

Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ
Wojciech CZAJKOWSKI
Joanna LEWARTOWSKA
Justyna MAMNICKA
Marcin H. KUDZIN
Wiesława LOTA

NOWE ABSORBERY ORGANICZNE DO MODYFIKACJI WYROBÓW Z WŁÓKIEN CELULOZOWYCH PRZEZNACZONYCH NA ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ PRZED PROMIENIOWANIEM NADFIOLETOWYM

STRESZCZENIE *Najważniejszym elementem ochrony skóry przed szkodliwym wpływem promieniowania ultrafioletowego naturalnego i emitowanego przez źródła sztuczne jest odzież wykonana z materiałów włókienniczych o odpowiednich właściwościach barierowych i użytkowych. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości barierowych przed promieniowaniem ultrafioletowym dzianiny bawełnianej modyfikowanej nowymi organicznymi absorberami UV opartymi na 1,3,5-triazynie typu reaktywnego i bezpośredniego. Skuteczność modyfikacji dzianiny bawełnianej, także po wielokrotnym praniu i ekspozycji na promieniowanie UV, sprawdzana była na dwuwiązkowym spektrofotometrze UV-Vis. Zbadano także właściwości użytkowe barierowej dzianiny bawełnianej przeznaczonej na środki ochrony indywidualnej, takie jak rękawiczki, koszulki z długim rękawem, nakrycia głowy.*

Słowa kluczowe: *absorbery UV, UPF, odzież chroniąca przed promieniowaniem UV*

dr inż. Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ, prof. IW
mgr inż. Joanna LEWARTOWSKA, mgr Marcin H. KUDZIN, mgr inż. Wiesława LOTA
e-mail: [info; lewartowska; kudzin; labchem]@iw.lodz.pl

Instytut Włókiennictwa
ul. Brzezińska 5/15, 92-103 Łódź

prof. dr inż. Wojciech CZAJKOWSKI, mgr inż. Justyna MAMNICKA
e-mail: justyna.mamnicka@gmail.com

Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 266, 2014

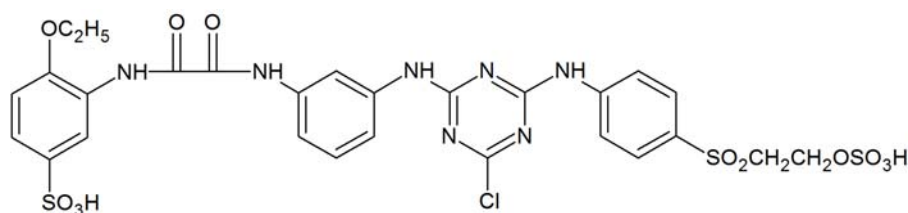
1. WSTĘP

Promieniowanie słoneczne jest czynnikiem kształtującym biosferę na Ziemi. Energia słoneczna poza oczywistym dostarczaniem światła i ciepła, uczestniczy w jednym z najważniejszych procesów biochemicznych – fotosyntezie. Jednakże ze względu na wzrost poziomu zanieczyszczenia atmosfery, zmniejszeniu ulega warstwa ozonowa, stanowiąca naturalną barierę chroniącą organizmy żywe przed wysokoenergetycznymi frakcjami tego promieniowania.

Promieniowanie ultrafioletowe, ze względu na swój znaczny potencjał destrukcyjny, powoduje szereg stanów chorobowych [1-3]. Wśród zagrożeń wynikających z nadmiernej ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe, wymienić należy zarówno pospolicie występujące poparzenia słoneczne, procesy fotostarzenia skóry, ale również różnego rodzaju reakcje fototoksyczne, choroby układu immunologicznego (immunosupresja) oraz niebezpieczne dla życia nowotwory skóry. Według danych zamieszczonych przez Światową Organizację Zdrowia w 2000 roku odnotowano ponad 200 tysięcy przypadków zachorowania na czerniaka, w tym 65 tysięcy przypadków śmiertelnych [4]. Ponadto WHO szacuje, że 10% spadek zawartości ozonu w atmosferze spowoduje zwiększenie o 4,5 tysiąca przypadków występowania czerniaka i aż o 300 tysięcy przypadków innych nowotworów skóry. American Cancer Society prognozuje natomiast, że w 2014 roku tylko na terenie Stanów Zjednoczonych odnotowanych zostanie ponad 76 tysięcy przypadków czerniaka, w tym blisko 10 tysięcy śmiertelnych [5]. Także w Polsce lekarze dermatolodzy alarmują, że bardzo niepokojący jest wzrost zachorowań na tę chorobę; według danych statystycznych, w latach 1982-2002 liczba zachorowań na czerniaka zwiększyła się trzykrotnie [6].

