

Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ
Anetta WALAWSKA
Joanna OLCZYK
Teofil JESIONOWSKI

WPŁYW PRZYSPIESZONEGO STARZENIA NA WŁAŚCIWOŚCI OCHRONNE I PARAMETRY UŻYTKOWE NOWO OPRACOWANYCH MATERIAŁÓW WŁÓKIENNICZYCH BARIEROWYCH PRZED PROMIENIOWANIEM UV

STRESZCZENIE *Funkcjonalizacja tekstyliów z zastosowaniem nanotechnologii, a w szczególności wprowadzanie do tworzywa lub na powierzchnię nośników włókienniczych nanocząstek funkcjonalnych, stanowi obecnie priorytetowy kierunek rozwoju inżynierii materiałów włókienniczych, umożliwiając uzyskiwanie wyrobów charakteryzujących się właściwościami nieosiągalnymi przy zastosowaniu technologii konwencjonalnych. W obszarze działań naukowych, dotyczących funkcjonalizacji wyrobów włókienniczych, prowadzone są badania m.in. w zakresie nadawania tekstyliom nowych właściwości, w tym łączenia wielu funkcji, np. właściwości antybakteryjnych, absorbujących promieniowanie nadfioletowe (UV), fotokatalitycznych, dezodorujących.*

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV i użytkowych, zmodyfikowanych przy zastosowaniu innowacyjnych metod, wyrobów włókienniczych przeznaczonych na osłony obiektów muzealnych, księgozbiorów. Materiały takie uzyskano poprzez inkorporację w strukturę wyrobów z włókien poliestrowych nowo opracowanych modyfikatorów na bazie zmikronizowanych tlenków metali (TiO_2 , ZnO). Ponadto omówiono wpływ przyspieszonych badań starzeniowych na właściwości barierowe przed UV oraz użytkowe badanych wyrobów.

Słowa kluczowe: *UPF*, właściwości barierowe dla UV, badania starzeniowe, właściwości antybakteryjne*

prof. dr inż. Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ
dr inż. Anetta WALAWSKA, mgr inż. Joanna OLCZYK
e-mail: ledakowicz@iw.lodz.pl; awalawska@iw.lodz.pl; olczyk@iw.lodz.pl
Instytut Włókiennictwa

prof. dr inż. Teofil JESIONOWSKI
e-mail: Teofil.Jesionowski@put.poznan.pl
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, ZESZYT 256, 2011

1. WSTĘP

W ostatnich latach w przemyśle włókienniczym pojawiły się nowe technologie, określane jako technologie wartości dodanej (ang. *adding-value-technologies*). Technologie te umożliwiają wytwarzanie tekstyliów funkcjonalnych, a także tekstyliów tzw. „inteligentnych”. Dynamiczny rozwój włókienniczych wyrobów funkcjonalnych oparty jest na postępie w chemii i technologii przetwarzania polimerów, a w szczególności nanotechnologii.

Dotychczas podstawowym obszarem zastosowań nanotechnologii we włókiennictwie jest wykorzystanie różnego rodzaju funkcjonalnych nanocząstek, najczęściej nieorganicznych, jak też kompozytów polimerowych z ich udziałem. Domieszkowanie takich nanocząstek w ukierunkowany sposób modyfikuje właściwości włókien lub wyrobów włókienniczych [1-3, 10, 17].

Nanocząstki tlenków metali takich jak np. TiO_2 , ZnO należą do grupy związków chemicznych wykazujących bioaktywność, właściwości absorpcji promieniowania nadfioletowego (UV) oraz zdolności do fotooksydacji substancji organicznych. Wprowadzanie takich nanocząstek w strukturę nośnika włókienniczego pozwala uzyskać nowe włókiennicze materiały o właściwościach fotokatalitycznych, barierowych wobec promieniowania UV i mikroorganizmów.

Jednym z kierunków badań rozwojowych są tekstylia o właściwościach barierowych dla promieniowania UV przeznaczone na odzież ochronną oraz do zastosowań w budownictwie i wyposażeniu wnętrz. Do ochrony przed promieniowaniem słonecznym w pomieszczeniach mieszkalnych, użyteczności publicznej (biura, archiwa, muzea) wykorzystuje się wyroby włókiennicze – tkaniny i dzianiny, rzadziej włókniny, w postaci rolet, zasłon, żaluzji wewnątrz budynku oraz markiz na zewnątrz nad oknami [8]. W wielu doniesieniach naukowych zostało potwierdzone negatywne oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na oczy i skórę człowieka, jak też destrukcyjny wpływ promieniowania UV emitowanego przez naturalne i sztuczne źródła światła na eksponaty muzealne. Działanie promieniowania UV na materię związane jest z procesami fotolizy, tzn. rozszczepienia (rozrywania) wiązań chemicznych na skutek absorpcji promieniowania. W przypadku sektora osłonowego ważne jest zapewnienie odpowiednich właściwości ochronnych przed UV po procesach starzenia tych wyrobów, które odpowiadają rzeczywistym warunkom użytkowania.

