

ELŻBIETA SĄSIADK**Wydział Technologii Materiałowych
i Wzornictwa Tekstyliów
Politechniki Łódzkiej****KOMPOZYTY POLIMEROWO-WŁÓKIENNICZE
DO POMIARÓW PROMIENIOWANIA
WYSOKOENERGETYCZNEGO****Promotor: dr hab. inż. Marek Kozicki****Recenzenci: prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński
prof. dr hab. Jeremiasz K. Jeszka**

Niniejsza praca doktorska dotyczy dwuwymiarowego monitorowania rozkładów dawek promieniowania jonizującego i ultrafioletowego za pomocą kompozytu na bazie podłoża włókienniczego i związków czułych na promieniowanie. Celem pracy był rozwój metody dozymetrycznej promieniowania ultrafioletowego i jonizującego oparty na dozymetrach włókienniczych, poprzez zaproponowanie składów dozymetrów i ich charakterystykę oraz sposobu optymalnego pomiaru dozymetrów i analizy wyników w 2D. Zakres przeprowadzonych prac obejmował: wyselekcjonowanie nośników włókienniczych i związków czułych na promieniowanie, opracowanie metody modyfikacji powierzchniowej wyrobów włókienniczych, ocenę wpływu stężenia składników dozymetrów na ich parametry pomiarowe, ocenę wpływu tlenu i zawartości wody na przemiany radiacyjne, zbadanie odporności układów na pranie, opracowanie systemu obrazowania dozymetrów włókienniczych i przetwarzania uzyskanych danych z obrazowania dozymetrów w 2D, opracowanie procedury zastosowania wybranych układów dozymetrycznych do pomiaru dawek promieniowania jonizującego (^{60}Co , ^{192}Ir).

Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego zastosowane związki aktywne zmieniały swoją barwę. Na podstawie zależności zmiany intensywności barwy w funkcji zaabsorbowanej energii promieniowania (UVA, UVB, UVC, ^{60}Co , ^{192}Ir), wyznaczono parametry kalibracyjne układów: zakres pomiarowy, zakres liniowej odpowiedzi na dawkę, dawkę progową oraz czułość układu. Zmiany barwy dozymetrów włókienniczych były rejestrowane za pomocą spektrofotometru odbiciowego lub poprzez

skanowanie próbek. W pracy zbadano m.in.: przemiany radiacyjne związków czułych na promieniowanie, wpływ doboru podłoża tekstylnego na pomiary emisji światła, wpływ modyfikacji polimerowych i odporność dozymetrów włókienniczych na pranie. Zbadano także przydatność opracowanych układów do dwuwymiarowego pomiaru rozkładu promieniowania UV i jonizującego. Stwierdzono, że dozymetry włókiennicze do pomiarów promieniowania UV powinny zawierać: podłoże poliamidowe modyfikowane 10 g/dm³ TTC lub 10 g/dm³ NBT z 4% żelatyny. Wykazano, że dozymetry tekstylne można z powodzeniem stosować do pomiarów promieniowania jonizującego, w tym rozkładów dawki od radioaktywnych izotopów stosowanych w brachyterapii nowotworów. Dozymetr włókienniczy na bazie TTC powinien zawierać: podłoże poliamidowe zmodyfikowane 10 g/dm³ TTC, pokryte hydrożelem (7,5% żelatyny) z tBuOH (0,5 mol/dm³) i dodatkowo zapakowane próżniowo (99% próżni) w rękaw foliowy PA-PE. Układ dozymetryczny na bazie NBT powinien zawierać: podłoże poliamidowe zmodyfikowane 10 g/dm³ NBT z 4% żelatyny; pokryte hydrożelem (7,5% żelatyny) z tBuOH (0,5 mol/dm³) i dodatkowo zapakowane próżniowo (99% próżni) w rękaw foliowy PA-PE.

1. WPROWADZENIE

Praca doktorska dotyczy dwuwymiarowego monitorowania rozkładów dawek promieniowania jonizującego i ultrafioletowego za pomocą kompozytu na bazie podłoża włókienniczego i związków czułych na promieniowanie. Celem pracy był rozwój metody dozymetrycznej promieniowania ultrafioletowego i jonizującego opartej na dozymetrach włókienniczych, poprzez zaproponowanie składów dozymetrów i ich charakterystykę oraz sposobu optymalnego pomiaru dozymetrów i analizy wyników w 2D. Zakres przeprowadzonych prac obejmował: wyselekcjonowanie nośników włókienniczych i związków czułych na promieniowanie, opracowanie metody modyfikacji powierzchniowej wyrobów włókienniczych, ocenę wpływu stężenia składników dozymetrów na ich parametry pomiarowe, ocenę wpływu tlenu i zawartości wody na przemiany radiacyjne, zbadanie odporności układów na pranie, opracowanie systemu obrazowania dozymetrów włókienniczych i przetwarzania uzyskanych danych z obrazowania dozymetrów w 2D, opracowanie procedury zastosowania wybranych układów dozymetrycznych do pomiaru dawek promieniowania jonizującego (⁶⁰Co, ¹⁹²Ir).

Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego zastosowane związki aktywne zmieniały swoją barwę. Na podstawie zależności zmiany intensywności barwy w funkcji zaabsorbowanej energii promieniowania (UVA, UVB, UVC, ⁶⁰Co, ¹⁹²Ir), wyznaczono parametry kalibracyjne układów: zakres pomiarowy, zakres liniowej odpowiedzi na dawkę, dawkę progową oraz czułość układu. Zmiany barwy dozymetrów włókienniczych były rejestrowane za pomocą

spektrofotometru odbiciowego lub poprzez skanowanie próbek. W pracy zbadano m.in.: przemiany radiacyjne związków czułych na promieniowanie, wpływ doboru podłoża tekstylnego na pomiary remisji światła, wpływ modyfikacji polimerowych i odporność dozymetrów włókienniczych na pranie. Zbadano także przydatność opracowanych układów do dwuwymiarowego pomiaru rozkładu promieniowania UV i jonizującego. Stwierdzono, że dozymetry włókiennicze do pomiarów promieniowania UV powinny zawierać: podłoże poliamidowe modyfikowane 10 g/dm^3 TTC lub 10 g/dm^3 NBT z 4% żelatyny. Wykazano, że dozymetry tekstylne można z powodzeniem stosować do pomiarów promieniowania jonizującego, w tym rozkładów dawki od radioaktywnych izotopów stosowanych w brachyterapii nowotworów. Dozymetr włókienniczy na bazie TTC powinien zawierać: podłoże poliamidowe zmodyfikowane 10 g/dm^3 TTC, pokryte hydrożelem (7,5% żelatyny) z tBuOH ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) i dodatkowo zapakowane próżniowo (99% próżni) w rękaw foliowy PA-PE. Układ dozymetryczny na bazie NBT powinien zawierać: podłoże poliamidowe zmodyfikowane 10 g/dm^3 NBT z 4% żelatyny; pokryte hydrożelem (7,5% żelatyny) z tBuOH ($0,5 \text{ mol/dm}^3$) i dodatkowo zapakowane próżniowo (99% próżni) w rękaw foliowy PA-PE.

W dalszych pracach, przewiduje się badania z zastosowaniem innych źródeł promieniowania stosowanych w teleradioterapii. Ponadto, aby ułatwić przetwarzanie danych i porównywanie dozymetrów tekstylnych z innymi dozymetrami lub z komercyjnymi systemami planowania leczenia, przewiduje się opracowanie specjalistycznego, dedykowanego oprogramowania. Opracowane rozwiązania są chronione polskim patentem PL 208 671 B1, 2011, a wyniki badań zostały opublikowane.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy był rozwój metody dozymetrycznej promieniowania ultrafioletowego i jonizującego opartej na dozymetrach włókienniczych, poprzez zaproponowanie składów dozymetrów i ich charakterystykę oraz sposobu optymalnego pomiaru dozymetrów i analizy wyników w 2D.

W fazie projektowania układów dozymetrycznych o różnych składach wzięto pod uwagę kilka założeń, m.in.: uzyskanie proporcjonalnej odpowiedzi w funkcji zaabsorbowanej dawki promieniowania jonizującego i ultrafioletowego w szerokim zakresie; powtarzalność układu; łatwość przygotowania układu dozymetrycznego; stabilność układu przed i po procesie napromieniania; prosty sposób użycia.

