęściej wymienianych, również w literaturze, należą:

- użycie przędz o różnych parametrach, często przędz z różnych dostaw, w sztukach tworzących partię dzianin dostarczaną do wykończenia, a nawet w pojedynczych sztukach;
- błędy powstałe podczas wytwarzania dzianiny – różne naprężenia nitek;
- uniemożliwienie poprawnej i całkowitej relaksacji dzianiny począwszy od etapu odbierania dzianiny z maszyny dziewiarskiej poprzez wstępne procesy obróbki mokrej jak i w kolejnych operacjach procesu wykończalniczego;
- problem z całkowitym usunięciem zanieczyszczeń hydrofobowych –niejednokrotnie skutkiem takich problemów jest występowanie różnego typu plam podczas barwienia. Stosowane obecnie oleje i preparacje tłuszczowe są samo emulgującymi produktami i często do ich usunięcia wystarcza dokładne płukanie wyrobu w kąpieli o temperaturze nie przekraczającej 50 ^{0}C.;
- powstawanie zagnieceń, niespokojnej powierzchni wyrobu, to najczęściej konsekwencja źle wykonanej relaksacji dzianiny. W nieznacznym stopniu pomagają w takim przypadku środki przeciwzałamkowe. Konieczność ich stosowania musi być z góry przewidziana, gdyż nie likwidują one wcześniej powstałych załamków.
-

2. Stabilność geometryczna dzianin

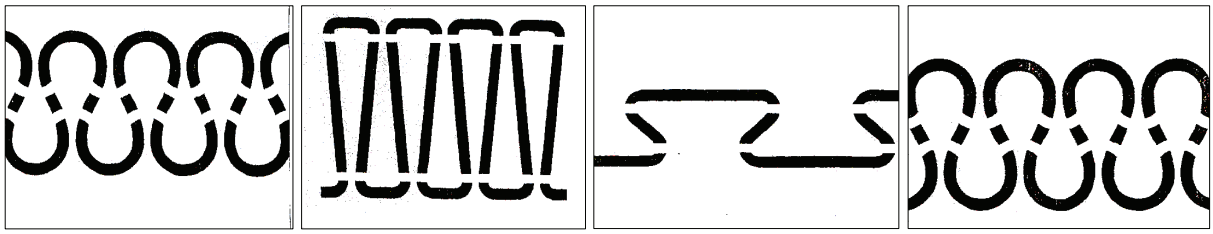
Podczas III Konferencji Naukowo – Technicznej „Knitt Tech 2000” wygłosiliśmy referat pt „Wytwarzanie dzianin bawełnianych o pożądanej stabilności kształtu materiału wykończonego”. Od tego czasu została wzbogacona zarówno wiedza jak i zasób urządzeń związanych ze stabilnością wymiarów dzianin. W naszym referacie przytoczyliśmy wówczas wywód z odczytu prof. K. Kopiasa, w którym znajduje się stwierdzenie ”Cechy użytkowe produktu dziewiarskiego są zależne w głównej mierze od struktury dzianiny, z której wytworzono wyrób. Aby więc wyroby charakteryzowały się określonymi właściwościami użytkowymi, powtarzalnymi w każdym egzemplarzu wyrobu, niezbędne jest wytworzenie dzianiny o ściśle określonej strukturze, niezmiennej w trakcie procesu wytwarzania. Podstawowymi parametrami strukturalnymi, które decydują o właściwościach dzianiny są: rodzaj przędzy i jej parametry morfologiczne, splot dzianiny, wymiary geometryczne oczek. Ten ostatni z wymienionych parametrów stwarza najwięcej kłopotów w kontroli struktury dzianiny. Wiąże się to ze stosunkowo dużą odkształcalnością dzianin, która jest wynikiem zmiany kształtu oczek pod wpływem sił działających na dzianinę. Jedynie długość nitki w oczku dzianiny jest parametrem niezależnym od deformacji dzianiny o ile siły odkształcające dzianinę nie spowodują zmiany długości nitki” [1].
Stabilność geometryczna dzianin w odróżnieniu od tkanin, charakteryzuje się wysokimi wartościami wskaźników wrobienia nitki.



$Wk = \frac{l}{A}$ $Wr = \frac{l}{B}$ l - długość nitki w oczku

Rys. 1. Kształt oczka w dzianinie i istotne jego parametry dla obliczania wskaźników wrobienia [2].

Wskaźniki wrobienia rządkowego (Wr) i kolumienkowego (Wk) dla dzianin zawierają się w przedziale od 3 do 7. Tak wysokie wartości wskaźników wrobień decydują o znacznej rozciągliwości dzianin [2]. Przykładem potwierdzającym tę właściwość dzianin może być proces odżymania dzianin bawełnianych z szydełkarek cylindrycznych, który powinien być realizowany na specjalnych, przeznaczonych do tego celu maszynach. Za pomocą urządzenia do rozplątywania i „otwierania” pasma, dzianina, poprzez układ sterowania zapasem, jest podawana do zbiornika z wodą. Następnie jest rozciągana poprzecznie za pomocą sprężonego powietrza i dopiero w tej postaci odżymana. Odkształcenie dzianiny, które powstało w wyniku obróbki wstępnej, zostaje w tym procesie skorygowane z nadwyżką przez siły poprzecznie rozciągające materiał. Mamy tu do czynienia z procesem relaksacji wspomaganym przez wodę zawartą we włóknach, przędzy i dzianinie [3].



Rys. 2. Zmiana kształtu oczek w dzianinie w procesie odwadniania.

Wymiary geometryczne oczek mają znaczący wpływ na jakość dzianin, a zwłaszcza na stabilność ich wymiarów. Dowodem na to są badania stabilności wymiarów dzianin lewo prawych z szydełkarek cylindrycznych, 100% bawełnianych, wykonane w Katedrze Dziewiarstwa PŁ. Badano dzianiny wykończone w warunkach przemysłowych w barwiarniach krajowych i zagranicznych. Okazało się, że dzianiny te charakteryzowały się wartością iloczynu wskaźnika wrobienia Wr i Wk w przedziale 16 – 21. Żadna z badanych dzianin nie osiągnęła wartości iloczynu wskaźników Wr i Wk równego 23,5, który zgodnie z danymi literaturowymi odpowiada stanowi pełnej relaksacji [4-6]. Stan taki uzyskano dopiero po wielokrotnych praniach użytkowych [7].