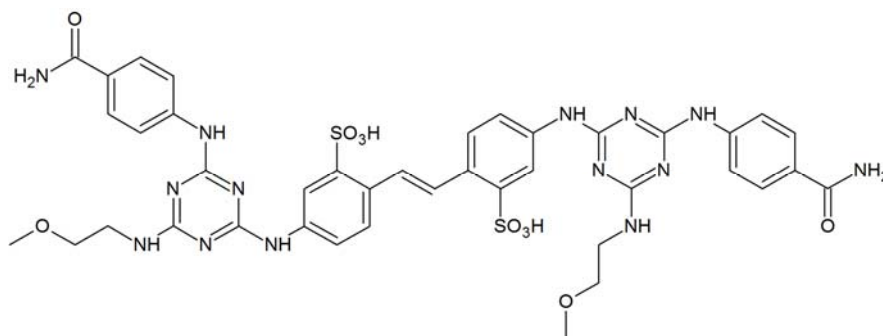
Z powyższych względów coraz bardziej istotna staje się ochrona skóry przed promieniowaniem ultrafioletowym, szczególnie w środowisku pracy. Na promieniowanie nadfioletowe narażonych jest wiele tysięcy osób wykonujących pracę w przestrzeni otwartej, jak również poddanych promieniowaniu emitowanego przez sztuczne źródła. Światowa Organizacja Zdrowia zaleca stosowanie odpowiedniej odzieży, zakrywającej możliwie jak największą powierzchnię ciała. Przewiewne wyroby z włókien celulozowych (bawełna, wiskoza), białe lub wybarwione w jasnych intensywnościach, nie zapewniają odpowiedniego poziomu ochrony. Barierowość tego typu wyrobów może być zwiększona przez zastosowanie specjalnej obróbki chemicznej. Od wielu lat prowadzone są prace nad syntezą szeregu absorberów UV, które po naniesieniu na wyrób włókienniczy, w znacznym stopniu zwiększają jego właściwości ochronne poprzez wzrost absorpcji promieniowania w zakresie ultrafioletowym. Na szczególną uwagę zasługują:

- **absorbery reaktywne**, które dzięki obecności odpowiednich ugrupowań chemicznych zdolne są do reakcji z grupami hydroksylowymi celulozy [8-10]. Przykład tego typu absorbera przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Przykład reaktywnego absorbera UV [7]

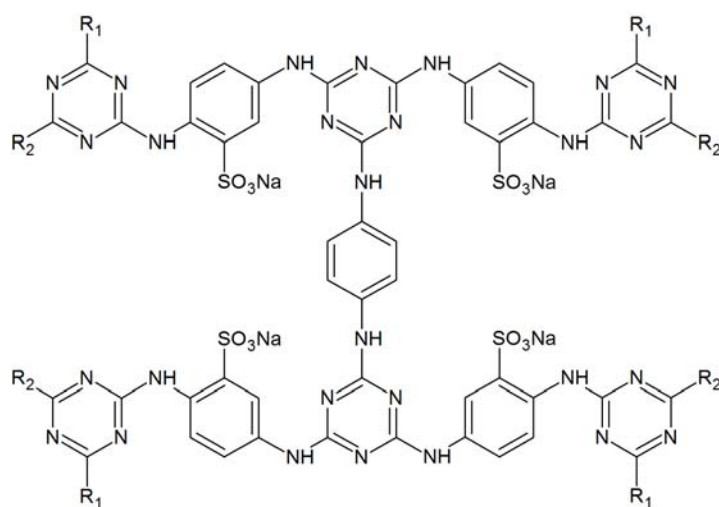
- **absorbery o charakterze bezpośrednim**, które podobnie jak barwniki bezpośrednie, ze względu na dużą liniową strukturę wykazują znaczne powinowactwo do włókna. Przykład tego typu absorbera przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Przykład absorbera UV o charakterze bezpośrednim [10]

- **absorbery o charakterze zasadowym**, które ze względu na obecny w cząsteczce formalny lub częściowy ładunek dodatni, są w stanie jonowo wiązać się z anionowymi grupami chemicznymi włókna [11]. Absorbery UV tego typu są niekiedy stosowane jako dodatki do środków piorących.