W ostatnich latach nastąpił wzrost zainteresowania badaczy tzw. syndromem „chorego budynku”. W tym zakresie badano wpływ cyrkulacji powietrza, materiałów budowlanych, farb i klejów użytych do wykończenia wnętrz, na zdrowie i dobre samopoczucie człowieka. Z raportu WHO wynika, że w co trzecim

badanym budynku biurowym wykryto aż 300 szkodliwych substancji chemicznych, w tym m.in. formaldehyd i styren, emitowane przez materiały budowlane, wyroby włókiennicze i wyposażenia wnętrz [13]. Największe stężenie występowało w nowych budynkach. Dodatkowo bakterie i grzyby rozwijające się w klimatyzatorach i w pomieszczeniach z powodu szczelnych okien, przyczyniają się do występowania częstych schorzeń dróg oddechowych, alergii, bólu i zawrotów głowy, osłabienia odporności, dolegliwości dermatologicznych oraz choroby nowotworowe, będące następstwem oddziaływania substancji rakotwórczych, takich jak formaldehyd zawarty w dymie tytoniowym, azbest czy radon. Powłoki fotokatalityczne z udziałem ditlenku tytanu [TiO₂] mogą ograniczyć te negatywne zjawiska. Degradacja fotokatalityczna jest procesem cieszącym się coraz większym zainteresowaniem, szczególnie w przypadku systemów oczyszczania powietrza czy ścieków [5, 9, 11, 12, 15].

W ramach projektu współfinansowanego ze środków POIG.01.03.01-00-06/08 w latach 2007-2013 jako projekt kluczowy Envirotex, koordynowanego przez Instytut Włókiennictwa w Łodzi, zostały opracowane technologie nowych materiałów barierowych dla promieniowania UV przeznaczonych na odzież ochronną i osłony obiektów muzealnych, księgozbiorów, które spełniają opracowane także w ramach niniejszego projektu, kryteria oceny.

Celem prezentowanej pracy była analiza wpływu promieniowania UV emitowanego ze sztucznych źródeł światła lub pochodzącego ze światła słonecznego po przejściu przez szybę okienną na właściwości ochronne i użytkowe opracowanych materiałów chroniących przed promieniowaniem UV przeznaczonych na rolety, zasłony.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. Materiały

Materiały włókiennicze

Do badań zastosowano następujące wyroby włókiennicze:

- włókninę poliestrową o masie powierzchniowej 100 g/m², otrzymaną technologią hydrodynamiczną (*aqua-jet*);
- tkaninę poliestrową o splocie skośnym i masie powierzchniowej 100 g/m²;
- tkaninę poliestrową o splocie skośnym, poddaną wstępnej obróbce alkalicznej o masie powierzchniowej 97 g/m².

Absorbery UV

Preparaty ditlenku tytanu

Do modyfikacji materiałów włókienniczych użyto komercyjnych preparatów zmikronizowanego TiO_2 – TYTANPOL[®] (prod. Police S.A. w Szczecinie):

- **A11** – pigment o odmianie anatazu, polidispersyjność 0,218;

oraz preparatów uzyskanych w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w wyniku powierzchniowej modyfikacji Tytanpolu[®] A11 wybranymi silanowymi związkami pro adhezyjnymi, uzyskując pochodne:

- **TK41** – A11 + 1 cz. wag. (w przeliczeniu na 100 cz. wag. TiO_2) winylo-trimetoksylan; o średniej średnicy cząstek 342 nm, polidispersyjność 0,117.
- **TK44** – A11 + 1 cz. wag. (w przeliczeniu na 100 cz. wag. TiO_2) N-2-(aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylan; polidispersyjność 0,102.

Preparat tlenku cynku

- **Z11** – otrzymany metodą precypitacji emulsyjnej o średniej średnicy cząstek 396 nm, polidispersyjność 0,161.

Modyfikacja wyrobów włókienniczych tlenkami metali

Z użyciem wymienionych preparatów przygotowano pasty powlekające w formie zwartej o odpowiednich właściwościach: jednolitej dyspersji, odpowiedniej lepkości, optymalnych proporcjach gwarantujących uzyskanie powłoki, która nadawałaby wyrobom odpowiedni chwyt. Każda pasta zawierała: preparat tlenku metalu, środek zwilżający, żywicę styrenowo-akrylową, środek zagęszczający.

Pasty powlekające były nanoszone metodą powlekania na powierzchnię wyrobów włókienniczych przy wykorzystaniu ciągu powlekająco-dogrzewającego (firmy Mathis, Szwajcaria) KTF-350S, z zastosowaniem noża przeznaczonego do past o niskiej lepkości. Próby powlekania wykonywano techniką noża podpartego. Zastosowano szczelinę 0,05 mm. Bezpośrednio po powlekanii próbki wyrobu włókienniczego były suszone/dogrzewane przez 6 minut w temperaturze 120°C.