3. Wpływ procesów wykończalniczych na relaksację dzianin

Z perspektywy ostatnich 10. lat można stwierdzić, że relaksacja dzianin z włókien celulozowych, a zwłaszcza z bawełny i wiskozy, w których strukturę wprowadzono nici elastomerowe, nabiera coraz większego znaczenia. Sprzyjają temu odpowiednie konstrukcje maszyn, projektowanych specjalnie dla wyrobów dziweiarskich.

Barwiarki dyszowe

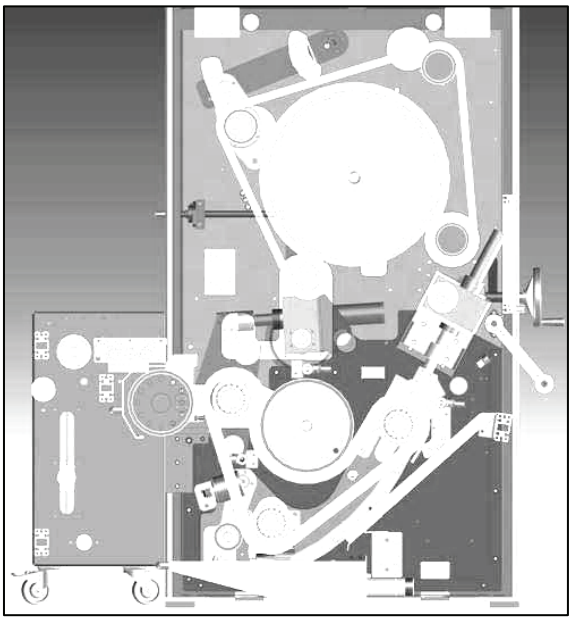
W końcu lat 60. i w latach 70. zaczęły pojawiać się barwiarki dyszowe. Były to wielorakie konstrukcje tych maszyn o rozmaitych układach elementów, różnych kształtach autoklawów, krotnościach kąpieli i systemach transportu wyrobów włókienniczych. Dla dzianin wrażliwych na naprężenia wzdłuż kolumienek powodowanych intensywnym przepływem kąpieli w dyszy, są budowane barwiarki przelewowe tzw „poziome”, charakteryzujące się łagodnym przebiegiem procesu obróbki chemicznej dzięki wykorzystaniu strumienia kąpieli do transportu pasma dzianiny. Barwiarki poziome stwarzają warunki sprzyjające obróbce delikatnych materiałów podatnych na załamki. Są one często wyposażone w system rozprostowywania materiału transportowanego w tubie, co sprzyja eliminacji załamków. Maszyny te wymagają wysokiej krotności kąpieli (1:10 do 1:15) co zwiększa koszty ich eksploatacji.
W barwiarkach, zwanych „pionowymi”, dysze są umieszczone wysoko nad kąpielą barwiącą, a zatem pasma dzianiny podczas transportu do dyszy są narażone na znacznie większe naprężenia niż w maszynach „poziomych”. Powoduje to znaczne odkształcenie oczek w dzianinie. Barwiarek tych nie zaleca się do obróbki cienkich, delikatnych dzianin, a zwłaszcza z udziałem nici elastomerowych, ponieważ na dzianinie wykończonej mogą pojawić się odkształcenia w postaci fałd, załamków i tzw. efektu „mory’. Zaletą tych maszyn jest małe zużycie wody – mogą one pracować przy niskich krotnościach kąpieli (1:5 do 1:8), z czego wynikają oszczędności w ich eksploatacji w porównaniu z barwiarkami przelewowymi.
Na uwagę zasługuje kilka nowatorskich rozwiązań w konstrukcjach barwiarek. Przez wzajemne oddziaływanie możliwości technologicznych i funkcjonalności urządzeń oraz ekonomicznych i ekologicznych korzyści uzyskuje się wyniki, których dotych-

czas, przy dostępnej technologii barwienia, nie można było osiągnąć. Dla przykładu omówionych zostanie kilka nowoczesnych konstrukcji barwiarek dyszowych [8,9].
„THEN –AIREFLOW SYNERGY" - korzyści wynikające z zastosowanie tej barwiarki: szerokie możliwości zastosowania do materiałów z różnych rodzajów włókien oraz do szerokiego asortymentu dzianin o masie od 30 do 800 g/mb. Maszyna charakteryzuje się niską krotnością kąpieli – przy materiałach syntetycznych 1:2, przy materiałach z włókien naturalnych od 1:3 do 1:4 - a zatem oszczędnością energii o 40% i redukcją czasu procesu.
„AIRFLOW" w tej barwiarce znaczącym udogodnieniem w procesie produkcji wyrobów dziewiarskich jest wydzielony przedział "Then FLEXPORT", do którego można załadować paski, kołnierzyki, plisy, aplikacje itp. Przepływ kąpieli barwiącej jest kontrolowany automatycznie, dzięki czemu te części wyrobów są barwione na identyczny kolor jak materiał znajdujący się w barwiarce.
„UNIVERSAL DYEING" firmy MCS Grup [9] jest barwiarką, która zgodnie ze światowymi tendencjami zapewnia maksymalną elastyczność produkcji. Możliwe jest użycie tej samej maszyny zarówno do barwienia małych jak i dużych partii. Dzięki nowatorskiemu układowi transportu pasma, dzianiny są układane w koszu bez użycia wody. Urządzenie służy do barwienia dzianin o różnych strukturach i z różnorodnych surowców. Po obróbce nie występują załamki, zgniecenia i inne nierównomierności spowodowane naprężeniami. Można barwić przy krotnościach kąpieli od 1:2 do 1:3,5 nawet takie surowce, które dotychczas wymagały użycia barwiarek poziomych i wysokich krotności kąpieli. Barwiarka „UNIVERSAL DYEING" znacząco wpływa na obniżkę kosztów i ochronę środowiska. Na cały cykl barwienia zużywa się tylko 4,5 m^3 wody, natomiast aparaty starszej generacji zużywają jej dwanaście razy więcej [10].
„ITALICA" firmy MCS [11], jest barwiarką łączącą zalety barwiarek pionowych i poziomych. W konstrukcji tej maszyny połączono zalety obydwu typów maszyn jednocześnie eliminując wady. Barwiarka nadaje się do obróbki dzianin z włókien naturalnych i syntetycznych. Cechą charakterystyczną jest wyposażenie jej w ruchomą dyszę. Dzianina jest układana w perforowanym koszu, podzielonym przegrodami na osiem sekcji. W zależności od barwionego asortymentu można pracować przy niskich krotnościach kąpieli 1:2,5 i 1: 4 dla wyrobów z włókien celulozowych, a dla wyrobów delikatnych i mieszanek z włóknami elastomerowymi przy wysokich krotnościach kąpieli ok. 1:10 do 1:15. Maszyna jest wyposażona w układacz pasma TRASLER, który redukuje w wysokim stopniu naprężenia wykończanej dzianiny. Zapobiega tworzeniu się supłów i odkształceń dzianiny podczas barwienia. Zakład Włókienniczy BILIŃSKI sp. j. jako pierwsza firma w Polsce i jedna z pierwszych w świecie zakupiła to urządzenie [11].