Instytut Włókiennictwa wraz z Politechniką Łódzką opracował szereg absorberów UV przeznaczonych do wyrobów celulozowych, posiadających charakter reaktywny lub bezpośredni [12-17]. Na szczególną uwagę zasługują absorbery zawierające w swoim składzie pierścienie symetrycznej 1,3,5-triazyny, wykazujące znaczną absorpcję molową przekraczającą $100000 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące dwóch opracowanych absorberów UV – o charakterze reaktywnym oznaczonego symbolem A8G oraz typu barwnika bezpośredniego oznaczonego symbolem A22. Absorbery te posiadają budowę chemiczną przedstawioną na rysunku 3.



A8G $R_1 = \text{Cl}$ $R_2 = 4\text{-}(\beta\text{-siarczanoetylo})\text{sulfonyloanilina}$ („p-ester”)
A22 $R_1 = R_2 = \text{NH}_2$;

Rys. 3. Budowa chemiczna organicznych absorberów UV A8G i A22

2. METODYKA BADAŃ

Synteza nowych absorberów UV

Pierwszym etapem otrzymywania zaprezentowanych absorberów UV była synteza odpowiedniej tetraaminy. Półprodukt otrzymano w wyniku trzyetapowej reakcji kondensacji 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazyny (chlorek cyjanuru) z odpowiednimi aminami aromatycznymi. Pierwszą kondensację prowadzono z kwasem 2,5-diaminobenzosulfonowym w temperaturze 0-5°C przy pH = 6-6,5. Po stwierdzeniu końca reakcji, do mieszaniny dodano kolejną porcję kwasu 2,5-diaminobenzosulfonowego, podniesiono temperaturę reakcji do 35-40°C i mieszano przy pH = 6,5±0,2. Po stwierdzeniu zaniku obecności kwasu 2,5-diaminobenzosulfonowego, do mieszaniny reakcyjnej dodano p-fenylenodiaminę w ilości 0,5 mola na 1 mol użytego chlorku cyjanuru. Stopniowo ogrzano mieszaninę reakcyjną do 85°C i podniesiono pH do 7,5. Po zakończeniu reakcji produkt wydzielono, odsączono i wysuszono, a następnie oznaczono zawartość procentową otrzymanej tetraaminy. Produkty finalne otrzymano przez kondensację tetraaminy z chlorkiem cyjanuru w ilości 4 mole chlorku cyjanuru na 1 mol półproduktu w temperaturze 0-5°C przy pH 6,5±0,2, po czym w przypadku absorbera UV reaktywnego (A8G) po zakończeniu reakcji do mieszaniny dodano odpowiednią ilość 4-(β-siarczanoetylo)sulfonyloaniliny (p-ester), podniesiono temperaturę do 40-45°C i kontynuowano reakcję do zaniku obecności p-estru. Produkt wydzielono przez dodanie chlorku sodu (20% w stosunku objętościowym) i odsączono. Wilgotną pastę produktu wymieszano z buforem fosforanowym o pH = 7 i wysuszono.

Odnośnie absorbera UV bezpośredniego (A22) po zakończeniu syntezy tetraaminy mieszaninę reakcyjną przeniesiono do kolby trójściennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, po czym po dodaniu roztworu amoniaku, temperaturę reakcji podniesiono do 45°C i kontynuowano mieszanie przez jedną godzinę. Przez kolejne dwie godziny reakcję prowadzono w temperaturze 80-85°C, a następnie produkt wydzielono przez dodanie chlorku sodu (20% w stosunku objętościowym), odsączono i wysuszono.

Sposoby syntezy nowych absorberów organicznych zostały objęte zgłoszeniami patentowymi [14-15]. Zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi, opracowano Karty Charakterystyki obydwu absorberów UV [18-19].