Zakres pracy obejmował m.in.: 1) wyselekcjonowanie nośników włókienniczych i związków czułych na promieniowanie, odpowiednich do konstrukcji dozymetrów włókienniczych, 2) opracowanie metod modyfikacji powierzchniowej wyrobów włókienniczych związkami reagującymi na promieniowanie,

3) ocenę wpływu stężenia składników dozymetrów na parametry pomiarowe dozymetrów, 4) ocenę wpływu tlenu i zawartości wody na przemiany radiacyjne związków czułych na napromienienie, 5) zbadanie odporności układów na pranie, 6) optymalizację systemu obrazowania dozymetrów włókienniczych oraz dobór parametrów skanowania próbek w 2D – wykorzystanie techniki skanu bezpośredniego, 7) zaproponowanie przetwarzania uzyskanych danych z obrazowania dozymetrów w 2D (skrypt RGB Chanel Reader w programie Python przy użyciu biblioteki PIL), 8) próby zastosowania wybranych układów dozymetrycznych do pomiaru dawek promieniowania jonizującego (^{60}Co , ^{192}Ir), 9) a także zbadanie przemian radiacyjnych (UV) roztworów wybranych związków: TTC i NBT w warunkach stacjonarnych.

3. PRZEGLĄD LITERATURY

Promieniowanie UV i jonizujące jest powszechnie stosowane w badaniach radiacyjnych, medycynie i przemyśle. Przykładowo promieniowanie UV jest używane w fototerapii do leczenia niektórych chorób skóry lub poprawy efektów kosmetycznych. Jednak długotrwałe działanie UV może wywoływać oparzenia, starzenie się oraz nowotwory skóry. Według Centralnego Instytutu Ochrony Pracy (Państwowy Instytut Badawczy), szacunkowa liczba osób pracujących w warunkach narażenia na promieniowanie ultrafioletowe wynosi 9% zatrudnionych osób ze wszystkich grup zawodowych w Polsce [1]. Z uwagi na powyższe fakty należy monitorować poziom napromienienia. Promieniowanie jonizujące w małych dawkach jest używane w medycynie nuklearnej i radioterapii do leczenia pacjentów z nowotworami. Dokładne zaplanowanie procesu radioterapeutycznego oraz monitorowanie pochłoniętych dawek jest niezbędne do wykonania prawidłowego zabiegu oraz ochrony pacjentów i grup zawodowych przed przypadkowym napromienieniem, które może wywołać, m.in. efekty popromienne oraz uszkodzenia struktury DNA komórek. Istotnym zagadnieniem jest określenie pochłoniętej energii lub mocy dawki, charakteryzującej pewien obszar pola radiacyjnego w czasie napromieniania. Stosując metody obliczeniowe, trzeba dysponować dostateczną ilością danych, charakteryzujących źródło promieniowania i geometrię układu: źródło-materia napromieniana, dlatego rzadko ustala się wielkość dawek jedynie na podstawie obliczeń.

Dopełnieniem metod obliczeniowych są metody dozymetryczne. Układ dozymetryczny zarówno do pomiarów promieniowania jonizującego jak i ultrafioletowego, powinien pozwalać na pomiar dawek w możliwie szerokim zakresie, zapewniając łatwe oznaczenie analityczne produktów tworzonych w procesie radiacyjnym przy jednoczesnym zachowaniu dużej dokładności. Dozymetr powinien być także trwały, by można było go przygotować odpowiednio wcześniej i używać przez dłuższy okres czasu. Należy wziąć także

pod uwagę, iż reakcja radiacyjna powinna zakończyć się z chwilą przerwania procesu napromieniania. Do celów dozymetrycznych może być wykorzystana większość reakcji zachodzących pod wpływem promieniowania, jeśli zostanie uprzednio wyznaczona zależność stopnia przereagowania od pochłoniętej dawki. Wraz z rozszerzaniem się możliwości wykorzystywania techniki radiacyjnej, wzrasta zapotrzebowanie na dozymetry do kontroli pola radiacyjnego.

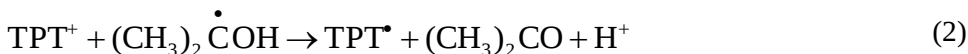
Techniki radiologiczne wciąż się rozwijają, wkraczając w wiele specjalności medycznych i przemysłowych. Tematyka dozymetrów do pomiarów promieniowania jonizującego i ultrafioletowego jest dobrze opisana w literaturze i łączy w sobie takie dziedziny nauki, jak: chemia, chemia polimerów, chemia i fizyka radiacyjna, fizyka i diagnostyka medyczna oraz radioterapia. Chęć poznania zagadnień wykraczających daleko poza kierunek ukończonych przeze mnie studiów oraz praca w zespole posiadającym doświadczenie w zakresie konstrukcji dozymetrów do pomiarów rozkładu dawek promieniowania jonizującego w 3D, zrodziła pomysł na opracowanie układów dozymetrycznych na podłożu włókienniczym.

3.1. Przemiany radiacyjne związków wybranych do konstrukcji dozymetrów

Do konstrukcji dozymetrów włókienniczych zastosowano związki chemiczne m.in. związki ulegające przemianom barwnym w wyniku napromienienia (sole tetrazoliny, azotan srebra), polimery (żelatyna, lateks LBSK, Appretan, Printofix), oraz pasty drukarskie (Lutexal Hit, Helizarin Binder). Ważnym elementem dozymetrów jest także podłoże włókiennicze. Wszystkie wymienione składniki dozymetrów włókienniczych mogą reagować na promieniowanie UV i jonizujące, a ostatecznym efektem jest zmiana barwy próbek. Przemiany radiacyjne są znane dla niektórych związków: soli tetrazolin [2, 3, 4], azotanu srebra [5], żelatyny [6, 7, 8] oraz lateksu [9]. Nie napotkano natomiast informacji na temat przemian radiacyjnych: Appretan-u, Printofix-u, Lutexalu Hit oraz Helizarin-u Binder. Związki te mogą mieć bezpośredni wpływ na przemiany głównych składników powodujących przemiany barwne. Pod wpływem promieniowania UV i jonizującego może być także aktywowana powierzchnia surowców włókienniczych, co może powodować zmiany własności włókien oraz może wpływać na przemiany soli tetrazolin. Zbadanie mechanizmu reakcji zachodzących na takich złożonych próbkach jest dość czasochłonne oraz skomplikowane. Jednocześnie zagadnienie to może stanowić przedmiot odrębnych badań.

Sole tetrazoliny są szeroko stosowane jako wskaźniki w biomedycznych i diagnostycznych aplikacjach, a systemy dozymetryczne oparte na barwnikach biologicznych są powszechnie stosowane w postaci roztworów i filmów (np. w matrycach polimerowych z żelatyny czy alkoholu winylowego) [10].

W wyniku oddziaływania promieniowania wysokoenergetycznego, temperatury lub reduktorów chemicznych, aromatyczne pochodne 1, 2, 3, 4-tetrazoli mogą zmieniać swoją barwę (żółcienie, czerwienie, błękity), tworząc nierozpuszczalne w wodzie formazany [11]. Mechanizm redukcji niektórych soli tetrazoliny, np. TTC (chlorek trifenylotetrazoliny, *ang.* 2,3,5-triphenyltetrazolum chloride), TV (fiolet tetrazoliny, *ang.* tetrazolium violet), TB (błękit tetrazolinowy, *ang.* tetrazolium blue) czy NBT (nitro błękit tetrazolinowy, *ang.* nitro blue tetrazolium) w wodno-alkoholowych roztworach został już opisany w literaturze. Z przeprowadzonych badań wynika, iż formowanie barwnego formazanu, zachodzi przy udziale rodnika tetrazoliny. Formowanie trifenylowego formazanu jest w głównej mierze wynikiem oddziaływania elektronu uwodnionego z cząsteczką TTC [11, 12, 13]. Reakcja ta zachodzi efektywniej w obecności zmiatacza rodników $\cdot\text{OH}$, np. alkoholu tert-butyłowego (tBuOH) oraz w układach nasyconych podtlenkiem azotu [14, 3]. Badania z zastosowaniem radiolizy impulsowej dowodzą, że wodno-izopropanolowe roztwory TTC ulegają dwucząsteczkowej reakcji, w której tworzy się formazan i rodnik typu $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOC}$, będący produktem ubocznym radiolizy samego alkoholu [12]. W wyniku oddziaływania kationu soli tetrazoliny z wolnym elektronem (e_s^-) powstaje krótkotrwały rodnik tetrazoliny. Co więcej w układach TTC/izopropanol reakcja ta może zachodzić w etapach (równania 1-4), co prowadzi do powstania dimeru, np. trifenylotetrazolinowego [2].