Kompaktowanie

Po procesie barwienia dzianina jest odwadniana z jednoczesnym jej rozszerzaniem co niweluje powstałe wcześniej odkształcenia. Kolejnym etapem, mającym wpływ na relaksację wyrobu jest suszenie dzianiny z włókien celulozowych oraz proces stabilizacji dla wyrobów z włókien syntetycznych. Procesy te szczegółowo opisano w referacie na III Konferencję „ Knitt Tech 2000", w którym wskazano istotne warunki i zasadę ich działania wpływające na relaksację wykończanych materiałów i ich kompaktowania [12,13]. Generacja kompaktorów konstruowanych w latach 90. ubiegłego wieku także zostały tam opisane.
W ostatnim czasie opracowano nowy kompaktor EASY COMPTEX wyposażony w ramę wprowadzającą dzianinę umożliwiającą regulację kąta, pod którym wprowa-

dzana jest dzianina w zależności od jej grubości i struktury. Umożliwia to zmniejszenie naprężeń i eliminację tzw. wyświecenia powierzchni i brzegów dzianiny.
Asortymentem wymagającym „specjalnej troski" są cienkie delikatne dzianiny zawierające nici elastomerowe. W całym cyklu produkcyjnym, poczynając od dziania poprzez poszczególne fazy obróbki wykończalniczej, dzianiny te wymagają wyjątkowych zabiegów prowadzących do pełnej relaksacji, a więc do uzyskania wyrobów o pożądanej stabilności wymiarów. Podczas wytwarzania tych dzianin mamy do czynienia z ekstremalnym zróżnicowaniem naprężeń wynikających ze stosunkowo małej elastyczności przędz z włókien towarzyszących niciom elastomerowym.
Jeśli po procesie dziania na bezładnie składany materiał przestają działać siły zewnętrzne to wskutek sprężystości nici elastomerowych następuje niekontrolowana, nierównomierna relaksacja materiału. W następstwie tego, podczas obróbki mokrej, zachodzi ponowne, gwałtowne zróżnicowanie naprężeń wewnętrznych. Przejawem tego są odkształcenia postrzegane na wykończonej dzianinie jako zgniecenia zlokalizowane wzdłuż kolumienek, a także jako bezładnie rozmieszczone na powierzchni dzianiny załamki. Obecnie producenci maszyn dziewiarskich oferują specjalne rozwiązania urządzeń odbierających dzianinę eliminujących te problemy [14]. Opisane sposoby odbioru dzianiny zapobiegają nierównomiernej i deformującej surowy materiał relaksacji. Podczas obróbki mokrej w barwiarkach zachodzi gwałtowna, niekontrolowana relaksacja materiału w wyniku czego mogą powstać zniekształcenia w postaci załamków i innych deformacji. Aby temu zapobiec dzianinę zawierająca nici elastomerowe należy poddać w optymalnych warunkach procesowi relaksacji, dzięki czemu następuje ujednolicenie naprężeń we włóknach i dzianinie. Relaksacja wstępna ma również znaczący wpływ na wzrost elastyczności dzianin. Zabieg ten jest często przez wykończalników niedoceniany i pomijany. Na skutek tego może wystąpić nieodwracalna deformacja materiału. Dzianiny takie po wykończeniu stanowią produkt niepełnowartościowy.
Kolejne procesy chemicznej i mechanicznej obróbki dzianin, realizowane za pomocą obecnie oferowanych urządzeń przystosowanych do obróbki delikatnych dzianin zawierających nici elastomerowe pozwalają na uzyskanie efektu stopniowego wykurczania, prowadzącego do pełnej relaksacji i do uzyskania wyrobów o stabilnych wymiarach.



Uzupełniając omówienie zasobu urządzeń polecanych do wykończenia dzianin z nićmi elastomerowymi na uwagę zasługuje najnowszy kompaktorCOMPTEX HYD firmy Ferraro. Został on opracowany do wykończenia w szerokości dzianin wiskozowych zawierających nici elastomerowe. Stosowanie tradycyjnych kompaktorów z transporterami filcowymi do wymienionych dzianin nie zawsze pozwalało osiągnąć oczekiwanej stabilności wymiarów materiału. W kompaktorze COMPTEX HYD zastosowano w pierwszym zespole kompaktujacy transporter gumowy, a w drugim tradycyjny dla dzianin transporter filcowy. Dzianina powykończeniu uzyskuje właściwy parametr stabilności i jest odpowiednio zrelaksowana.

Rys. 3. Schemat działania kompaktora COMPTEX HYD

4. Wykończenia antybakteryjne

Na rynku obserwuje się znaczący wzrost ilości wyrobów włókienniczych z wykończeniem antybakteryjnym. Należy rozróżnić dwa rodzaje produktów, a mianowicie wyroby odzieżowe często określane odzieżą higieniczną i wyroby techniczne o zastosowaniu medycznym, z których najczęściej spotykanymi są różnego rodzaju opatrunki. Już w roku 2000. w Europie zachodniej wytwarzano ok. 30000 t, a w świecie ponad 100000 t. wyrobów włókienniczych o cechach antybakteryjnych [15, 16]. Przewiduje się, że w pierwszej dekadzie obecnego stulecia, roczny wzrost produkcji wyrobów tekstylnych o cechach bioaktywnych zawierał się w granicach 15% [17].
Do wykończeń antybakteryjnych stosowane są różnorodne, oferowane w postaci gotowych do stosowania preparatów, substancje chemiczne. Stosując tego typu preparaty należy przewidzieć kilka istotnych problemów związanych z stosowanym środkiem, wykonaniem wykończenia oraz jego oddziaływaniem na potencjalnego użytkownika.