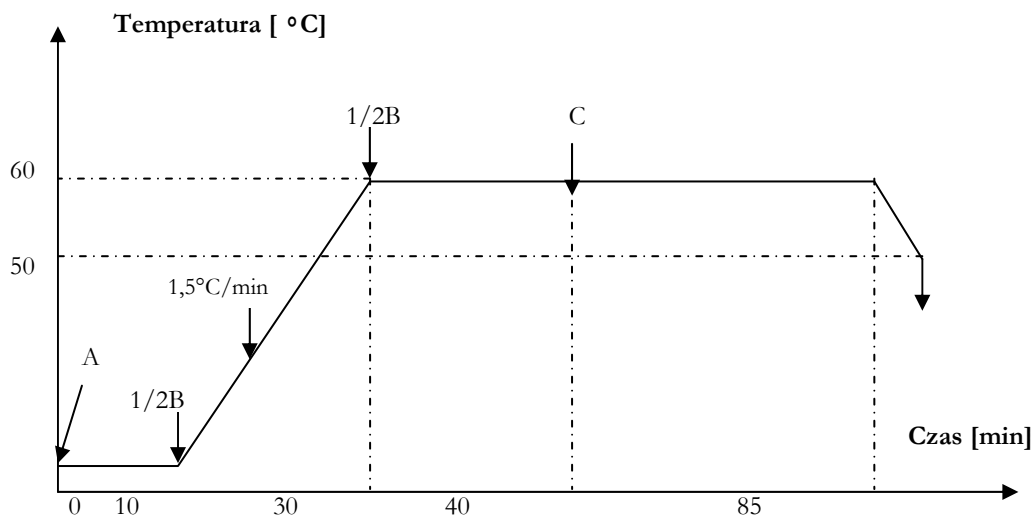
Materiał włókienniczy stosowany do badań

Do aplikacji absorbera UV reaktywnego (A8G) lub bezpośredniego (A22) zastosowano dzianinę bawełnianą wykonaną z przędzy o masie liniowej 25 tex, splocie lewo-prawym, o masie powierzchniowej 185 g/m², która została poddana procesowi bielenia nadtlakiem wodoru (biel chemiczna) w warunkach przemysłowych.

Modyfikacja dzianiny bawełnianej

Próbki dzianiny bawełnianej o masie 20 g poddawano procesowi obróbki chemicznej metodą okresową w laboratoryjnym aparacie barwiarskim firmy Ugolini. Wszystkie operacje mokre wykonywano z użyciem wody zmiękczonej.

Schemat aplikacji osobno reaktywnego absorbera A8G lub łącznie z barwnikiem reaktywnym (Synozol Yellow, Synozol Grey K-HL) przedstawiono na rysunku 4.



- A: absorber reaktywny A8G, barwnik reaktywny
 B: krystaliczny siarczan sodu 40 g/dm^3 w dwóch porcjach
 C: węglan sodu bezwodny 20 g/dm^3

Rys. 4 Schemat aplikacji reaktywnego absorbera UV A8G oraz barwnika reaktywnego na dzianinę bawełnianą

Proces obróbki dzianiny bawełnianej absorberem A22 lub absorberem razem z barwnikiem bezpośrednim (Błękit helionowy NBBL, Oranż helionowy 3RL) w intensywności 0,1% wykonywano w temperaturze 98°C w czasie 60 minut. Stosowano dodatek chlorku sodu w ilości 10 g/dm^3 na początku procesu.

Po aplikacji absorbera UV lub absorbera razem z barwnikiem następowało płukanie i kwaszenie w roztworze kwasu octowego 2 g/dm^3 .

Metody oceny

Ocena skuteczności modyfikacji dzianiny bawełnianej polegała na wykonaniu badań właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV po aplikacji badanych absorberów UV w różnych stężeniach oraz połączonej aplikacji absorbera i barwnika dla wybranego stężenia absorbera UV. Badania wykonano według normy europejskiej [20] przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru Jasco 550.

Zbadano również trwałość właściwości barierowych po procesie wielokrotnego prania, ekspozycji na promieniowanie UV oraz inne właściwości użytkowe dzianiny zmodyfikowanej bawełnianej, w aspekcie wymagań zawartych w opracowanych w ramach projektu kluczowego Envirotex, kryteriach oceny materiałów barierowych [21-22].

Opracowane kryteria oceny właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV naturalnym (odpowiednia wartość UPF, transmitancji UVA) oraz emitowanym przez źródła sztuczne (odpowiedni wskaźnik barierowości – klasa ochrony) materiałów barierowych do produkcji odzieży chroniącej przed promieniowaniem nadfioletowym [21-22] zostały wdrożone do zakresu certyfikacji w Ośrodku Certyfikacji Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi jako Kryteria Techniczne KT-12/2013 [23].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki oceny właściwości ochronnych dzianiny przed promieniowaniem UV naturalnym.