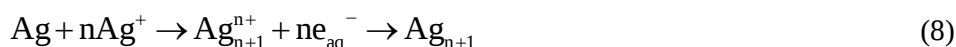


Obecność rodników $\cdot\text{OH}$ w roztworze nie ma związku z tworzeniem się formazanów, a co za tym idzie ze zmianą barwy na skutek oddziaływania promieniowania wysokoenergetycznego. Hipoteza ta zakłada, iż rodnik hydroksylowy wykazuje większe powinowactwo w stosunku do pierścienia benzenowego przy węglu pierścienia tetrazoliny. W odtlenionych roztworach NBT (kwaśnych i alkalicznych) zawierających tBuOH tworzą się jony NBT^+ . Podobnie jak w przypadku TTC, powstające w wodno-alkoholowym roztworze rodniki $\cdot\text{OH}$ nie mają związku z powstawaniem formazanu. Redukcja ma jednak dwuetapowy przebieg. Na skutek działania elektronów uwodnionych ditetrazolowa cząsteczka NBT przekształca się w rodnik tetrazolinowy, który następnie jest prekursorem do wytworzenia monoformazanu przy dawkach około 100 Gy. W wysokich dawkach powyżej 1 kGy pozostała reszta tetrazoliny tworzy kolejny rodnik, który w końcowym etapie reakcji tworzy diformazan [15, 16, 4].

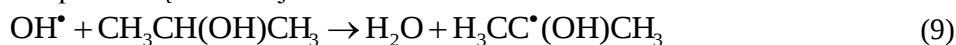
W przypadku natlenionych roztworów z niskim stężeniem tetrazoliny, powstaje rodnik nadtlenowy $\text{RCH(OH)O}_2^\bullet$, który hamuje lub uniemożliwia powstawanie formazanu. Wodne roztwory TTC i agaru wykorzystuje się także do pomiaru dawek promieniowania powyżej 120 kGy [11]. Nasycone tlenem i argonem roztwory TTC, zawierające etanol nadają się do pomiaru dawek w zakresie 1-16 kGy [17]. Dozymetry z pochodnymi TTC, TB, TV, NBT były także stosowane w postaci matryc żelowych [11]. TTC w filmach z PVA używa się do pomiaru dawek promieniowania gamma i elektronów w zakresie 1-100 kGy, natomiast w przypadku NBT dawek z zakresu 5-50 kGy. Ze względu na dużą światłoczułość, niektóre sole tetrazoliny można stosować także w dozymetrach do pomiaru promieniowania UV. Przykładem może być wspomniane już TTC i NBT czy chlorek neotetrazoliny [18]. Podobnie jak w przypadku promieniowania gamma wykorzystuje się proces utleniająco-redukujący tych związków [19, 20].

W ostatnich latach metale szlachetne są tematem badań wielu grup badawczych z całego świata. Z uwagi na rozwój nanotechnologicznych zastosowań, coraz częściej naukowcy skupiają się na nanocząstkach metali np. srebra. Srebro znane było już w starożytnym Egipcie (ok. 4000 lat p.n.e.), nie tylko jako surowiec do wyrobu ozdób. Z czasem doceniono niezwykle właściwości tego metalu w procesach konserwacji żywności, wody i mleka. W XVIII wieku zaczęto także stosować srebrne folie na rany i oparzenia a także w postaci roztworów, jako leki antygrzybiczne [21, 22, 23]. Obecnie nanocząstki srebra nie są stosowane wyłącznie w zwalczaniu mikroorganizmów, ale m.in. w elektronice, optyce, fotografii, chemii i medycynie. Srebro odgrywa dużą rolę jako substrat do wytwarzania sensorów, przewodników a także materiałów, które mają właściwości bakteriobójcze, dezodorujące, antystatyczne i impregnujące [24, 25, 26]. Coraz częściej stosuje się je jako opatrunki przyspieszające gojenie się ran pooperacyjnych oraz oparzeniowych w postaci wyrobów kompozytowych. A także jako znaczniki, czyli substancje kontrastujące przy wykonywaniu zdjęć rentgenowskich m.in. w terapii nowotworów oraz jako systemy dozymetryczne do pomiarów promieniowania wysokoenergetycznego w postaci roztworów lub filmów [27, 28, 29, 5]. W aplikacjach medycznych stosuje się zazwyczaj koloidy srebra, których zaletą jest bardzo rozwinięta powierzchnia, czyli duży stosunek powierzchni do masy, który zapewnia skuteczne działanie np. w charakterze środka bakteriobójczego. Rozwinięta powierzchnia ma także znaczący wpływ m.in. na właściwości absorpcyjne i reaktywność materiałów [30, 31, 32]. Wielkość cząsteczek srebra w koloidzie zależy od stężenia prekursora, medium dyspersyjnego, temperatury, czasu reakcji, stężenia reduktora i stabilizatora lub zaabsorbowanej dawki promieniowania wysokoenergetycznego. Koloidy srebra (w roztworach wodnych) można wytwarzać metodami: chemicznymi, fizycznymi i biochemicznymi (biologicznymi). Metody chemicznej redukcji są najbardziej wydajne i ekonomiczne. Polegają na redukcji soli srebra (najczęściej stosuje się azotan srebra AgNO_3) przez substancję

redukcją w obecności stabilizatora, który zapobiega tworzeniu się dużych agregatów [32]. Reakcja redoks prowadzi do utworzenia wolnych atomów srebra, w których elektrony substancji redukującej są przekazywane atomom srebra. Atomy zderzając się ze sobą, tworzą stabilne jądra (enukleacja). Dalsza redukcja jonów na powierzchni powstałych jąder trwa do momentu ich wyczerpania, a dodanie stabilizatora zapobiega agregacji cząstek [33, 34]. Stosowane odczynniki i warunki reakcji warunkują m.in. temperaturę, czas, pH i procesy mechaniczne, takie jak mieszanie i wytrząsanie, które mają bezpośredni wpływ na otrzymywany rozmiar i kształt cząsteczek (sferyczny, sześcienny, trójkątny, dendrytyczny, prętowy, itp.). Proces redukcji przy zastosowaniu metod biochemicznych jest bardzo podobny, jednak jako substancje redukujące stosuje się naturalne wyciągi roślinne i grzybowe oraz ekstrakty bakteryjne [35, 36, 32]. Metody fizycznej redukcji np. mechaniczne rozdrabnianie, matryce, metoda ablacji laserowej, mikrofała, ultradźwięki, naświetlanie promieniowaniem UV (tzw. fotoredukcja) [37, 38, 39] lub promieniowaniem gamma i elektronami, wymagają użycia specjalistycznej aparatury. Stosując metody fizycznej redukcji, trzeba pamiętać, że małe klastry srebra w roztworach wodnych nie są stabilne i ulegają stopniowo aglomeracji w czasie. Problem ten znika jeśli roztwory koloidalne zawierają małe cząstki Ag (o wymiarach poniżej 100 nm), wówczas są stabilne nawet przez kilka miesięcy. Jedną z cech cząstek metali jest ich zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu nadfioletu i światła widzialnego (roztwory Ag absorbują promieniowanie z zakresu 380-400 nm) [40, 41, 42]. W przypadku zastosowania promieniowania jonizującego najważniejszą rolę odgrywają produkty radiolizy wody [5]. Na skutek oddziaływania elektronów uwodnionych lub oddziaływania atomów wodoru na jony Ag^+ następuje redukcja do postaci Ag.



Atomy srebra powstające w wyniku redukcji jonów Ag^+ z hydratowanymi elektronami są silnymi donorami elektronów i charakteryzują się dużą reaktywnością w stosunku do niektórych substancji nieorganicznych i organicznych (np. Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 , H_2O_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ i in.) [40]. Aby zapobiec utlenieniu srebra przez rodniki $\cdot\text{OH}$, powstające w wyniku radiolizy wody, do roztworów dodaje się zmiatacze, np. tert-butanol czy izopropanol [43], które prowadzą do reakcji:



Powstały izopropylowy rodnik drugorzędowy $\text{H}_3\text{CC}^*(\text{OH})\text{CH}_3$ skutecznie redukuje prekursor Ag^+ do Ag^0 , kiedy:



W zależności od dawki promieniowania i użytych stabilizatorów możemy otrzymać nanocząstki Ag o różnych wymiarach i zróżnicowanej barwie roztworów (żółcienie, brązy, zielenie) [44, 45, 43]. Czulość na promieniowanie wysokoenergetyczne jest kształtowana przez wielkość, kształt oraz wzrost gęstości elektronów w cząstkach srebra, które wpływają na własności optyczne. Stosowanie metod radiacyjnych jest wbrew pozorom mniej szkodliwe dla środowiska niż użycie metod chemicznej redukcji (brak produktów ubocznych i ścieków). Niezależnie od zastosowania, należy jednak pamiętać, że nanocząstki srebra mogą przedostawać się do ludzkiego organizmu drogą oddechową, poprzez układ trawienny oraz przez skórę [46, 47]. Reagowanie z proteinami, fagocytoza, depozycja (odkładanie się złogów), klirens (oczyszczanie), translokacja czy aktywacja komórek atypowych (zwiastujących ognisko tworzenia się nowotworów), to tylko wybrane niepożądane działania nanocząstek na organizm człowieka [48, 49].