Określono metodą wagową stopień naniesienia tlenków metali na powierzchnię i w strukturę wyrobów włókienniczych oraz dokonano oceny mikrostruktury powierzchni wyrobów włókienniczych modyfikowanych tlenkami metali za pomocą mikroskopu SEM Zeiss VO40.

2.2. Ocena właściwości nośników włókienniczych po modyfikacji tlenkami metali

Badano szereg właściwości modyfikowanych tlenkami metali wyrobów włókienniczych przeznaczonych na osłony ochronne przed promieniowaniem UV:

Właściwości ochronne przed promieniowaniem ultrafioletowym

Wobec braku norm dotyczących oceny właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV dla materiałów włókienniczych przeznaczonych na rolety i zasłony, stanowiących barierę przed szkodliwym działaniem promieniowania UV (w zakresie 290-400 nm), posłużono się normą PN-EN 13758 Część 1 i 2, dotyczącą określania właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV wyrobów włókienniczych przeznaczonych na odzież. Dla porównawczej oceny takich właściwości wykorzystano zaproponowane przez Instytut Elektrotechniki w Warszawie w ramach projektu kluczowego Envirotex kryteria oceny barierowych materiałów włókienniczych przeznaczonych na zasłony, rolety.

Zgodnie z opracowanymi kryteriami oceny barierowych materiałów włókienniczych [6, 18], transmitancja UV powinna być mniejsza od 2%, (redukcja promieniowania powyżej 98%), a wartość współczynnika ochrony UPF* (ang. *Ultraviolet Protection Factor*) powinna być wyższa niż 50.

Właściwości ochronne przed promieniowaniem UV badano ponownie po 200 godzinach ekspozycji w komorze starzeniowej [6,18].

Właściwości użytkowe

Oceniano je także przed i po 200 godzinach ekspozycji w komorze starzeniowej [6]. Oceniano zmianę właściwości wytrzymałościowych według normy PN-EN ISO 13934-1:2002. Zmianę barwy próbek wyrobów włókienniczych modyfikowanych metodą powlekania pastami zawierającymi tlenki metali po procesie przyspieszonego starzenia określono organoleptycznie według pięciostopniowej szarej skali, gdzie 5 oznacza brak zmiany barwy, 1 – zmianę największą.

Badania starzeniowe wykonywano w aparacie UV 2000 Atlas, wyposażonym w zestaw 8 promienników UV o mocy 40 W każdy, emitujących promieniowanie o długości 300-400 nm. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 4892-2. Na zamocowane w komorze aparatu nieruchome próbki działano promieniowaniem UV w warunkach jak dla oświetlenia sztucznego pochodzącego od źródeł światła i systemów oświetleniowych lub światła słonecznego po przejściu przez szybę okienną. W tym celu w komorze starzeniowej zainstalowano świetlówki fluorescencyjne UV o maksimum promieniowania przy długości fali 351 nm. Poziom natężenia napromienienia dla tej

długości fali ustawiono na $0,55 \text{ W/m}^2$ na powierzchni próbek oraz ustalono stałą temperaturę 60°C . Promieniowaniem UV naświetlano zarówno próbki badane, jak i niebieski wzorzec wełniany.

Czas wykonywania prób starzeniowych materiałów włókienniczych ograniczono do 200 godzin, co odpowiada dawce promieniowania, przy której zmiana barwy na niebieskim wełnianym wzorcu 7 odpowiada stopniowi 4 według szarej skali.

Badania starzeniowe wykonano w Instytucie Elektrotechniki w Warszawie.

Właściwości antydrobnoustrojowe

Oceniano je metodą skryningową jakościową zgodnie z PN-EN ISO 20645 (test dyfuzyjny na płytce z agarem). Do badań wytypowano bakterie Gram-dodatnie (G+): *Micrococcus flavus*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, bakterie Gram-ujemne (G-): *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* oraz grzyby: *Candida albicans*, *Aspergillus niger*.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Charakterystyka nośników włókienniczych powlekanych tlenkami metali

TABELA 1

Stopień naniesienia tlenku (ZnO , TiO_2) na nośnik włókienniczy

Próbka	Stopień naniesienia tlenku na wyrób włókienniczy [g/m^2]
WPES/A11	4,22
WPES/TK44	5,56
WPES/Z11	5,61
TPES/A11	1,95
TPES/TK41	1,87
TPES/TK44	2,01
TPES/Z11	2,14
TPES/alk/A11	4,10
TPES/alk/Z11	4,14