Rys. 5. Wzór znaku towarowego UV Stop®

Spełnienie wymagań zawartych w ww. kryteriach upoważnia producenta do oznakowania wyrobu odzieżowego chroniącego przed promieniowaniem nadfioletowym (UV) znakiem towarowym UV STOP (nr prawa wyłącznego: 246 228). Na rysunku 5 przedstawiono wzór znaku towarowego UV STOP®.

3. WYNIKI BADAŃ

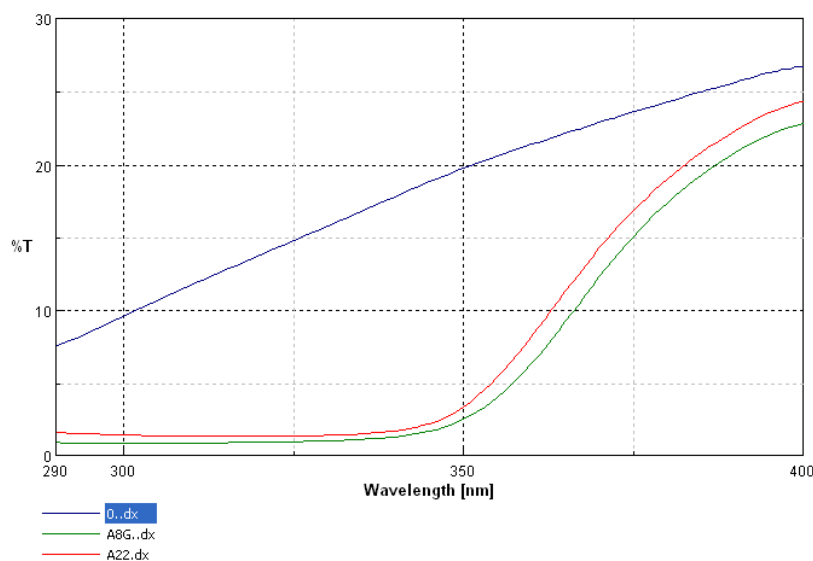
Próbki dzianiny bawełnianej po procesie modyfikacji nowymi organicznymi

TABELA 1

Wyniki badań wskaźników ochrony przed UV naturalnym dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberami organicznymi A8G i A22

Opis próbki	UPF	Transmitancja UVA _{średnie} [%]
Niemodyfikowana	8,13	20
0,25% absorber A8G	>50 (82,5)	7,8
0,5% absorber A8G	>50 (95,9)	7,0
0,75% absorber A8G	>50 (99,1)	6,8
1,0 absorber A8G	>50 (124,0)	6,0
0,25% absorber A22	43,30	10
0,5% absorber A22	>50 (69,5)	7,0
0,75% absorber A22	>50 (85,8)	7,0
1,0 absorber A22	>50 (101,4)	7,0

absorberami UV typu reaktywnego (A8G) i bezpośredniego (A22) poddano badaniom spektrofotometrycznym. W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiaru wskaźnika UPF oraz wartości transmitancji w zakresie UVA (315-400 nm) dzianiny bawełnianej. Widma transmitancji próbek po aplikacji absorbera A8G i A22 w intensywności 0,25% dla zakresu od 290 do 400 nm przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Widma transmitancji dzianiny bawełnianej niemodyfikowanej i modyfikowanej absorberem A8G oraz A22 w intensywności 0,25%

Z przedstawionych danych w tabeli 1 wynika, że nowe absorbery UV są bardzo wydajne, dodatek już 0,25% absorbera powoduje ponad dziesięciokrotny wzrost wartości UPF dzianiny bawełnianej. Niemodyfikowana dzianina bawełniana nie gwarantuje dostatecznej ochrony naszego ciała przed promieniowaniem ultrafioletowym, współczynnik UPF wynosi 8,13, a transmitancja składowej UVA_{sr} wynosi 20%. Wymagana wartość UPF zawarta w Kryteriach Technicznych KT-12/2013 wynosi minimum 40, a wartość transmitancji UVA_{sr} ($T_{UVA_{\text{sr}}}$) powinna być mniejsza od 5%.

Dla stężenia 0,25% absorbera UV A8G i A22 wykonano jego aplikację z jednoczesnym barwieniem barwnikiem reaktywnym lub bezpośrednim, zgodnie z odpowiednimi procedurami. Wyniki badań właściwości barierowych dzianiny po aplikacji, po pięciu procesach prania według PN-EN ISO 6330:2012, po działaniu światła sztucznego według PN-EN ISO 105-B02:2006 przedstawiono w tabelach 2 i 3.