W niniejszym opracowaniu zaprezentowano wyłącznie fragment pracy doktorskiej obejmujący wytwarzanie dozymetrów metodą druku. Szczegóły badań opisano w publikacjach [50-56, 39].

4. MATERIAŁY I METODY POMIAROWE

4.1. Odczynniki chemiczne

Do przygotowania dozymetrów włókienniczych użyto związków ulegających przemianom barwnym pod wpływem promieniowania UV i jonizującego: Sole tetrazoliny: NBT i TTC (Sigma-Aldrich, Niemcy), Azotan srebra: (POCh, Polska). Do wykonania pasty drukarskiej użyto zagęstnika syntetycznego na bazie akrylanu Lutexal Hit (BASF, USA) oraz środka wiążącego na bazie akrylanu Helizarin Binder ET (BASF, USA). Niejonowy związek powierzchniowoczynny Rokafenol N8-P7 (Boruta Zgierz, Polska). Podłoże włókiennicze było wykonane z tkaniny bawełnianej (włókno po merceryzacji, sanforyzacji i bieleniu) o splocie skośnym 3/1 S, masie powierzchniowej 250 g/m^2 , grubości 0.68 mm, wypełnieniu osnową 220/dm i wypełnieniu wątkiem 240/dm (Ten Cate, Holandia).

4.2. Wytwarzanie kompozytów polimerowo-włókienniczych

Do przygotowania past drukarskich użyto środka wiążącego Helizarin Binder i zagęstnika syntetycznego Lutexal HIT, TTC, NBT i azotanu srebra. Do przygotowania pasty w poszczególnych wariantach użyto składników opisanych w tabeli 1. Wszystkie pasty drukarskie podczas przygotowywania były mieszane przy użyciu mieszadła mechanicznego (1000 obr/min) w temperaturze pokojowej (23°C), w czasie 20-30 minut.

Tabela 1. Składniki past drukarskich

Składniki wariantu	0	1	2	3	4	5	6
TTC [g/kg]	–	100	–	–	–	–	–
NBT [g/kg]	–	–	100	–	–	–	–
AgNO ₃ [g/kg]	–	–	–	0,1	1	10	100
Helizarin Binder [g/kg]	150	150	150	150	150	150	350
Lutexal HIT [g/kg]	50	50	50	50	50	50	150
Woda destylowana [g/kg]	800	700	700	~800	799	790	400

Do przygotowania szablonu użyto poliestrowego sita drukarskiego EX 63-063/160 PW o następujących parametrach siatki: wypełnienie: 63 oczek siatki/cm; grubość 63 µm; naprężenie: 18 N/cm (NBC, Japonia; dystrybutor w Polsce firma K+L). W przypadku drukowania jednolitych tekstylnych dozymetrów powierzchnia robocza sita wynosiła 200×300 mm. Szablony ze wzorem, wymagały opracowania czarnego, nieprzeźroczystego wzoru na białym tle, który wykonano w programie Photoshop CS 8.0 (Adobe Systems Inc., USA), a następnie wydrukowano ten wzór na przeźroczystej folii. Dla każdego koloru wykonano osobny wzór. W pierwszym etapie przygotowań sita pokrywano fotopolimeryzującą emulsją (Fotocoat 1010 – FORTECO, Szwajcaria) i suszono je w ciemni przez 24 godziny w temperaturze 40°C (suszarka SU-6080, Polska). Po wysuszeniu sito było gotowe do naniesienia wzoru. Przygotowaną wcześniej folię ze wzorem przyklejano taśmą klejącą do sita, które dalej naświetlano przez 3,5 minuty światłem fluoroscencyjnym przy użyciu kopioramy Mega-Light (M&R Companies, USA). Emitowane światło, przechodząc przez niezadrukowaną folię, powodowało w tych obszarach polimeryzację fotopolimeryzującej emulsji. Po naświetleniu sita myto zimną, bieżącą wodą, by usunąć niespolimeryzowaną emulsję. Nienaświetlone obszary ulegały rozpuszczeniu w wyniku czego na sicie pozostała negatywowa kopia opracowanego wcześniej czarnego wzoru. Wolne przestrzenie sita pozwoliły na wydrukowanie precyzyjnego obrazu na powierzchni drukowanych tkanin. Farbę drukarską przetłaczano przy użyciu gumowej rakli. Po usunięciu sita na powierzchni drukowanej tkaniny pozostawał biały wzór. Bezpośrednio po procesie drukowania próbki suszono w temperaturze 40°C przez 0,25; 2; 24 lub 48 godzin, aby składniki pasty drukarskiej związały

się z podłożem. Różne czasy suszenia były wykorzystane do oceny wpływu czasu suszenia na odporność druków na procesy konserwacji. Następnie próbki były naświetlane promieniowaniem UVC (UVP, UK). Pod wpływem promieniowania bezbarwna forma, np. TTC zmieniała się z na czerwoną, tworząc barwny wzór na powierzchni wyrobu włókienniczego.

4.3. Napromienianie próbek

Próbki napromieniono przy użyciu promienników UV firmy UVP (Wielka Brytania) serii CL-1000. Maksima głównych pasm emisji promieniowania UV przypadają na 365 nm (UVA), 302 nm (UVB), 254 nm (UVC). Wszystkie promienniki były wyposażone w 8W lampy firmy Sankyo Denki (Japonia). Wybrana dawka została określona przed napromienieniem i wyemitowana automatycznie. Przykładowo w celu wyemitowania energii o dawce zaabsorbowanej 500 mJ/cm^2 urządzenie emitowało promieniowanie przez 102 sekundy. W przypadku napromieniania wysokimi dawkami stosowano wysokociśnieniową lampę rtęciową (2100 W, typ HOK 20/100, Philips). Wysokość położenia źródła i wielkość dawek przeliczano na podstawie procedury opisanej w innej pracy [57, 58]. Część próbek poddano także długotrwałej ekspozycji na światło dzienne. W tym celu, modyfikowane próbki tekstylne umieszczono na szybie okiennej, tak aby promieniowanie UV było absorbowane przez próbki. Zaabsorbowaną energię promieniowania mierzono przy użyciu miernika UV (254 nm, LT Lutron, Cyfronika S.C., Polska).

4.4. Pomiary spektrofotometryczne

Zmiany barwy nienapromienionych i napromienionych próbek włókienniczych mierzono przy użyciu spektrofotometru odbiciowego Spectraflash SP 300 DataColor (Szwajcaria). Pomiar współczynnika odbicia (remisji promieniowania) w zamkniętym układzie w zakresie 400-700 nm długości fali, rozdzielczość 10 nm, geometria pomiaru $d/8^\circ$, średnica kuli całkującej 66 mm, źródło światła polichromatycznego D65/10: pulsująca lampa ksenonowa, próbka oświetlona ze wszystkich stron światłem rozproszonym. Pomiary wykonano przy odciętym promieniowaniu UV w zakresie 190-400 nm (kalibracja z użyciem oprogramowania microMATCH v. 3.6, DataColor). Otrzymane dane liczbowe były użyte do przeliczeń: czułości na dawkę, zakresu pomiarowego dawek promieniowania, dawki progowej, dynamicznej odpowiedzi na dawkę i remisji próbki zerowej (R_0) układów dozymetrycznych napromienianych promieniowaniem UV.