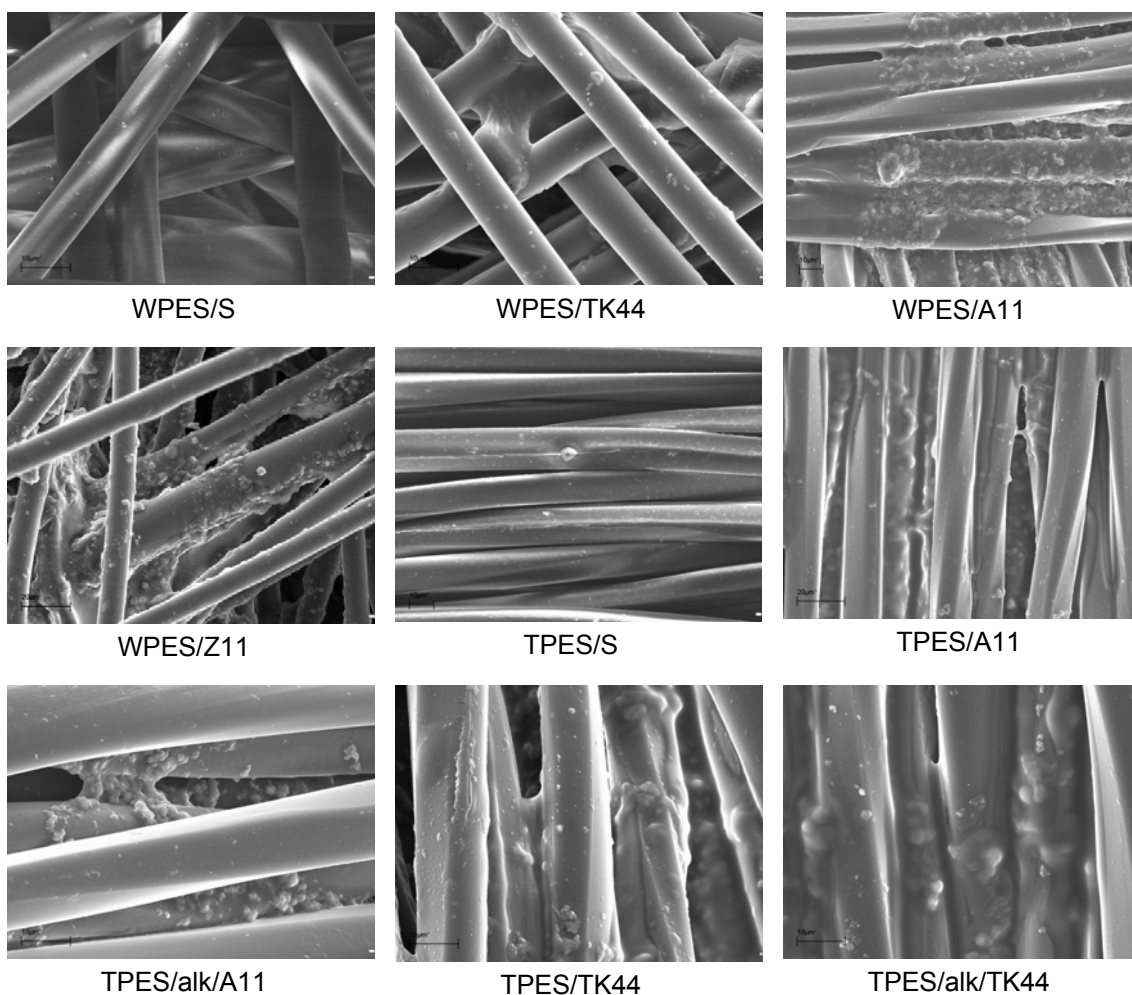
Do funkcjonalnych wykończeń wyrobów włókienniczych wykorzystano: próbki bieli tytanowej – Tytanpol[®] A11, będący pigmentem o odmianie anatazowej (zawiera $\geq 98\%$ anatazu); preparaty uzyskane w wyniku powierzchniowej modyfikacji Tytanpolu[®] A11 wybranymi silanowymi związkami proadhezyjnymi (preparaty TK41, TK44) oraz tlenek cynku Z11 [17].

Analiza wyników badań stopnia naniesienia tlenków na powierzchnię i w strukturę wyrobów włó-

kienniczych pozwala stwierdzić, że powlekana tkanina poliestrowa niepoddana obróbce wstępnej charakteryzuje się stopniem naniesienia TiO_2 , ZnO wynoszącym ok. $2,0 \text{ g/m}^2$, natomiast włóknina poliestrowa ok. $4,0\text{-}5,6 \text{ g/m}^2$ – przy zastosowaniu szczeliny podającej $0,05 \text{ mm}$ (tab. 1).

Wstępna obróbka alkaliczna tkaniny poliestrowej, powodująca naruszenie gładkiej struktury powierzchni włókien poliestrowych oraz skutkująca zwiększeniem adhezji pasty do powierzchni tych włókien, przyczynia się do istotnego zwiększenia stopnia naniesienia pasty, a przede wszystkim zawartych w niej modyfikatorów tlenkowych, na tkaninę – stopień naniesienia ok. $4,0 \text{ g/m}^2$ (tab. 1).

Analiza obrazów mikroskopowych SEM zmodyfikowanych wyrobów włókienniczych wykazała obecność na ich powierzchni cienkich, często nieciągłych powłok, zawierających zmikronizowane cząstki tlenków metali.