TABELA 2

Wyniki badań wskaźników ochrony przed UV naturalnym dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem A8G i barwionej

Opis próbki	UPF	Transmitancja $UVA_{\text{średnie}}$ [%]
niemodyfikowana	8,13	20
0,25% absorber A8G + 0,1% Synozol Yellow K HL	>50	2,7
po działaniu światła sztucznego	>50	4,2
po 5 procesach prania w 40°C	>50	2,9
0,25% absorber A8G + 0,1% Synozol Grey K HL	>50	4,1
po działaniu światła sztucznego	>50	4,8
po 5 procesach prania w 40°C	>50	4,6

TABELA 3

Wyniki badań wskaźników ochrony przed UV naturalnym dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem A22 i barwionej

Opis próbki	UPF	Transmitancja $UVA_{\text{średnie}}$ [%]
niemodyfikowana	8,13	20
0,25% absorber A22 + 0,1% Błękit helionowy NBBL	>50	4,9
po działaniu światła sztucznego	>50	5,0
po 5 procesach prania w 40°C	>50	4,8
0,25% absorber A22 + 0,1% Oranż helionowy 3RL	>50	3,0
po działaniu światła sztucznego	>50	4,2
po 5 procesach prania w 40°C	>50	3,7

Z tabel 2 i 3 wynika, że proces wielokrotnego prania oraz działanie światła sztucznego nie spowodowały obniżenia efektu ochronnego przed promieniowaniem UV – modyfikowane dzianiny bawełniane posiadały nadal współczynnik UPF >50 oraz transmitancję UVA mniejszą od 5%.

W tabelach 4 i 5 zestawiono wyniki badań parametrów użytkowych: oporu pary wodnej będącym wskaźnikiem komfortu fizjologicznego, zmiany wymiarów po praniu, odporności wybarwień na pranie, pot i tarcie oraz właściwości wytrzymałościowych dla próbek dzianiny odpowiednio zmodyfikowanych absorberem A8G i A22.

TABELA 4

Wyniki badań parametrów użytkowych dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem A8G w intensywności 0,25% i barwionej A: 0,1% Synozol Yellow K-HL lub B: 0,1% Synozol Grey K-HL

Lp.	Badana cecha	Wymagania zawarte w KT-12/2013	Wartość	
1.	Średni opór pary wodnej	<10 m ² Pa/W	A: 3,25 m ² Pa/W B: 3,30 m ² Pa/W	
2.	Zmiana wymiarów po 5 praniach	K _w ≤ 8%; K _p ≤ 6%	A: K _w -3,40%; K _p -0,20% B: K _w -3,54%; K _p -0,25%	
3.	Wytrzymałość na przebicie kulką	>14 daN	A: 43,3 daN B: 44,8 daN	
4.	Odporność wybarwień na: • pranie 40°C • pot alkaliczny • pot kwaśny	*min: 3-4/3-4/3-4 *min: 3-4/3-4/3-4 *min: 3-4/3-4/3-4	A: 4-5/5/5 4-5/5/5 4-5/5/5	B: 4-5/5/5 4-5/5/5 4-5/5/5
5.	Odporność wybarwień na: • tarcie suche • tarcie mokre	**min: 3-4/3 **min: 3-4/3	5/5 4-5/4-5	5/5 4-5/4-5

K_w – kierunek wzdłużny;

K_p – kierunek poprzeczny;

* kolejne wartości dotyczą: zmiany barwy/zabrudzenia bieli tkaniny towarzyszącej bawełnianej/zabrudzenia bieli tkaniny towarzyszącej wełnianej;