4.5. Ocena odporności próbek na pranie

W praktyce dozymetry nie podlegają procesom konserwacji, jednak założono, że dozymetry włókiennicze mogą stanowić elementy odzieży ochronnej, a co za tym idzie powinny być one odporne na pranie. Z uwagi na brak możliwości przeprowadzenia badań z użyciem komory klimatycznej, ocena odporności próbek na pranie posłużyła do oceny trwałości modyfikacji w warunkach dużej wilgotności. Ponadto przetestowano, czy dozymetry włókiennicze zachowają po praniu swoją funkcjonalność. W tym celu wybrane próbki naświetlone dawkami promieniowania UV (0-10 J/cm²), zostały poddane praniu zgodnie z normą PN-EN ISO 105-C06: 2010 według zmodyfikowanego wariantu A1S. Opisany w normie środek piorący został zastąpiony niejonowym środkiem powierzchniowoczynnym w celu wyeliminowania ewentualnego oddziaływania środka piorącego z modyfikatorami użytymi na powierzchni tekstylnych dozymetrów. Modyfikowane próbki o wadze 0,5 g wyprano w 150 cm³ roztworu bez użycia metalowych kulek w 40°C w czasie 30 min (Mathis, Szwajcaria). Stężenie niejonowego środka powierzchniowoczynnego w roztworze piorącym wynosiło 1 g/dm³ (Rokafenol N8-P7, Boruta Zgierz, Polska). Następnie wszystkie próbki płukano zimną, bieżącą wodą i suszono przez 20 min w temperaturze 40°C (suszarka Binder, Niemcy). W celu zabezpieczenia próbek przed kontaktem z metalowymi częściami suszarki, próbki suszono między dwoma polipropylenowymi siatkami. Dla próbek po 1, 10 i 50 cyklach prania zmierzono remisję światła. Na podstawie pomiarów remisji światła próbek przed praniem ($R_{\text{przed praniem}}$) i po praniu ($R_{\text{po praniu}}$), dla wybranych kompozycji składników obliczono współczynnik WFI (*ang. Washing Fastness Indicator*):

$$WFI = \frac{R_{\text{po praniu}}}{R_{\text{przed praniem}}} \times 100\%.$$

Obliczony w ten sposób współczynnik WFI opisuje procentową zmianę zawartości związków aktywnych na powierzchni dozymetrów włókienniczych oraz określa ich odporność na wielokrotne pranie [59, 60].

4.6. Pomiar techniką ICP-ToF-MS

Próbki bawełniane, modyfikowane azotanem srebra (nienapromienione i napromienione promieniowaniem UVC; przed praniem i po praniu), poddano analizie ICP-ToF-MS (*ang. Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Time of Flight-Mass Spectrometry*) w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydziału Chemicznego PŁ (dr hab. inż. Małgorzata Szyrkowska, prof. PŁ oraz dr inż. Aleksandra Pawlaczyk). Półilościową ocenę zawartości srebra na

próbekach przeprowadzono za pomocą spektrometru masowego OPTIMASS 8000 GBC, USA w połączeniu z systemem ablacji laserowej LA, LSX-500, Cetac. Zastosowanie systemu ablacji laserowej umożliwiło bezpośrednią analizę bez specjalnego przygotowania próbek. Zaletą metody jest wykrywanie w badanych materiałach pierwiastków śladowych nawet w stosunkowo niewielkiej ilości próbki. Główną wadą metody jest jej niska precyzja wynikająca z niejednorodności próbek i ograniczeń ilościowych (wymagane są materiały referencyjne). W celu optymalizacji procesu wykorzystano SRM 612 Glass material (NIST). Analiza próbek modyfikowanych 10% AgNO_3 była utrudniona z uwagi na dużą zawartość srebra, a w konsekwencji otrzymane wyniki mogą być obciążone dużym błędem. Do oceny ilościowej należało zmineralizować próbkę (0,2 g próbki / 5 cm³ kwasu azotowego, MILESTONE MLS-1200 MEGA). Na podstawie wyników stwierdzono, że na każdy 1 g próbki przypada 0,000387; 0,003459; 0,025785 oraz 0,270606 g srebra odpowiednio dla past zawierających 0,01; 0,1; 1 i 10% AgNO_3 . Następnie dla próbek wyliczono współczynnik WFI:

$$\text{WFI} = \frac{\text{zawartość srebra po praniu}}{\text{zawartość srebra przed praniem}} \times 100\%.$$

4.7. Badania mikrobiologiczne

Badania zostały wykonane przez dr. n. med. Marka Kołodziejczyka w Instytucie Biochemii Technicznej (Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, PŁ). Do badań mikrobiologicznych użyto próbek o średnicy 20 mm z tkaniny bawełnianej modyfikowanej azotanem srebra w zakresie stężeń 0,01-10%. Do przeprowadzenia testu metodą płytkową wykorzystano podłoże agarowe i bakterie: *Escherichia coli* (Gram-) kod ATTC 11229, *Bacillus subtilis* (Gram+) z kolekcji PŁ LOCK 105 oraz *Staphylococcus aureus* (Gram+) kod ATTC 6538. Podłoże agarowe przygotowano z 15 g bulionu, rozcieńczonego w 1000 cm³ zdemineralizowanej wody (pH 6,8), a następnie dodano 15 g agaru. Przygotowany roztwór sterylizowano przez 15 minut w autoklawie. Po tym czasie schłodzono go do temperatury 37°C i zaszczipiono bakteriami. Posiewy pozostawiono na płytkach Petriego do momentu utworzenia żelu fizycznego agaru. Następnie badane próbki o średnicy 20 mm umieszczano na powierzchni żelu. Zakryte próbki inkubowano przez 24 godziny w temperaturze 37°C. Po zakończeniu inkubacji dla każdej próbki odczytano strefy zahamowania wzrostu bakterii wokół badanych próbek.

4.8. Pomiar techniką elektronowej mikroskopii skaningowej

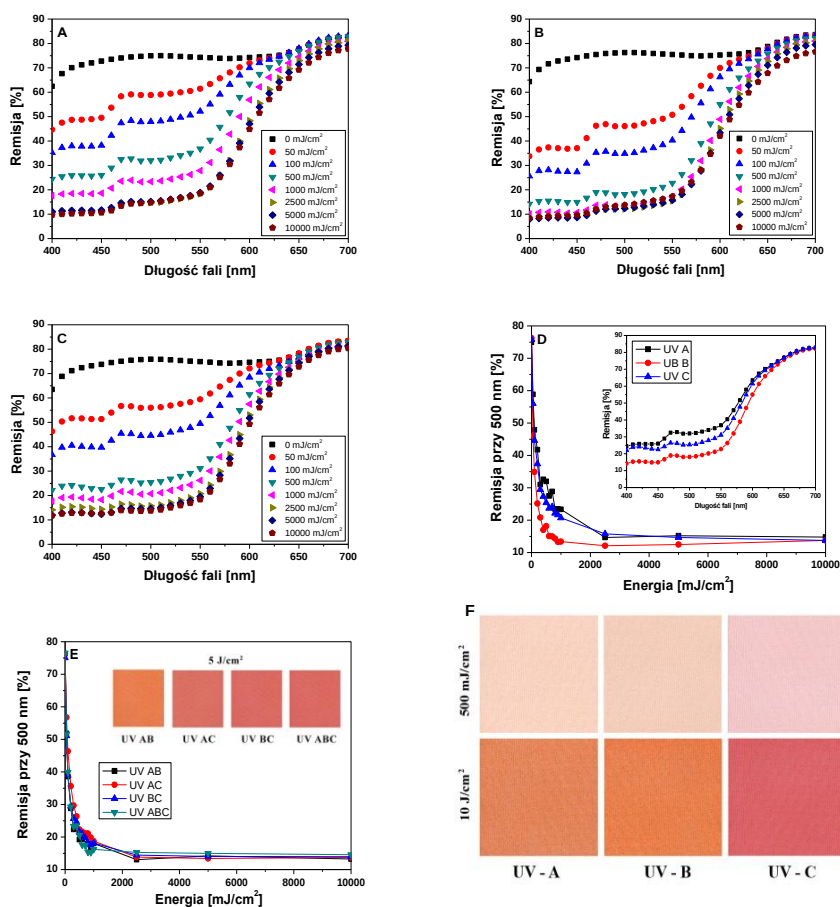
Do analizy powierzchni modyfikowanych układów dozymetrycznych zastosowano elektronową mikroskopię skaningową (*ang. Scanning Elektron Microscopy* – SEM). Badania zostały wykonane w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydziału Chemicznego PŁ (dr hab. inż. Małgorzata Szynkowska, prof. PŁ oraz dr inż. Aleksandra Pawlaczyk). Do oceny powierzchni próbek modyfikowanych solami tetrazoliny i lateksami zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy S-4700 Hitachi (Japonia). W celu wyostrenienia obrazu, próbki napyłano mieszkanką palladu z platyną w napyłarce Cressington 208 HR system (Cressington Scientific Instruments Ltd., Wielka Brytania). Zdjęcia próbek modyfikowanych azotanem srebra wykonano przy użyciu mikroskopu TM-1000 Hitachi (Japonia) w MITR, PŁ. Próbki napyłano złotem przy użyciu Cressington Sputter Coater 108 auto (Cressington Scientific Instruments Ltd., Wielka Brytania). Metoda SEM opiera się na wykorzystaniu wiązki elektronów, która bombarduje badaną próbkę, skanując jej powierzchnię. Pod wpływem wiązki elektronów, próbka emituje złożony sygnał (elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie), który jest rejestrowany przez detektor, a następnie przetwarza się go na obraz próbki lub widmo promieniowania rentgenowskiego. Obraz oglądany w SEM nie jest obrazem rzeczywistym, lecz obrazem wirtualnym skonstruowanym na bazie sygnałów emitowanych przez próbkę.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Reakcja próbek na napromienianie UVA, UVB i UVC