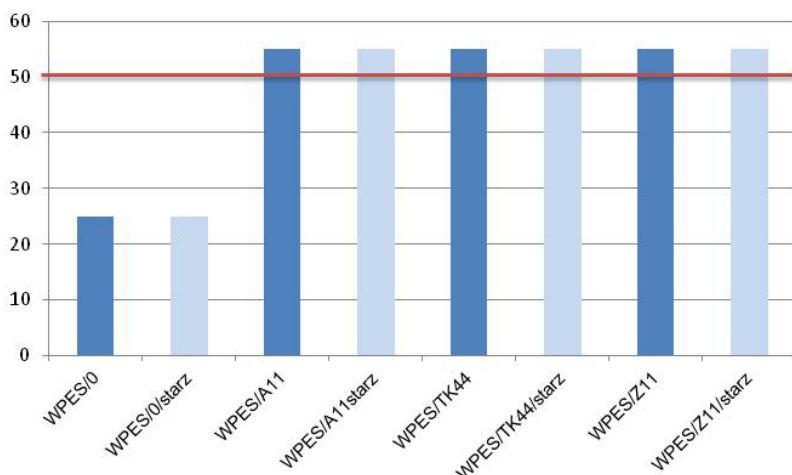


Rys. 1. Zdjęcia SEM włókniny oraz tkaniny poliestrowej powlekanej wybranymi TiO_2 lub ZnO

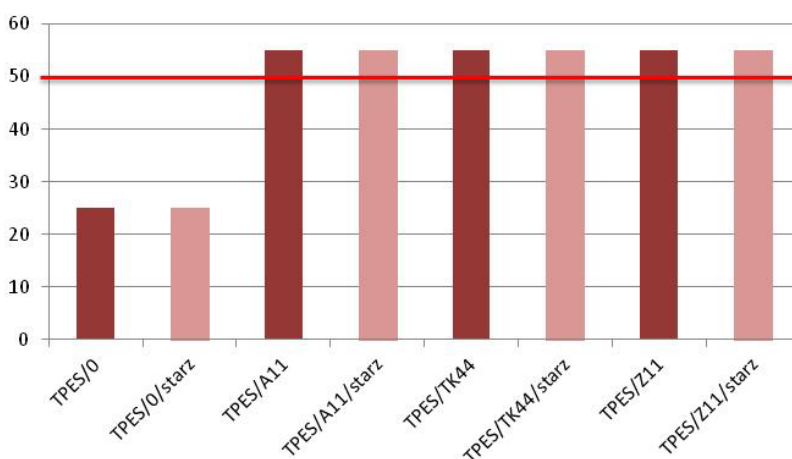
3.2. Właściwości wyrobów włókienniczych modyfikowanych preparatami tlenków metali

Zgodnie z zaproponowanymi kryteriami oceny właściwości barierowych wyrobów włókienniczych, przeznaczonych na elementy osłonowe, w szczególności obiektów muzealnych i zbiorów archiwalnych przed szkodliwym promieniowaniem UV, przyjmuje się, że gdy wartość $UPF^* > 50$, wyrób jest barierowy [6, 18].

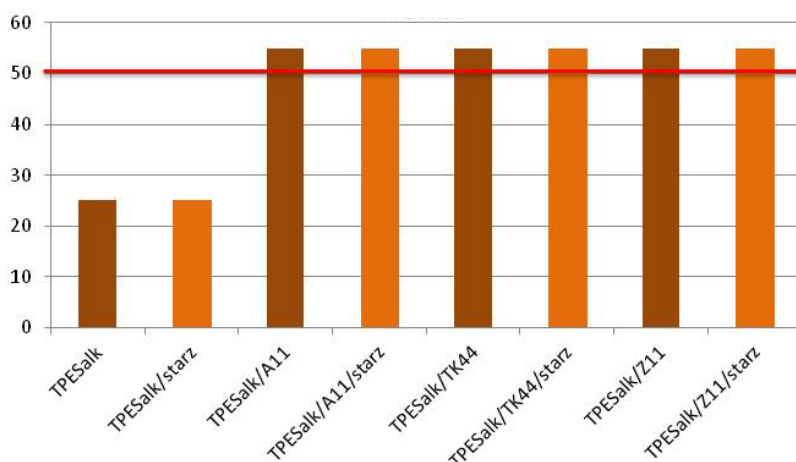
Analiza wyników badań współczynnika transmitancji wybranych wyrobów włókienniczych przed rozpoczęciem procesu starzeniowego i po 200 godzinach narażenia w komorze starzeniowej pozwala stwierdzić, że wartość współczynnika UPF^* dla wszystkich badanych próbek poliestrowych wyrobów włókienniczych (włókna poliestrowa, tkanina poliestrowa, tkanina poliestrowa alkalizowana) modyfikowanych ditlenkiem tytanu oraz tlenkiem cynku nie ulega zmianie i wynosi powyżej 50. Z rezultatów badań przedstawionych na rysunkach 2-4 jednoznacznie wynika, że proces starzenia nie wpływa na obniżenie wartości UPF^* modyfikowanych wyrobów.