- Pochodzenie środka antybakteryjnego, jakie spektrum działania (jeśli w ogóle) posiada, i jakie jest jego oddziaływanie na użytkownika samego wyrobu (odzieży) i środowisko. Wykończenie antybakteryjne nie powinno niszczyć obecnych na skórze człowieka niepatogennych bakterii.
- Jaki potwierdzony zakres ochrony posiada wykończony wyrób lub dla jakiego zakresu ochrony zaprojektowano zastosowany środek? Czy są wyniki badań potwierdzające oczekiwane efekty?
- Jaka jest trwałość uzyskanego wykończenia; szczególnie dla wyrobów odzieżowych poddawanych praniu. Środki antybakteryjne niszczą bakterie i grzyby również te niezbędne w zbiornikach wodnych? Czy stosowany środek jest biodegradowalny?
- Sposób aplikacji środka antybakteryjnego, czy możliwe jest jego stosowanie w kąpieli z innym wykończeniem.

Stosowane do wykończeń antybakteryjnych substancje chemiczne mogą powodować zahamowanie rozwoju mikroorganizmów i wykończenie takie nazywamy zwykle bakteriostatycznym lub związek powoduje zniszczenie obecnych mikroorganizmów – wykończenie bakteriobójcze. Większość stosowanych obecnie we włókiennictwie środków antybakteryjnych (srebro, triclosan, amoniowe związki alifatyczne należą do biocydów, które niszczą ścianki komórki lub drastycznie wpływają na warunki przeżycia mikroorganizmów.

Obecność i rozwój mikrobów na wyrobach włókienniczych podczas ich magazynowania jak również użytkowania odzieży negatywnie wpływa zarówno na włókno jak i użytkownika. Mikroorganizmy – bakterie i grzyby - bardzo szybko namnażają się w sprzyjających warunkach takich jak właściwa temperatura i wilgotność oraz pożywienie. Włókna syntetyczne, ze względu na hydrofobowy charakter tworzywa, są mniej narażone na rozwój mikroorganizmów w porównaniu do wyrobów z włókien naturalnych.
Namnażanie się mikroorganizmów na wyrobie włókienniczym powoduje w konsekwencji takie niekorzystne zjawiska jak; nieprzyjemny zapach odzieży, odbarwienia, zaplamienia, osłabienie cech mechanicznych wyrobu itd.
Biocydy (gr. *bios* życie + łac. *-cida* od *caedere* zabijać) - związki syntetyczne lub pochodzenia naturalnego do zwalczania szkodliwych organizmów w rolnictwie, leśnictwie i przechowalnictwie. Większość biocydów niszczy także pożyteczne organizmy oraz wywołuje zmiany w składzie mikroorganizmów; bakterii i grzybów.

Środki antybakteryjne stosowane we włókiennictwie zwykle nie należą do związków specjalnie dla tego celu otrzymywanych. Te same związki wykorzystuje się do konserwacji produktów żywnościowych, jako środki do dezynfekcji pomieszczeń i wody w basenach kąpielowych czy zabezpieczania drewna.
Aktywność antybakteryjną określa się wyznaczając tak zwaną wartość MIC (Minimal Inhibitory Concentration) określającą minimalne stężenie hamujące środka chemicznego. Aplikacja tych związków do wyrobu włókienniczego bądź wewnątrz tworzywa włókna syntetycznego często znacząco zimniejsza ich aktywność. Powoduje to konieczność stosowania znacznie większych stężeń tych środków w procesie wykończenia. Konieczność większego użycia biocydu wynika również z charakteru oddziaływania tego środka z powierzchnią wyrobu włókienniczego i obniżania jego stężenia po kolejnych praniach np. odzieży.

4.1 Metody wyznaczania MIC

- Metoda seryjnych rozcieńczeń na podłożu płynnym

Polega na przygotowaniu serii probówek z płynnym podłożem wzrostowym dla bakterii. Do probówek dodaje się badanego środka bakteriobójczego w odpowiednich, malejących stężeniach. Następnie do każdej probówki dodaje się taką samą ilość zawiesiny danego drobnoustroju z hodowli. Po 16-18 godzinnej inkubacji w temperaturze 35°C sprawdza się, w których probówkach rozwinęły się hodowle (obserwuje się zmętnienie w probówkach). W probówkach, w których stężenie leku było mniejsze od wartości MIC obserwuje się zmętnienie (wzrost bakterii). Najniższe stężenie biocydu, przy którym nie rozwijają się mikroorganizmy (podłoże są przejrzyste) wyznacza wartość MIC.

- Metoda seryjnych rozcieńczeń na podłożu stałym z agarem

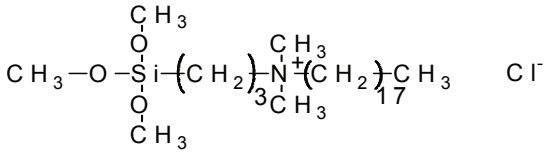
Polega na przygotowaniu serii płytek ze stałym podłożem wzrostowym, z dodatkiem badanego środka antybakteryjnego, w malejących stężeniach. Na płytki posiewa się bakterie z hodowli i po inkubacji obserwuje wzrost kolonii bakteryjnych. Wzrost na płytce więcej niż jednej kolonii bakteryjnej świadczy o tym, że stężenie antybiotyku w tej płytce było mniejsze od MIC. Najniższe stężenie antybiotyku, przy którym nie rozwija się więcej niż jedna kolonia, wyznacza wartość MIC.

4.2 Podział i charakterystyka środków antybakteryjnych stosowanych we włókiennictwie

Najczęściej stosowane substancje antybakteryjne (biocydy) do wykończeń wyrobów włókienniczych można podzielić na kilka istotnych grup.