Niezależnie od użytego typu źródła promieniowania UV, modyfikowane układy tekstylne zmieniają swoją barwę. Próbki TTC-PA napromieniono UVA, UVB i UVC. Pomiary emisji światła w funkcji zaabsorbowanej energii przedstawiono na rysunku 1A-C. Zależność emisji od energii promieniowania poszczególnych zakresów UV zamieszczono na rysunku 1D-E. Porównanie widm emisji dla dawki 500 mJ/cm^2 przedstawiono na wklejce rysunku 1D. Zaobserwowano, że widma emisji próbek napromienionych UVA, UVB i UVC są do siebie podobne, jednak porównując widma przy tej samej wartości dawki (500 mJ/cm^2), ujawniają się różnice, które przekładają się na różnice w barwie próbek (rysunek 1F). Próbki napromienione UVA i UVB są wyraźnie pomarańczowe, natomiast próbka napromieniona UVC jest czerwono-różowa. Porównując zależności emisji światła przy 500 nm w funkcji zaabsorbowanej energii, stwierdzono duże podobieństwo między zależnościami uzyskanymi dla próbek napromienionych UVA i UVC. W przypadku napromieniania próbek

dwoma lub trzema podzakresami promieniowania UV, różnice w barwie stają się mniej widoczne. Próbkę były napromieniane kolejno UVA, UVB i UVC tak, aby sumaryczna wielkość dawki była taka sama we wszystkich wariantach. Niezależnie od typu promieniowania UV, intensywność barwy próbek TTC-PA wzrasta wraz ze wzrostem wielkości dawki.

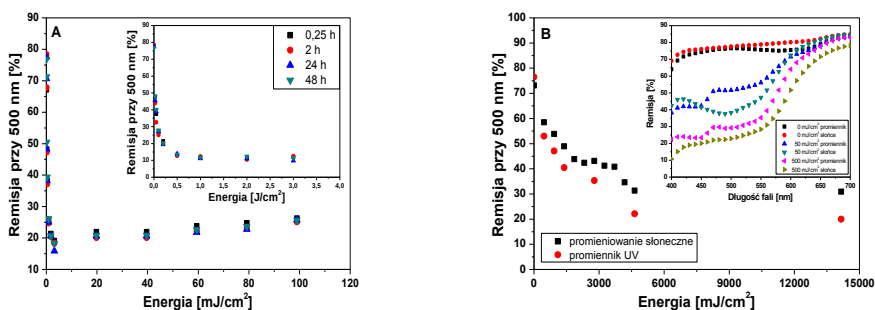


Rys. 1. Remisja próbek TTC-PA napromienionych różnymi podzakresami promieniowania UV. A: UVA; B: UVB; C: UVC. Zależność remisji od zaabsorbowanej energii D: dla pojedynczego podzakresu (wklejka: porównanie remisji próbek TTC-PA napromienionych różnymi podzakresami UV) oraz E: dla pola mieszanego (wklejka: porównanie uzyskanych barw próbek przy 5 J/cm²). Różnice w barwie próbek modyfikowanych 10 g/dm³ TTC po napromienieniu 500 mJ/cm² i 10 J/cm² (F)

Powyżej 2 J/cm² napromieniane układy uzyskały maksimum wysycenia barwy. Przy napromienianiu próbek światłem dziennym zaobserwowano podobne

zmiany w barwie. Na rysunku 2A przedstawiono zmiany remisji światła w zależności od energii próbek TTC-BAW, napromienianych światłem słonecznym w różnych przedziałach czasu. Próbki TTC-BAW napromieniane w dłuższych czasach (powyżej 100 godzin) zmieniły swoją barwę z czerwonej na pomarańczową.

Efekt przejścia barwnego w wyniku długotrwałej ekspozycji na naturalne promieniowanie UV przedstawiono w tabeli 2.



Rys. 2. Remisja próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą TTC i napromieniowane światłem słonecznym (czas suszenia: 24 h; czas ekspozycji na promieniowanie słoneczne 60 min. ($1,8 \text{ mJ/cm}^2$). Zależność remisji od zaabsorbowanej energii próbek TTC-BAW przy różnych czasach suszenia próbek (czas suszenia próbek warunkował ilość wody zawartej w podłożu włókienniczym) (A). Porównanie próbek TTC-BAW napromienionych światłem słonecznym oraz promiennikiem UVA, UVB i UVC (B). Wklejka porównanie remisji próbek TTC-BAW napromienianych światłem słonecznym i za pomocą promienników UV przy dawkach 0, 50 i 500 mJ/cm^2 [52]

Tabeli 2. Wpływ długotrwałego napromienienia światłem dziennym na barwę próbek bawełnianych modyfikowanych pastą drukarską zawierającą TTC (czas suszenia: 24 godziny). Wartość energii została zmierzona tylko dla UVC (254 nm)

CIELAB								
0 mJ/cm^2			1,8 mJ/cm^2 (60 min)			216 mJ/cm^2 (120 h)		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
91,17	0,56	2,31	67,04	32,53	16,93	67,31	19,11	24,50

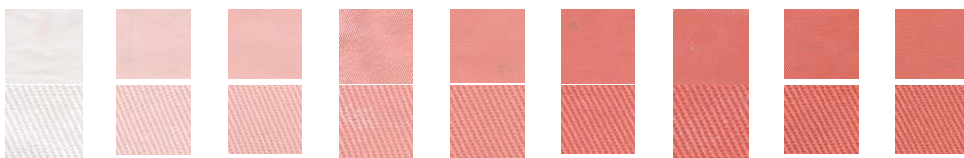
Porównując pomiary remisji światła przy 500 nm dla próbek TTC-BAW napromienionych światłem słonecznym oraz promiennikiem UVA, UVB i UVC (rysunek 2B) stwierdzono, że uzyskano podobne wyniki. Różnice w barwie próbek mogą wynikać z udziału procentowego dawek poszczególnych podzakresów promieniowania UV. W przypadku napromieniania próbek w promiennikach udział procentowy dawki każdego zakresu UV wynosił 33,33%. Zagadnienie to może stanowić odrębne studium badawcze. Biorąc pod uwagę

zaobserwowane zmiany barwy w poszczególnych podzakresach UV, ograniczony dostęp do promienników UVA i UVB, zdecydowano, że do dalszych badań przemian składników aktywnych dozymetrów włókienniczych wybrano UVC.

5.2. Drukowanie powierzchni materiałów włókienniczych

Modyfikowanie podłoży włókienniczych metodą drukowania pozwoliło na zmniejszenie ilości stosowanych składników aktywnych dozymetrów. Do drukowania użyto past drukarskich zawierających TTC, NBT i azotan srebra, które ulegają przemianom pod wpływem promieniowania UV.

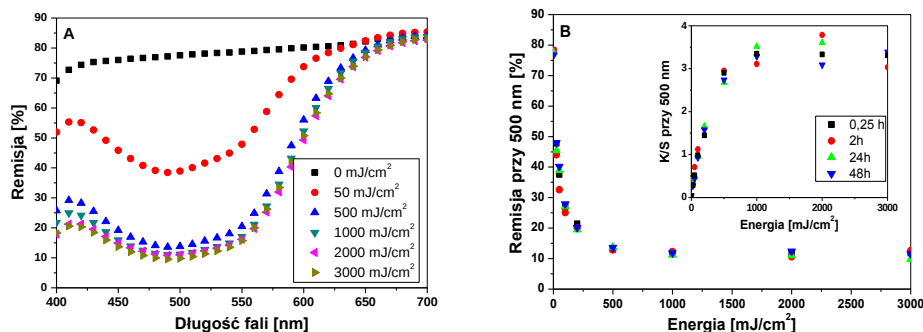
Próbki bawełniane zadrukowane pastą drukarską zawierającą TTC zmieniają swoje zabarwienie na skutek napromieniania UV, a intensywność czerwonej barwy zależy od wielkości zaabsorbowanej energii. Podobnie jak w przypadku próbek napawanych roztworem TTC barwa nabiera głębi wraz ze wzrostem pochłoniętej dawki UV (rysunek 3).