Rys. 2. Zmiany współczynnika UPF^* włókny poliestrowej modyfikowanej tlenkami metali przed rozpoczęciem starzenia oraz po 200 godzinach starzenia



Rys. 3. Zmiany współczynnika UPF^* tkaniny poliestrowej modyfikowanej tlenkami metali przed rozpoczęciem starzenia oraz po 200 godzinach starzenia



Rys. 4. Zmiany współczynnika UPF* tkaniny poliestrowej alkalizowanej modyfikowanej tlenkami metali przed rozpoczęciem starzenia oraz po 200 godzinach starzenia

Po procesie przyspieszonego starzenia zaobserwowano zmiany wytrzymałości zmodyfikowanych poliestrowych wyrobów włókienniczych (tab. 2-3). Na ogół odnotowywano zmniejszenie wartości siły zrywającej w kierunku wzdłużnym i poprzecznym w granicach od około 20% do około 50%.

W tabelach 2-3 zmianę barwy próbek określono organoleptycznie według pięciostopniowej szarej skali, gdzie 5 oznacza brak zmiany barwy, 1 – zmianę największą.

TABELA 2

Właściwości zmodyfikowanej włókniny poliestrowej po procesie przyspieszonego starzenia

Oznaczenie próbki	Zmiana barwy	Siła zrywająca, N		Zmiany wytrzymałości na rozciąganie, %
		kierunek wzdłużny	kierunek poprzeczny	
Włóknina 100% PES surowa	–	249	373	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 2,0% k.p. – 2,9%
Włóknina PES surowa, po procesie starzenia	4-5	244	362	
Włóknina 100% PES, modyfikowana A11	–	384	271	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 50% k.p. – 30%
Włóknina 100% PES, modyfikowana A11, po procesie starzenia	2-3	193	191	
Włóknina 100% PES, modyfikowana TK44	–	276	373	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 23% k.p. – 53%
Włóknina 100% PES, modyfikowana TK44, po procesie starzenia	2-3	360	175	
Włóknina 100% PES, modyfikowana Z11	–	408	260	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 48% k.p. – 43%
Włóknina 100% PES, modyfikowana Z11, po procesie starzenia	4-5	212	147	

TABELA 3

Właściwości zmodyfikowanej tkaniny poliestrowej po procesie przyspieszonego starzenia

Oznaczenie próbki	Zmiana barwy	Siła zrywająca, N		Zmiany wytrzymałości na rozciąganie, %
		kierunek wzdłużny	kierunek poprzeczny	
Tkanina 100% PES surowa	–	1170	1290	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 3% k.p. – 0%
Tkanina 100% PES surowa, po procesie starzenia	4-5	1130	1290	
Tkanina 100% PES, modyfikowana A11	–	1250	1190	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 34% k.p. – 39%
Tkanina 100% PES, modyfikowana A11 po procesie starzenia	3-4	830	730	
Tkanina 100% PES, modyfikowana TK44	–	1180	1240	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 40% k.p. – 40%
Tkanina 100% PES, modyfikowana TK44 po procesie starzenia	3-4	703	744	
Tkanina 100% PES, modyfikowana Z11	–	1180	1250	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 32% k.p. – 53%
Tkanina 100% PES, modyfikowana Z11 po procesie starzenia	4-5	804	568	
Tkanina 100% PES alkalizowana, surowa	–	1140	1270	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 3% k.p. – 2%
Tkanina 100% PES alkalizowana po procesie starzenia	4-5	1099	1250	
Tkanina 100% PES alkalizowana A11	–	1150	1220	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 15% k.p. – 46%
Tkanina 100% PES alkalizowana A11 po procesie starzenia	3	972	657	
Tkanina 100% PES alkalizowana TK44	–	1180	1150	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 32% k.p. – 40%
Tkanina 100% PES alkalizowana TK 44 po procesie starzenia	3-4	800	695	
Tkanina 100% PES alkalizowana Z11	–	1150	1220	Zmiany siły zrywającej: k.w. – 25% k.p. – 43%
Tkanina 100% PES alkalizowana Z11 po procesie starzenia	4-5	859	692	

Wskutek długotrwałego oddziaływania promieniowania UV (w zakresie 300-400 nm) także barwa wyrobów włókienniczych modyfikowanych tlenkami metali uległa zmianie. Dla tkaniny oraz włókniny poliestrowej modyfikowanej preparatem tlenku cynku Z11 odnotowano ledwie dostrzegalną zmianę barwy wynoszącą 4-5, podobnie jak dla próbek niemodyfikowanych poddanych procesowi starzenia. Nieco większe zmiany w kierunku zażółcenia zaobserwowano dla próbek wyrobów włókienniczych powlekanych ditlenkiem tytanu (A11, TK41, TK44) – od 3-4 dla tkaniny poliestrowej do 2-3 dla włókniny poliestrowej (tab. 2-3).