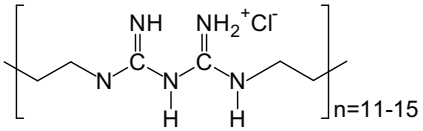
Związki metali takich jak srebro, cynk, miedź. Obecnie największe zainteresowanie wykazują produkty zawierające srebro, w tym również o rozdrobnieniu nano. Metale ciężkie są trujące dla mikroorganizmów już w bardzo małym stężeniu zarówno w postaci wolnych metali jak i różnych związków chemicznych tych metali. Ich działanie polega na przyłączaniu się do wewnątrzkomórkowych protein dezaktywując je. We włókiennictwie spotyka się takie metale jak miedź, cynk, kobalt ale ostatnio dla celów otrzymywania wyrobów antybakteryjnych najczęściej stosuje się srebro. Wartość MIC dla srebra wynosi 0,05 – 0,1mg/l w odniesieniu do E. coli [18]. Należy wskazać, że niektóre barwniki metalokompleksowe wykazują cechy antybakteryjne [19].

Czwartorzędowe związki amoniowe – najczęściej alifatyczne zawierające łańcuch węglowodorowy o 12 – 18 atomach węgla, rozpuszczalne w wodzie. Ładunek dodatni zlokalizowany na atomie azotu oddziaływuje z komórką mikrobu zakłócając jej funkcjonowanie na wiele sposobów. Związki kationowe posiadają powinowactwo do wyrobu włókienniczego ze względu na ujemny potencjał większości wyrobów włókienniczych (celulozowe, modyfikowane poliestry). Barwniki anionowe stosowane do barwienia włókna mogą stanowić anionowe centra umożliwiające przyłączenie kationowego środka antybakteryjnego [20].
Przykładem antybakteryjnego związku z tej grupy może być produkt o nazwie handlowej Bioguard wytwarzany przez AEGIS Environments również dla włókiennictwa. Jest to środek o mniejszej od srebra aktywności i charakteryzuje się parametrem MIC w granicach od 10 do 100 mg/l. zarówno dla bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych [21].



Rys. 4. Budowa kationowego związku bakteriobójczego z ugrupowaniem trimetoksysilanowym [BIOGUARD].

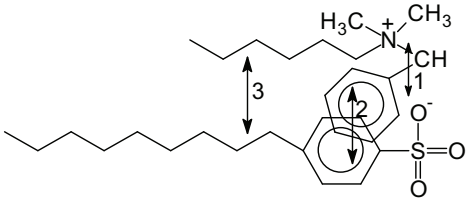
W procesie obróbki termicznej po napawaniu, natryskiwaniu czy powlekaniu grupa silanowa, przedstawionego na rys. 4 związku, tworzy trwałe wiązanie z włóknem co decyduje o dobrych odpornościach wykończenia na pranie.
Innym środkiem z grupą aminową są produkty poliheksametyleno biguanidyny (PHMB) o szerokim zakresie stosowania jako środki dezynfekujące, a we włókiennictwie pierwsze ich zastosowanie odnotowano w 1997 r [22]. Produkty z tej grupy wykazują szerokie spektrum działania (MIC 0,5 – 10ppm) i niską toksyczność.



Rys 5. Schemat budowy pochodnych biguanidu.

Produkty pochodne biguanidyny, ze względu na ich kationowy charakter, stosowane są do wykończenia wyrobów celulozowych metodami okresowymi z kąpieli o pH 6-7 w temperaturze pokojowej lub ze środkami wiążącymi metodą napawania dogrzewania dla innych włókien. Zwykle stosuje się od 2 do 4 % środka w stosunku do masy włókna. Podobnie jak w przypadku związków amoniowych, włókna wybarwione barwnikami anionowymi wykazują wyższą atrakcyjność dla PHMB i wykończenia są bardziej odporne na pranie. Znanym środkiem komercyjnym z tej grupy jest Reputex, polecany do stosowania dla wyrobów celulozowych, poliestru i poliamidu.
Zbyt silne jonowe oddziaływanie środków kationowych z włóknem może być przyczyna zmniejszenia biologicznej aktywności środka na wyrobie włókienniczym. W literaturze opisano szereg badań dotyczących aktywności biologicznej amoniowych związków kationoczynnych podkreślając zmniejszenie ich aktywności, na przykład w obecności powszechnie stosowanych anionowych związków powierzchniowo czynnych. Związki takie, o wyraźnie odmiennym charakterze jonowym, mogą silne między sobą oddziaływać tworząc inny rodzaj związku. Problem taki zaobserwowano w szpitalach, gdy wyczyszczenie powierzchni wodą z anionowym środkiem

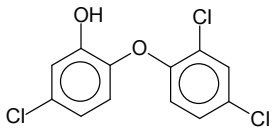
powierzchniowoczynnym powoduje dezaktywację kationowego środka dezynfekcyjnego [23].



Rys. 6. Możliwy mechanizm oddziaływania anionowego środka powierzchniowoczynnego i kationowego środka dezynfekującego. Na rysunku zaznaczono możliwe oddziaływania między elementami cząsteczeki związków: 1- jonowe, 2- π-π, 3- hydrofobowe.

Większość stosowanych do barwienia włókna poliakrylonitrylowego barwników kationowych wykazuje poza efektem kolorystycznym również funkcję bakteriostatyczności [24], ze względu na obecność w cząsteczce tych barwników czwartorzędowej grupy amoniowej.

Triclosan, stosowany w szeregu produktach handlowych dla włókiennictwa /Tinosan AM 100, Tinosan CEL/, jeden z najpowszechniej stosowanych związków do wykończeń antybakteryjnych, chociaż w wielu środowiskach przewiduje się jego ograniczenie w stosowaniu - pod wpływem światła produkty jego rozkładu (chloro dioksyny) wykazują cechy toksyczne. MIC dla Triclosanu wynosi mniej niż 10 ppm dla większości bakterii.

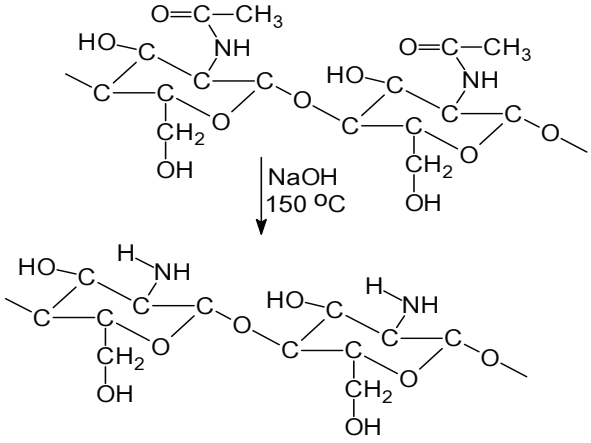


Rys. 7. Budowa chemiczna Triclosanu – eter 2,4,4'trichloro 2'hydroksydifenylu.