Rys. 3. Zdjęcie napromienionych UV, próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą TTC (od lewej do prawej: 0; 25; 50; 100; 200; 500; 1000; 2000; 3000 mJ/cm^2). Pierwsza linijka: próbki widziane gołym okiem; druga linijka: powiększenie $\times 5$ ukazujące układ osnowy i wążku [52]

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany remisji światła w zależności od zaabsorbowanej energii UV. Spektrum remisji zmienia się w szerokim zakresie długości fali 400-700 nm, ale podobnie jak we wcześniejszych badaniach przyjęto, że próbki będą analizowane przy 500 nm. Na podstawie uzyskanych danych przy wybranej długości fali, wyznaczono także współczynnik K/S (rysunek 4B). Stwierdzono, że intensywność barwy czerwonej osiąga maksimum przy energii powyżej 500 mJ/cm^2 . Przy dawkach z zakresu 1-3 J/cm^2 nie obserwujemy zmian w remisji, a co za tym idzie zmian w barwie. Rodzaj i stężenie środka wiążącego, temperatura oraz czas suszenia pasty drukarskiej mogą mieć duży wpływ na odporność drukowanego wzoru m.in. w procesie prania. W pracy wybrano komercyjny środek wiążący, stosowany do barwnego drukowania wyrobów tekstylnych. Jego stężenie w pastach drukarskich zostało określone na podstawie zaleceń producenta. Temperatura suszenia próbek została obniżona do 40°C, ponieważ wcześniejsze badania dowiodły, że TTC oraz NBT mogą ulec transformacji w odpowiadające im formazany w temperaturze powyżej 50°C. Z uwagi na powyższe zbadano, czy czas suszenia może wpłynąć

na utrwalenie drukowanego dozymetru tekstylnego. Próbkki suszone w różnych przedziałach czasu od 0,25 do 48 godzin nie wykazują znaczących zmian w emisji światła oraz współczynnika K/S (rysunek 4B).



Rys. 4. Spektrum emisji drukowanych próbek bawełnianych napromienionych UV (drukowane próbki suszono w temperaturze 40°C przez 24 godziny) – A. Zależność emisji światła przy 500 nm od zaabsorbowanej energii UV; wklejka: K/S od zaabsorbowanej energii UV; próbki były suszone w temperaturze 40°C w różnych czasach, które przedstawiono na wykresie – B [52]

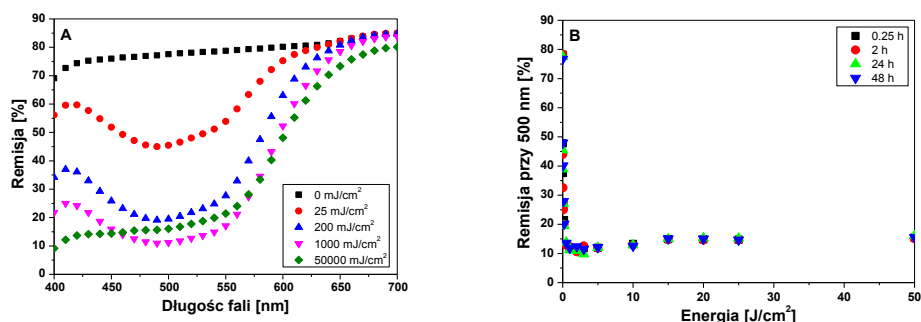
W tabeli 3 porównano barwę napromienionych i nienapromienionych próbek, które były suszone w różnych przedziałach czasu. W przypadku próbek nienapromienionej widać, że czas suszenia nie ma wpływu na zmianę zabarwienia. Próbki napromienione są stabilne i także nie wykazują zmiany barwy w zależności od czasu suszenia próbek.

Tabela 3. Wpływ czasu suszenia i napromienienia UV na zmiany barwy bawełnianych próbek drukowanych pastą z TTC [52]

Nr	Czas suszenia [h]	CIELAB					
		0 J/cm ²			1 J/cm ²		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	0,25	91,38	0,48	2,12	59,84	41,20	20,99
2	2	91,42	0,36	2,21	60,61	40,78	20,34
3	24	91,17	0,56	2,31	59,14	42,33	19,83
4	48	91,05	0,95	2,70	59,82	41,14	20,38

Drukowane próbki napromieniono także wyższymi dawkami promieniowania UV w celu zbadania ich odporności na długotrwałą ekspozycję i wyznaczenie ich charakterystyk. Wyniki zmian emisji światła od zaabsorbowanej energii przedstawiono na rysunku 5. Mimo, że w przedziale dawek 1-50 J/cm² przy wybranej długości fali 500 nm nie widać żadnych istotnych zmian (rysunek 5B), na rysunku 5A kształt spektrum emisji zmienia

się. Zmiana ta jest widoczna bezpośrednio, jako zmiana obserwowanej barwy (tabela 4). Powyżej 10 J/cm^2 czerwona barwa TTC konwertuje w pomarańczową (rysunek 6).



Rys. 5. Wpływ długotrwałej ekspozycji na promieniowanie UVC na bawełniane próbki drukowane pastą z TTC. A: spektrum remisji (próbki suszone 24 godziny); B: zależność remisji w funkcji zabsorbowanej energii UV dla próbek suszonych w różnych czasach [52]

Tabela 4. Wpływ długotrwałego napromieniania UV na zmiany barwy próbek bawełny modyfikowanych przy użyciu pasty drukarskiej zawierającej TTC (suszone 24 godziny) [52]

CIELAB								
0 J/cm^2			1 J/cm^2			50 J/cm^2		
L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
91,17	0,56	2,31	59,14	42,33	19,83	60,54	30,39	26,63

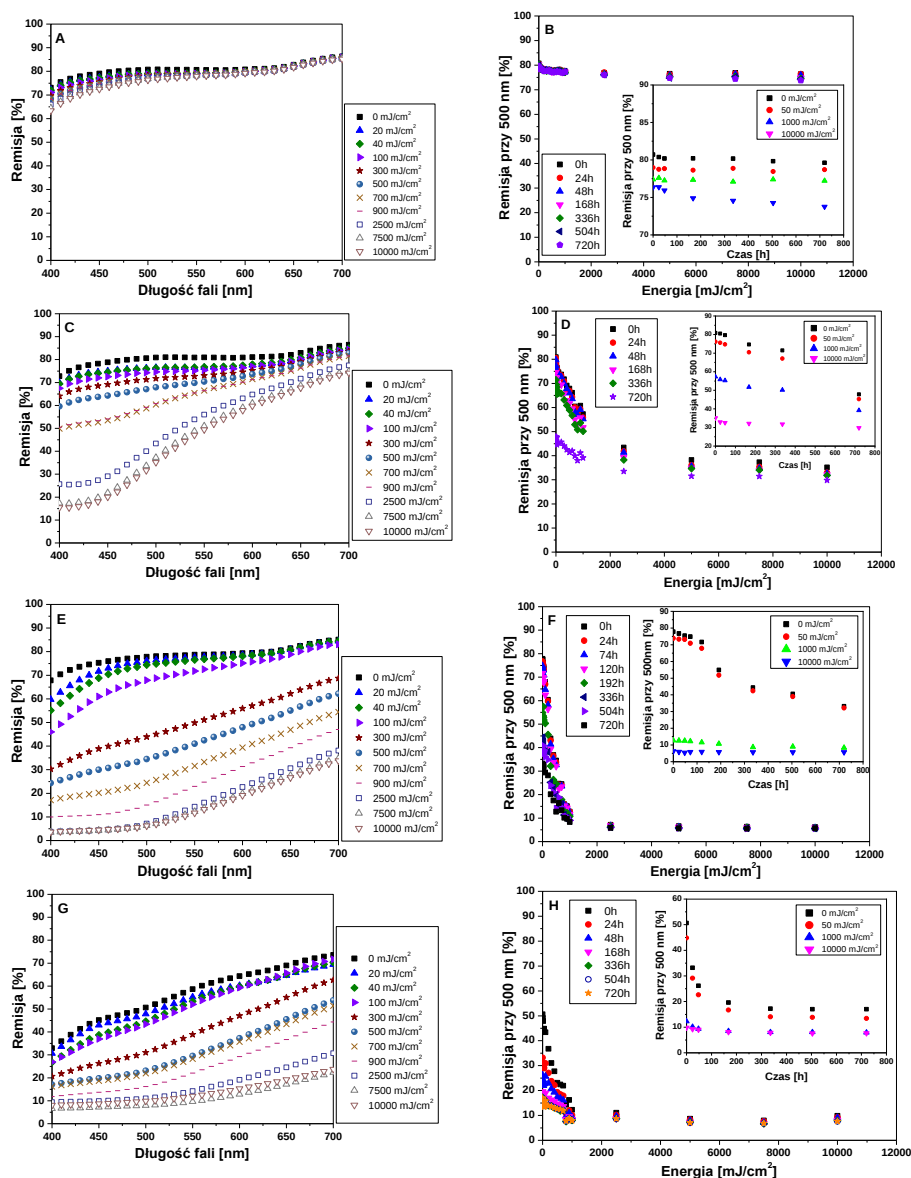


Rys. 6. Zdjęcia bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC po napromienianiu UV o dawce 1 J/cm^2 oraz (A) oraz 50 J/cm^2 (B) [52]