TABELA 4

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe wyrobów włókienniczych zawierających w swej strukturze różne preparaty ditlenku tytanu modyfikowanego aminosilanami lub tlenku cynku (Z11)

Próbka*	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Micrococcus flavus</i>	<i>Pseudomonas aerugin.</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Candida albicans</i>
WPES/S (niemodyfikowana)	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie
WPES/TK41	Niedostat. działanie	Dobre działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Granica działania	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie
WPES/Z11	Granica działania	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Niedostat. działanie	Dobre działanie	Dobre działanie
TPES/S	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie
TPES/A11	Granica działania	Dobre działanie	Granica działania	Granica działania	Granica działania	Niedostat. działanie	Dobre działanie
TPES/TK44	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie
TPES/alk/A11	Granica działania	Dobre działanie	Granica działania	Granica działania	Granica działania	Niedostat. działanie	Dobre działanie
TPES/alk/TK44	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Dobre działanie	Niedostat. działanie	Niedostat. działanie

* WPES – włóknina poliestrowa; TPES – tkanina poliestrowa; alk – tkanina po obróbce alkalicznej

Próbki tkaniny poliestrowej, zarówno poddanej wstępnej obróbce alkalicznej, jak i bez takiej obróbki, zawierające w swej strukturze preparaty ditlenku tytanu wykazały działanie hamujące rozwój bakterii, przy czym lepszy efekt

odnotowano dla próbek modyfikowanych preparatem TK44 niż A11 wykazujących skuteczność na granicy działania. Natomiast działanie przeciwwgrzybiczne wobec *Candida albicans* wykazały próbki tkaniny poliestrowej modyfikowanej preparatem A11 (tab. 4).

Bardzo dobre działanie hamujące rozwój niemal wszystkich badanych mikroorganizmów (z wyjątkiem bakterii *Pseudomonas aeruginosa*) wykazały próbki włókniny poliestrowej powlekanej pastą zawierającą preparat tlenku cynku – Z11 (tab. 4).

4. PODSUMOWANIE

Nanostrukturalne kompozyty włókiennicze zawierające w swojej strukturze TiO_2 lub ZnO uzyskują właściwości barierowe wobec promieniowania UV i mikroorganizmów.

Wyniki badań współczynnika UPF* w zakresie 290-400 nm potwierdziły właściwości barierowe przed promieniowaniem UV materiałów włókienniczych modyfikowanych cząstkami TiO_2 lub ZnO . Współczynnik UPF* dla modyfikowanych próbek zarówno przed, jak i po zakończeniu prób starzeniowych, jest większy niż 50.

W efekcie procesu starzenia nastąpiło pogorszenie właściwości użytkowych; wytrzymałość na rozciąganie spadła o ok. 20-50%; zmieniła się barwa wyrobów włókienniczych zawierających w swej strukturze ditlenek tytanu. Żółknięcie wyrobów włókienniczych modyfikowanych TiO_2 można ograniczyć na przykład poprzez ich wybarwienie.

W wyniku modyfikacji tlenkami metali poliestrowe wyroby włókiennicze zyskują dodatkową funkcję – charakteryzują się działaniem hamującym rozwój mikroorganizmów, szczególnie bakterii. Najlepszy efekt oddziaływania na zahamowanie wzrostu mikroorganizmów wykazała włóknina poliestrowa powlekana preparatem Z11.

Dzięki uzyskanym właściwościom materiały włókiennicze funkcjonalizowane za pomocą TiO_2 lub ZnO mogą być stosowane jako osłony księgozbiorów, zbiorów muzealnych, jak również jako elementy wyposażenia wnętrz. Metoda otrzymywania innowacyjnych włókienniczych materiałów barierowych wobec promieniowania UV i drobnoustrojów, zawierających w swej strukturze zmikronizowany ditlenek tytanu, jest przedmiotem zgłoszenia patentowego nr PCT/PL/2011/000120, pierwszeństwo PL 29.11.2010/P 393 076.