** kolejne wartości dotyczą: zabrudzenie bieli tkaniny bawełnianej K_w/K_p

Otrzymane wyniki badań świadczą, że modyfikacja dzianiny bawełnianej nowymi absorberami UV, zarówno reaktywnym A8G, jak i bezpośrednim A22, wpłynęła na efektywny wzrost jej właściwości ochronnych przed promieniowaniem UV. Działania uzyskała wymagany poziom wskaźników ochronnych przed UV, jak i parametrów użytkowych. Średni opór pary wodnej dla barierowej dzianiny jest na poziomie 3-4 m²Pa/W, co gwarantuje, że wyrób odzieżowy odznaczałby się dobrą przepuszczalnością pary wodnej i dobrym komfortem fizjologicznym. Działania zmodyfikowana nowymi absorberami charakteryzuje się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, średnia wytrzymałość na przebicie kulką jest zdecydowanie większa od wymaganej, wynoszącej 14 daN. Także odporności wybarwień dzianiny na czynniki mokre i tarcie są wyższe od wymaganych w Kryteriach Technicznych KT-12/2013. Zbadano również zawartość amin aromatycznych, wolnego lub uwalniającego się formaldehydu i pH roztworu wodnego według kryteriów Oeko-Tex Standard 100 dla wyrobów do kontaktu ze skórą. W żadnej z badanych próbek zmodyfikowanej dzianiny bawełnianej nie stwierdzono obecności amin aromatycznych, formaldehydu, pH zawierało się w granicach 6,7-7,4.

TABELA 5

Wyniki badań parametrów użytkowych dzianiny bawełnianej modyfikowanej absorberem A22 w intensywności 0,25% i barwionej A: 0,1% Błękit helionowy NBBL lub B: 0,1% Oranz helionowy 3RL

Lp.	Badana cecha	Wymagania zawarte w KT-12/2013	Wartość	
1.	Średni opór pary wodnej	<10 m ² Pa/W	A: 4,12 m ² Pa/W B: 4,25 m ² Pa/W	
2.	Zmiana wymiarów po 5 praniach	K _w ≤ 8%; K _p ≤ 6%	A: K _w -1,60%; K _p -1,40% B: K _w -1,69%; K _p -1,35%	
3.	Wytrzymałość na przebicie kulką	>14 daN	A: 36,5 daN B: 37,5 daN	
4.	Odporność wybarwień na: • pranie 40°C • pot alkaliczny • pot kwaśny	*min: 3-4/3-4/3-4 *min: 3-4/3-4/3-4 *min: 3-4/3-4/3-4	A: 5/5/5 5/5/5 5/5/5	B: 5/5/5 5/5/5 5/5/5
5.	Odporność wybarwień na: • tarcie suche • tarcie mokre	**min: 3-4/3 **min: 3-4/3	5/5 4-5/4-5	5/5 4/4

Środki ochrony indywidualnej wyprodukowane z modyfikowanej nowymi absorberami UV dzianiny uzyskałyby certyfikat odzieży chroniącej przed promieniowaniem nadfioletowym. Wyroby takie jak koszulki z długim rękawem, rękawiczki, nakrycia głowy, getry mogłyby zostać oznakowane znakiem UV Stop[®].

4. WNIOSKI

1. Zastosowanie nowych organicznych absorberów UV typu reaktywnego i bezpośredniego do modyfikacji wyrobów z włókien bawełnianych pozwoliło na zdecydowaną poprawę właściwości barierowych przed promieniowaniem ultrafioletowym przy jednoczesnym zachowaniu dobrych parametrów komfortu fizjologicznego.
2. Uzyskany efekt barierowości jest trwały po procesach prania i po ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe.
3. Zmodyfikowana dzianina z włókien bawełny może być zastosowana do produkcji środków ochrony indywidualnej, takich jak rękawiczki, koszulki, nakrycia głowy oraz innych elementów odzieży powszechnego użytku, w tym szczególnie przeznaczonych dla dzieci. Te środki ochrony mogłyby uzyskać certyfikat odzieży chroniącej przed promieniowaniem nadfioletowym i mogłyby zostać oznaczone znakiem towarowym UV Stop[®].