Triclosan nie wykazuje charakteru jonowego, jest nierozpuszczalny w wodzie, pierwsze jego zastosowanie we włókiennictwie odnotowano w latach 1960. Podstawowym mechanizmem jego działania jest blokowanie biosyntezy lipidów.
Dla włókien naturalnych stosowany jest wraz z wiążącymi środkami polimerowymi natomiast w stosunku do włókien syntetycznych zachowuje się jak barwnik zawiesinowy. Zwykle stosuje się do 5 % preparatu w stosunku do włókna. Inną możliwość stanowi tworzenie mikrosfer biodegradowalnych polimerów takich jak cyklodekstryna czy polilaktyd zawierających Triclosan i ich aplikacja na włókno wraz ze środkiem wiążącym.

Produkty pochodzenia naturalnego, z których dość szerokie zainteresowanie wykazuje chitozan oraz niektóre barwniki naturalne. Chitozanu i jego właściwości opisano w szeregu opracowaniach przeglądowych [25, 26] jednak dokładny mechanizm działania nie jest udokumentowany. Występowanie wolnej grupy aminowej, może tworzyć centrum z czwartorzędowym azotem co prawdopodobnie decyduje o możliwości oddziaływania z komórką bakterii. Chitozanu charakteryzuje się wartością MIC 0,05 – 0,1 % objętościowego, dla większości mikroorganizmów, jednak zależy ona od stopnia deacetylacji chityny. Jako produkt pochodzenia naturalnego jest biodegradowalny i nie wykazuje toksyczności. Chitozan nie wykazuje powinowactwa do powszechnie stosowanych włókien i trwałe wykończenie wymaga stosowania różnych środków sieciujących wykorzystujących grupę aminową produktu i hydroksy-

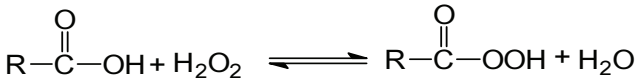
lową celulozy lub tworząc związki usieciowane na powierzchni wyrobu. Ten naturalny polimer wykorzystywany jest również do przeciwspilśniającego wykończenia wełny.
Zastosowanie jako środki o właściwościach antybakteryjnych znalazły również pochodne chitozanu na przykład chito oligosacharyd i wiele innych [17]. Większość tych produktów posiada czwartorzędową grupę amoniową. Inne produkty reakcji chitozanu z kwasem akrylowym, charakteryzujące się grupą akryloamidometylenową są reaktywne w stosunku do włókien celulozowych [27].



Rys. 8. Schemat deacetylacji chityny do chitozanu. (Dla przejrzystości w pierścieniu przy węglach pominięto wodór).

Chitozan dodawany jest do masy przędzalniczej wiskozy, celem otrzymywania włókna Crabynol o trwałych antybakteryjnych właściwościach. Możliwe jest również wytwarzanie włókna z chitozanu lub jego pochodnych, ale ograniczone, jedynie do niektórych wyrobów medycznych, jest zastosowanie takich włókien.
Znacznym zainteresowaniem badaczy ciszą się barwniki naturalne. Niektóre z nich [28] zastosowane na wełniany wyrób włókienniczy wykazują szerokie spektrum antybakteryjne z charakterystyczną wartością MIC 5 do 40 µg.

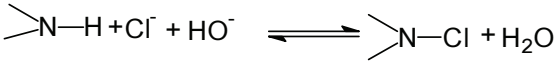
Wykończenie antybakteryjne o charakterze dającym się regenerować na wyrobie w czasie jego użytkowania. Do włókna wprowadza się grupy chemiczne karboksylowe, które pod wpływem nadtlenków mogą tworzyć nadtlenokwasy wykazujące silne właściwości dezynfekujące. Znanym środkiem dezynfekcyjnym z tej grupy jest kwas nadoctowy, często wykorzystywany w szpitalnictwie.



Rys. 9. Tworzenie grup nadtlenowych pod wpływem nadtlenku wodoru.

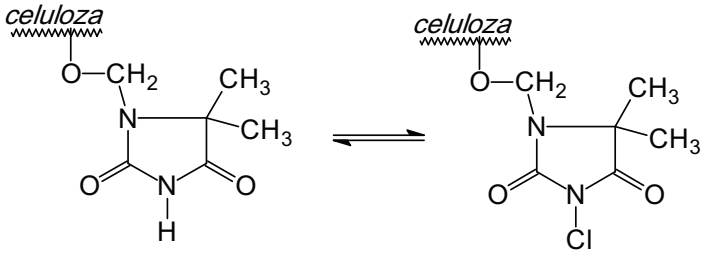
Grupy karboksylowe można wprowadzać do włókna celulozowego poprzez szczepienie kwasem akrylowym, reakcje z, na przykład kwasem cytrynowym w procesie termicznej obróbki lub obecnie modnego procesu modyfikacji powierzchni z stosowaniem plazmy. Grupa karboksylowa pod wpływem silnego utleniacza, nadtlenek wodoru czy nadboran sodu, w odwracalnej reakcji tworzy grupę nadtlenowa wykazującą silne właściwości bakteriobójcze. Analogicznie wykorzystać można grupy karboksylowe we włóknie poliestrowym modyfikowanym anionowo lub po obróbce alkalicznej względnie enzymatycznej.

Podobne silne właściwości dezynfekujące wykazuje chlor. Obecnie z procesów bielenia włókien celulozowych zrezygnowano z stosowania podchlorynu. Jednak wówczas gdy takie technologie były powszechnie stosowane, znane było powstawanie w procesie bielenia chloramin, które w końcowym etapie bielenia powinny być usuwane z włókna stosując obróbkę w kąpieli bisulfitu. Przyłączanie chloru do atomu azotu jest znanym zjawiskiem. Częściej znanym jest z negatywnych cech dla wyrobu włókienniczego, gdzie jest przyczyną nieprzyjemnego, rybiego zapachu wyrobu po wykończeniu zmniejszającym gniotliwość.



Rys.10. Tworzenie chloraminy w obecności związków chloru.