LITERATURA

1. Baran E.: Dwutlenek tytanu, Rynek Chemiczny 3, 2006.
2. Becheri A., Dürr M., Lo Nostro P., Baglioni P.: Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers, *J Nanopart Res* 10 (2008), 679-689.
3. Brzeziński S.: Perspektywy zastosowania nanotechnologii do wytwarzania wyrobów "high-tech" oraz "inteligentnych", XXI Seminarium Polskich Kolorystów, Olsztyn, wrzesień 2005.
4. Czajkowski W., Paluszkiewicz J.: Absorbery promieniowania ultrafioletowego stosowane w przemyśle włókienniczym, Materiały konferencyjne XXIII Seminarium Polskich Kolorystów.
5. Haque M., Muneer M.: TiO₂ – mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments* 75 (2007), 443-448.
6. Hemka L., Piotrowski L., Lewartowska J., Lota W.: Opracowanie metodyki badań oraz kryteriów oceny właściwości barierowych dla UV materiałów wyposażenia wnętrz i do budownictwa, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, zeszyt 245, 2010, s. 301-316.
7. Jarzębski A.: *Inżynieria Chem. Proc.* 25 (2004), s.239-249.
8. Jędrzejewski W., Królikowska H., Lota W., Mader K., Perkowski J.: Właściwości ochronne wyrobów odzieżowych przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, Konferencja N-T UVR, Warszawa 19-20.IX.2002.
9. Kasza T.: Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym. Praca doktorska.
10. Mahltig B., Böttcher H., Rauch K., Dickman U., Nitsche R., Fritz T.: Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers, *Thin Solid Films* 485 (2005), 108-114.
11. Shie J.-L. et al.: Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst, *Jurnal of Hazardous Materials* 155 (2008), 164-172.
12. Siwińska-Stefańska K., Ciesielczyk F., Jesionowski T., Sójka-Ledakowicz J., Lota W., Walawska A.: Evaluation of the Photocatalytic Properties of Textile Fabrics Modified with Titanium Dioxide of Anatase Structure, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, Nr 2 (85), 2011, 76-83.
13. Strona internetowa www.nanopac.pl.
14. Sun L., Rippon J.A., Cookson P.G., Koulaeva O., Wang X.: Effects of undoped and manganese-doped zinc oxide nanoparticles on the colour fading of dyed polyester fabrics, *Chemical Engineering Journal* 147 (2009), 391-398.
15. Textor T., Schroter F., Schollmeyer E.: Nanosol-coatings for textiles showing photocatalytic effects, *DWI-Reports*. (130), 32, 2006.
16. Wei Q.F., Huang F.L., Hou D.Y., Wang Y.Y.: Surface functionalisation of polymer nanofibres by sputter coating of titanium dioxide, *Applied Surface Science* 252.
17. Yadav A., Prasad V., Kathe A.A., Raj S., Yadav D., Sundaramoorthy C., Aran V.: Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles, *Bulletin of materials Science* Vol. 29, No. 6 (2006), 641-645.
18. Sprawozdanie „Opracowanie metodyki badań kryteriów oceny materiałów wyposażenia wnętrz oraz do budownictwa” wykonane przez Instytut Elektrotechniki w ramach projektu kluczowego Envirotex – niepublikowane, 2010.

INFLUENCE OF ACCELERATED AGEING PROCESS
ON THE PROTECTIVE PROPERTIES
AND WEAR PARAMETERS OF NEWLY DEVELOPED
TEXTILE UV BARRIER MATERIALS

Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ, Anetta WALAWSKA
Joanna OLCZYK, Teofil JESIONOWSKI

ABSTRACT *Functionalisation of textiles by nanotechnology methods, especially by introduction to textile substrate or onto its surface functional nanoparticles, constitutes one of the priorities in the development of textile material engineering. It allows to achieve textiles characterised with properties which are not attainable by means of conventional methods. In the area of textiles functionalisation the following research works (among others) are carried out: imparting new properties to textiles, including imparting multi-functional properties, e.g. antibacterial properties, UV absorbing, photo-catalytic and deodorising properties.*

In this paper, the results of tests on UV barrier and wear properties for textile materials modified according to innovative method and intended for covers of museum and book collections, were shown. Such materials were obtained by the incorporation of newly developed modifiers based on micronised metal oxides (TiO₂, ZnO) into the textiles made of polyester fibres. Moreover the influence of accelerated ageing tests on the UV barrier and wear properties was discussed as well. This publication was prepared within the key project – POIG no. 01.03.01-00-006/08 co-financed from the funds of European Regional Development Fund within the framework of the Operational Programme Innovative Economy.

Keywords: *Ultraviolet Protection Factor (UPF*), UV barrier properties, antibacterial properties, ageing test*



Dr inż. Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ, prof. nadzw. jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Od początku swojej kariery zawodowej jest związana z Instytutem Włókiennictwa, gdzie obecnie pełni rolę Dyrektora. Obszarem jej zainteresowań jest chemia włókiennicza, chemiczna i biochemiczna modyfikacja wyrobów włókienniczych, nanotechnologie, nowej generacji funkcjonalne materiały włókiennicze, inżynieria środowiska. Jest autorką ponad 100 artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach krajowych i zagranicznych, ponad 90 referatów oraz ponad 60 prac naukowych niepublikowanych. Jest współtwórcą 11 opatentowanych wynalazków oraz współautorem 19 oryginalnych technologii wdrożonych w zakładach włókienniczych.

Dr inż. Anetta WALAWSKA ukończyła studia na Wydziale Włókienniczym Politechniki Łódzkiej w 1994 roku. Jest adiunktem w Zakładzie Naukowym Chemii Włókienniczej i Modyfikacji Wyrobów Instytutu Włókiennictwa. Specjalność – chemiczna obróbka wyrobów włókienniczych.



Mgr inż. Joanna OLCZYK w roku 1999 ukończyła studia na Wydziale Włókiennictwa Politechniki Łódzkiej. Specjalność – chemiczna obróbka włókna. Jest asystentem w Zakładzie Naukowym Chemii Włókienniczej i Modyfikacji Wyrobów w Instytucie Włókiennictwa w Łodzi.

Dr hab. inż. Teofil JESIONOWSKI, prof. nadzw. w roku 1995 ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Jest zatrudniony na etacie profesora nadzwyczajnego Politechniki Poznańskiej. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna, fizykochemia powierzchni.