Podziękowania

Artykuł został przedstawiony na konferencji POOMT 2014 w Baranowie Sandomierskim w dniach 28-30 maja 2014 r., dofinansowanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Matsumura Y., Ananthaswamy H.N.: Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin, *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 195, nr 3, pp. 298-308, 2004.
2. Whiteman D., Green A.: Melanoma and sunburn, *Cancer Causes and Control*, vol. 5, nr 6, pp. 564-572, 1994.
3. Martini M.-C.: Kosmetologia i farmakologia skóry, Warszawa, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2007, pp. 193-201.
4. Lucas R.M., McMichael T., Smith W., Armstrong B.K.: Solar ultraviolet radiation: global burden of disease from solar ultraviolet radiation, World Health Organization, 2006, http://www.who.int/uv/health/solaruvradfull_180706.pdf.
5. American Cancer Society, 2013. <http://www.cancer.org/cancer/skincancer-melanoma/detailedguide/melanoma-skin-cancer-key-statistics>.
6. Praca zbiorowa: Czerniak skóry – zasady postępowania diagnostyczno-terapeutycznego w 2013 roku, *Przegląd Dermatologiczny* 2013, 100, 1-15.
7. Ciba Specialty Chemicals Corporation, Patent US 5700295, 1997.
8. Ciba Specialty Chemicals Corporation, Patent US 6203746, 2001.
9. Ciba Specialty Chemicals Corporation, Patent US 7425222, 2008.
10. Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Patent europejski EP 0922699, 1999.
11. Ciba Specialty Chemicals Corporation. Patent US 7105479, 2006.
12. Czajkowski W., Mamnicka J., Paluszkiewicz J., Stolarski R.: Polskie zgłoszenie patentowe P-390435, 2010.
13. Czajkowski W., Mamnicka J., Lewartowska J., Lota W.: Polskie zgłoszenie patentowe, P-394185, 2011 (udzielony).
14. Lewartowska J., Sojka-Ledakowicz J., Lota W., Czajkowski W., Mamnicka J., Paluszkiewicz J., Stolarski R.: Zgłoszenie patentowe P-401025, 2012.
15. Czajkowski W., Mamnicka J., Lewartowska J., Sójka-Ledakowicz J.: Patent Polski P-215607, 2013.
16. Mamnicka J., Czajkowski W.: New fiber-reactive UV-absorbers increasing protective properties of cellulose fibres, *Cellulose*, vol. 19, nr 5, pp. 1781-1790, 2012.
17. Czajkowski W., Mamnicka J., Lota W., Lewartowska J.: Application of reactive UV-absorbers for increasing protective properties of cellulose fabrics during standard laundering process, *Fibers and Polymers*, vol. 13, nr 7, pp. 948-953, 2012.
18. Karta Charakterystyki Absorber reaktywny A8G, dostępna w Instytucie Włókiennictwa.
19. Karta Charakterystyki UV Absorber A22, dostępna w Instytucie Włókiennictwa.

20. PN-EN-ISO 13758-1. Tekstylnia – Właściwości ochronne przed działaniem promieniowania UV – Część 1: Metoda badania płaskich wyrobów włókienniczych.
21. Owczarek G., Wolska A., Bartkowiak G.: Ocena skuteczności oraz dobór materiałów barierowych używanych do produkcji odzieży chroniącej przed promieniowaniem nadfioletowym, *Bezpieczeństwo pracy – nauka i praktyka*, 9/2011, str. 18-21.
22. Bartkowiak G., Wolska A., Owczarek G.: Środki ochrony indywidualnej do ochrony pracowników przed zagrożeniami wywołanymi naturalnym UV, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, zeszyt 244/2010, str. 149-160.
23. Kryteria Techniczne KT-12/2013: Odzież chroniąca przed promieniowaniem UV, wydanie z dnia 20.05.2013, dostępne w Instytucie Włókiennictwa oraz w Ośrodku Certyfikacji Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi.

Rękopis dostarczono dnia 15.04.2014 r.

NEW ORGANIC ABSORBERS
FOR MODIFICATION OF TEXTILES
MADE OF CELLULOSE FIBRES
APPLIED FOR PERSONAL PROTECTION
AGAINST UV RADIATION

Jadwiga SÓJKA-LEDAKOWICZ, Wojciech CZAJKOWSKI,
Joanna LEWARTOWSKA, Justyna MAMNICKA,
Marcin H. KUDZIN, Wiesława LOTA

ABSTRACT *The most important element in protecting the skin against the harmful effects of ultraviolet radiation emitted by natural and artificial sources is an apparel made from textile materials with a suitable barrier and wear properties. This paper presents test results of barrier properties against the ultraviolet radiation of a cotton knitted fabric modified with new organic UV absorbers based on 1,3,5-triazine – reactive and direct type. The effectiveness of the modified cotton knitted fabric, also after multiple-washings and exposure to UV radiation was tested on a double beam UV-Vis spectrophotometer. Wear properties of the barrier cotton knitted fabric applied for personal protective equipment such as: gloves, long sleeve shirts, hats, trousers were examined, too.*

Keywords: *UV absorbers, UPF – Ultraviolet Protection Factor, protective textiles*