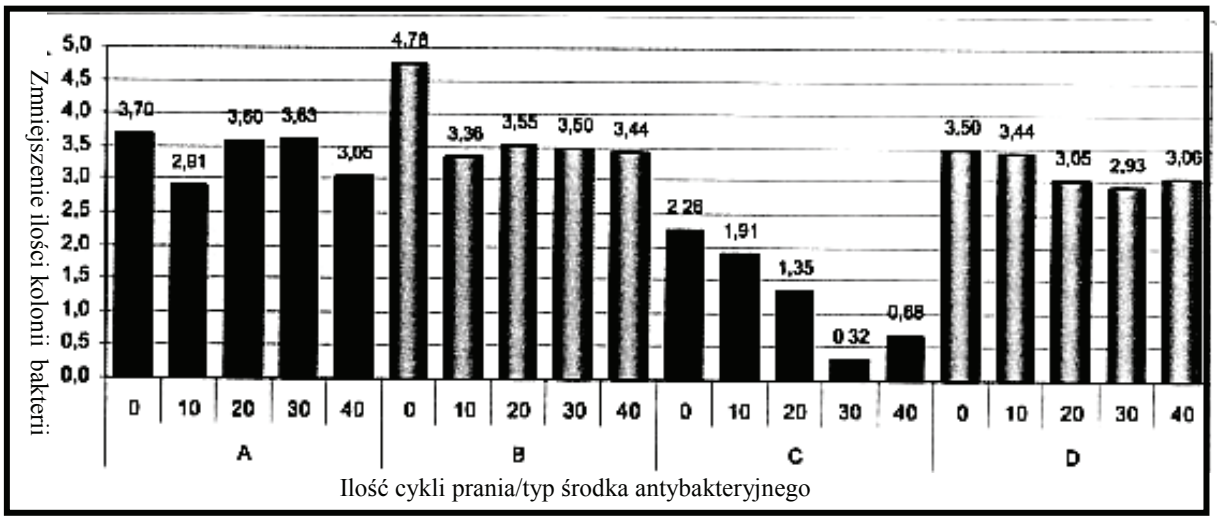
Wykorzystanie takiego zjawiska do antybakteryjnego wykończenia wyrobów włókienniczych opisywane jest szeroko w literaturze, dotyczy włókien celulozowych, poliamidu, poliestru i wełny, które modyfikowano cyklicznymi hetero związkami.



Rys. 11. Przykład modyfikacji włókna celulozowego z regenerowalną cechą antybakteryjną [29].

4.3. Ocena skuteczności wykończenia bioaktywnego

Ze względu na specyficzne właściwości stosowanych związków np. powinowactwo do włókna czy rozpuszczalności w wodzie możliwość wyboru metody aplikacji jest ograniczona. Metody wykończalnicze aplikacji substancji antybakteryjnej na włókno nie zawsze pozwalają uzyskać efekt wykończenia odporny na wielokrotne pranie użytkowe. Dostępne są również produkty zawierające biocydy w postaci mikrokapsułek aplikowane na włókno wraz z środkami wiążącymi. Poniższy rysunek ilustruje wielkość zmniejszenia ilości koloni bakterii na dzianiny z wykończeniem różnymi środkami antybakteryjnymi po 10, 20, 30 i 40 praniach [30].

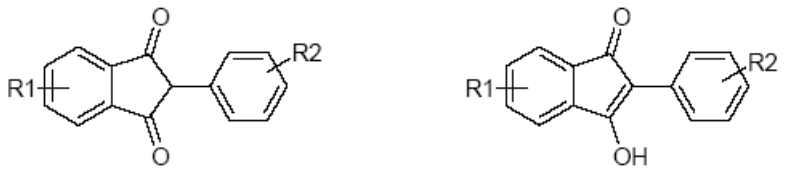


A – Triclosan (60 g/dm^3, pH 4-5)
B – Ag + TiO_2 (5 g/dm^3, pH 5-6)
C – czwartorzędowy związek amoniowy (35 g/dm^3, pH 6)
D – związek srebra (28 g/dm^3, pH 4-5)

Rys. 12. Trwałość wykończenia antybakteryjnego dzianiny bawełnianej wykończonej metodą napawania i dogrzewania w temperaturze 150 ^{0}C w czasie 1 min. [30].

5. Podsumowanie

W procesach chemicznego czy mechanicznego wykończenia wyrobów dziewiarskich możliwe jest uzyskanie wielu pożądanych przez użytkownika cech dzianiny, ale niestety praktycznie nie do usunięcia są błędy powstałe w procesie jej wytwarzania.
Stosowanie barwników o specjalnych właściwościach takich jak termochromizm czy fotochromizm jest wykorzystywane do nadawania odzieży specjalnych cech informacyjnych czy ostrzegawczych. Wyroby włókiennicze z wykończeniem o istotnej wartości dodanej (z cechą inteligencji, Smart) będą nadal rozwijane i będą miały istotny wpływ na codzienne życie każdego z użytkowników odzieży. Zainteresowanie wielofunkcyjnością wyrobów włókienniczych sprzyja poszukiwaniu nowych związków chemicznych charakteryzujących się również wielofunkcyjnością. Przykładem mogą być barwniki syntetyczne, poza wymienionymi wyżej barwnikami metalokompleksowymi, z grupy barwników zawiesinowych [31] w strukturze, których znajduje się indan-1,3-dion.



Rys. 13. Pochodne indan-1,3-dionu.

Barwniki poza przydatnością do barwienia poliamidu i wełny nadają zabarwionym wyrobom właściwości antybakteryjne.
Wiele zastosowań odzieży specjalnej wymaga wykończeń bioaktywnych. Jednocześnie należy pamiętać, że wiele substancji chemicznych, w tym również barwników, stosowanych w uszlachetnianiu wyrobów włókienniczych może być szkodliwych, a nawet niebezpiecznych dla zdrowia człowieka. Występujące obecnie coraz częściej podrażnienia skóry, uczulenia i alergie sprawiają, że w tym aspekcie dużego znaczenia nabierają różnego rodzaju oznaczenia ekologiczne odzieży, potwierdzające wykonanie specjalistycznych testów.

Literatura

1. Kopias K., Materiały I Konferencji Naukowo Technicznej, „Nowe Techniki i Technologie Dziewiarskie", Ciechocinek 1997.
2. Kowalski K., Podstawy Dziewiarstwa, maszynopis – Katedra Technologii i Budowy Wyrobów Dziewiarskich, PŁ, 2010.
3. Materiały informacyjne firmy Santex Ltd., Szwajcaria, 1999.
4. Munden D., J. text. Inst. T. 50, (1959) 7/448.
5. Knapton J.; Text. Res. J., 39, (1969) 9/889.
6. Bühler G.; Wirkerei- und Strickerei – Technik, 29 (1979), 2.
7. Kowalski K., Kornobis E., Wpływ rodzaju splotu na niektóre własności dzianin i przebieg procesu dziania, Przegląd Włókienniczy 43, 1989, nr. 5, s.258-262.
8. Adrian R., Roth E., Bal N.; Materiały XXII Seminarium Polskich Kolorystów, Piechowice 2006, 45-54.
9. Raffaini I., Materiały XXII Seminarium Polskich Kolorystów, Piechowice 2006, 22-25.
10. Pogoda G., Informator Chemika Kolorysty 10 (2007), 37-42.
11. Pogoda G., Informator Chemika Kolorysty 13 (2009), 14-18.
12. Kaltenegger A., Materiały informacyjne firmy MTM Obermaier, 1986.
13. Dominikowski W., Gajdzicki B., Materiały III Konferencji Naukowo Technicznej „Knitt-Tech 2000", Jastrzębia Góra, 2000.
14. Mielicka E., Koźmińska R., Przegląd Włókienniczy 10 (1999).
15. The 2-nd European Conference on Textiles and the skin, Bonnigheim, Germeny 2004
16. Pavlidou V., Proceedings of the International Textiles Structures – Application, Production and Testing. Thesaloniki, 2005.
17. Yuan Gao, Robin Cranston; Tex. Research J., 78 (1), 60-72.
18. Butkus M., A., Edling L., Labare M., P., J. Water Sup. Res. Tech – Aqua, **52**, (2003) 407-416.
19. Tsukada M., Katoh H., Wilson D., Shin H., S., i inni, J. Apel. Polimer Sci. 86, (2002), 1181-1188.
20. Kim Y., H., Sun G., Textil Res J. **70**, (2000) 728-733.
21. Russell A., D., J. Hosp. Infect. **57**, (2004) 97-104.
22. Payne J., D., Antimicrobial Treatment of Textile Materials; Pat. USA 5700742 (1997).
23. Sutterlin H., Alexy R., Kummerer K., Ecotoxicology &Environmental Safety **71**, (2008) 498-505.
24. Minghua M., Gang Sun, Dyes and Pigments, **66**, (2005) 33-41.
25. Lim S., H., Hudson S., M., J. Macromol. Sci Polymer Rev., **43**, (2003), 223-269.
26. Majeti N., V., Kumar R., Reactive & Functional Polymers, **46**, (2000), 1-27.
27. Lim S., H., Hudson S., M., Carbohydrate Polimer **56**, (2004), 227-234.
28. Singh R., Jain A., Panwar S., Gupta D., Khare S., K., Dyes and Pigments, **66**, (2005) 99-102.
29. Sun G., Xu X., Textile Chemist and Colorist, 31, (1999), 31-35.
30. Perkin S. W., Text. Chemist and Colorists; 32 (4) 24-27, 2000.
31. Ureyen M. E., Gurkan P., Namligoz E. S., Armakan D. M., Dogan A.; AATCC Review 2010 p48-54.
32. Palacin F., Melliand International 1997 (3) 169-172.
33. Srinivasan M., Gatewood B. M., T.; Text. Chemist and Colorists; 32 (4) 36-43, 2000.
34. Gantz G. M., Sumner W. G., Tex. Res. J. 27 (3) 244 – 251.
35. Holme I.; International Dyer 2003 (4) 9 -10.
36. Antimicrobial Fabrics Help Fight War Against Germs, http://www.textilesintelligence.com.

Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki

Dążąc do ujednolicenia zasad i metod oceny wytwarzanych w kraju barwnych wyrobów włókienniczych prowadzimy działania w zakresie ciągłej sprzedaży następujących artykułów do badań i oceny odporności wybarwień zgodnych z wprowadzonymi w Polsce normami europejskimi EN i ISO 105.

Lista oferowanych aktualnie artykułów jest następująca:

1. Szara skala do oceny zmian barwy PN EN ISO 105 A02.
2. Szara skala do oceny stopnia zabrudzenia bieli, PN EN ISO 105 A03.
3. ECE detergent w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C06.
4. Mydło do prania w opakowaniach po 2 kg, PN EN ISO 105 C01-C05.
5. Tkanina towarzysząca wiskozowa (w metrach), PN EN ISO 105 F02.
6. Tkanina towarzysząca poliamidowa (w metrach), PN EN ISO 105 F03.
7. Tkanina towarzysząca poliestrowa (w metrach), PN EN ISO 105 F04.
8. Tkanina towarzysząca poliakrylonitrylowa (w metrach). PN EN ISO 105 F05.
9. Tkanina towarzysząca wieloskładnikowa (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F10.
10. Tkanina towarzysząca bawełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F02.
11. Tkanina towarzysząca wełniana (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F01.
12. Tkanina towarzysząca bawełniana do badania odporności wybarwień na tarcie (pocięta w paczkach), PN EN ISO 105 F09.
13. Błękitna skala do badania odporności barwy na światło, PN EN ISO 105 B01 do B06.
14. Tkanina do oceny rzeczywistej wilgotności podczas badania odporności na światło, ISO 105 seria B.
15. Skala do wizualnej oceny głębokości wybarwienia.

Artykuły te są do nabycia w siedzibie Fundacji Rozwoju Polskiej Kolorystyki, Pl. Komuny Paryskiej 5a, pok. 403 tel. 632 89 57 w każdą środę w godzinach 9.00 - 12.00 i w każdy piątek w godzinach 12.00 – 15.00.

Informacji dotyczących składania zamówień i sposobu zakupu udziela mgr inż. Teresa Basińska, tel dom. 640 43 93 – wtorek, czwartek w godzinach 8.00 – 14.00.

Zainteresowane osoby i instytucje prosimy o składanie pisemnych zamówień na wyżej wymienione artykuły. Oczekujemy również propozycji rozszerzenia dostępnej listy artykułów zgodnie z potrzebami.

Na życzenie odbiorców, dla oferowanych produktów dostarczamy razem z produktem specjalny certyfikat zgodności.

ISBN 978-83-927176-2-1