Próbki tkaniny bawełnianej zadrukowano także pastą drukarską zawierającą azotan srebra i napromieniono UVC. Stwierdzono, że wzrost zabarwienia próbek zależy, podobnie jak w przypadku TTC i NBT, od zaabsorbowanej energii i stężenia azotanu srebra w paście drukarskiej. Pomiary remisji próbek zostały przeprowadzone bezpośrednio po wytworzeniu oraz w ciągu kolejnych 30 dni

w celu wyznaczenia parametrów charakteryzujących układy dozymetryczne. Na rysunku 7A, C, E oraz G przedstawiono widmo emisji światła dla bawełnianych próbek zadrukowanych pastą zawierającą odpowiednio 0,01; 0,1; 1 oraz 10% (ww.) azotanu srebra, które napromieniono UV w zakresie dawek 0-10 J/cm². Przy najniższym stężeniu azotanu srebra emisja zmienia się w zakresie 400-575 nm, co potwierdza formowanie się barwnego produktu na tkaninie. Przy wyższych stężeniach zmiana emisji jest widoczna w całym zakresie długości fali. Podobnie jak w przypadku użycia soli tetrazoliny spadek emisji próbek jest większy w przypadku użycia wyższego stężenia azotanu srebra. Ponadto stężenie w paście drukarskiej wpływa na kształt spektrum, a tym samym na obserwowaną barwę próbki. Na podstawie obserwacji stwierdzono także, że można uzyskać szeroką gamę zmian barwy w zależności od użytego stężenia, składu pasty drukarskiej, zaabsorbowanej energii i rodzaju podłoża tekstylnego. Analizując spektrum emisji nienapromienionych próbek bawełnianych, widać, że wyższe stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej powoduje spadek wartości emisji w szerokim zakresie długości fal. Efekt ten jest szczególnie widoczny przy 10% (ww.) stężeniu azotanu srebra, gdzie wartość emisji światła (przy 400 nm) jest o 50% niższa niż w przypadku próbek drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.) azotanu srebra. Przyczyną takiej różnicy jest zredukowanie soli srebra przed napromienieniem UVC. Zmiana barwy nienapromienionych próbek może być wywołana poprzez zanieczyszczenie podłoża tekstylnego, reakcją srebra z tkaniną lub przypadkowe napromienienie drukowanej próbki światłem dziennym podczas procesu wytwarzania. Na rysunku 7B, D, F oraz H przedstawiono wyniki stabilności drukowanych próbek pastą zawierającą 0,01; 0,1; 1 oraz 10% (ww.) azotanu srebra w czasie, odpowiednio dla próbek napromienionych dawką 0-10 J/cm². Istotne jest, że konwersja soli srebra pod wpływem napromienienia zależy od zaabsorbowanej energii. Pełne nasycenie barwy widać już przy 2,5 J/cm², a większe dawki nie powodują istotnych zmian w intensywności próbek.

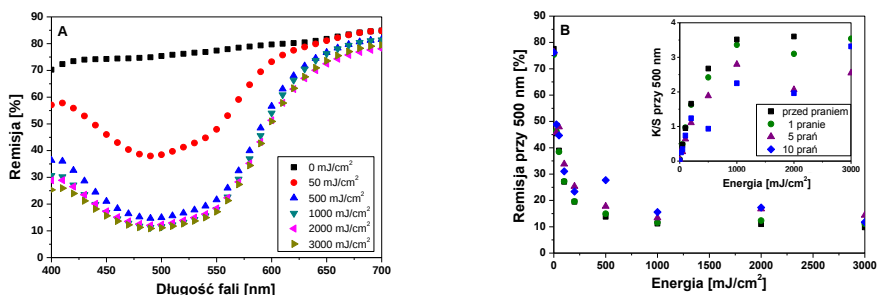
Stwierdzono, że mniejsze stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej zapewnia większą stabilność próbek w czasie. Ponadto, jeśli próbka zaabsorbuje wysoką dawkę promieniowania UV jest bardziej stabilna w porównaniu do próbek nienapromienionych oraz napromienionych małą dawką UV. Próbki napromienione dawkami 1-10 J/cm² są bardzo stabilne w czasie (od napromienienia do 30 dni), natomiast te napromienione 50 mJ/cm² w początkowym przedziale czasu (około 300 godzin po napromienieniu) zmieniają swoją barwę i wymagają średnio 100h na ustabilizowanie barwy (rysunek 7F oraz G).



Rys. 7. Charakterystyka napromienionych UV próbek bawełnianych, drukowanych pastą zawierającą azotan srebra. Lewa kolumna (A, C, E, G): widmo emisji zmierzone bezpośrednio po napromienieniu (dawki promieniowania podano na wykresach). Prawa kolumna (B, D, F, H): zależność emisji przy 500 nm od zabsorbowanej energii UV w różnych odstępach czasu po zakończeniu ekspozycji; wklejka: stabilność próbek zmierzona w czasie 0-720 godzin od zakończenia ekspozycji (dawki promieniowania podano na wykresach). Prezentowane wyniki dotyczą próbek drukowanych pastą zawierającą AgNO_3 o stężeniu: (A, B): 0,01% (ww.); (C, D): 0,1% (ww.); (E, F): 1% (ww.) oraz (G, H): 10% (ww.) AgNO_3 [39]

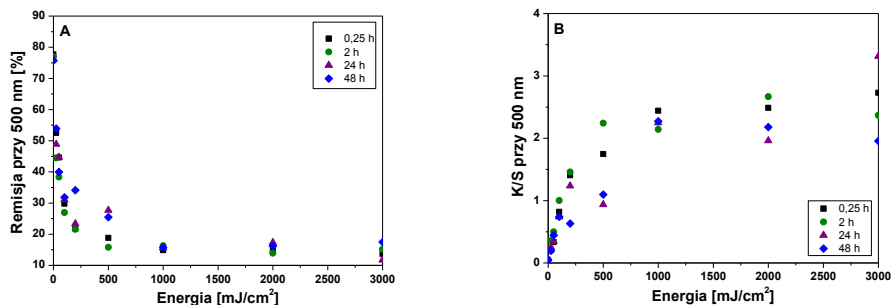
5.3. Odporność druku filmowego na pranie

Biorąc pod uwagę, że drukowane układy dozymetryczne mogą stanowić element odzieży ochronnej, należy pamiętać, że powinny być odporne m.in. na pranie. Drukowane próbki zaproponowane w tej pracy są odporne na pranie, a ich barwa wywołana promieniowaniem UV nie ulega zmianom nawet po praniu (rysunek 8A). Jednak analiza emisji światła i parametru K/S próbek (rysunek 8B), uwypukla zmiany dla próbek napromienionych wyższymi dawkami UV oraz tych poddanych większej ilości cykli prania.



Rys. 8. Odporność na pranie próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą TTC. A: spektrum emisji: próbki suszone przez 24 godziny w temperaturze 40°C, napromienione UV, wyprane 1 raz i wysuszone w temperaturze 40°C w czasie 20 minut. B: zależność emisji światła przy 500 nm od zabsorbowanej energii UV; wklejka: K/S od zabsorbowanej energii UV: próbki były suszone przez 24 godziny w temperaturze 40°C, napromienione UV i wyprane (liczbę cykli prania przedstawiono na wykresie) [52]

Podobne zmiany zarejestrowano dla próbek po 10 cyklach prania, które były suszone w różnym czasie (rysunek 9). Wydaje się, że wzrost liczby cykli prania wpływa destrukcyjnie na powierzchnię modyfikowanej próbki, a co za tym idzie ma wpływ na zmiany K/S. Próbkę po praniach nie były prasowane, a powstające w ten sposób zagniecenia i nierówności wpływają na pomiary emisji światła.



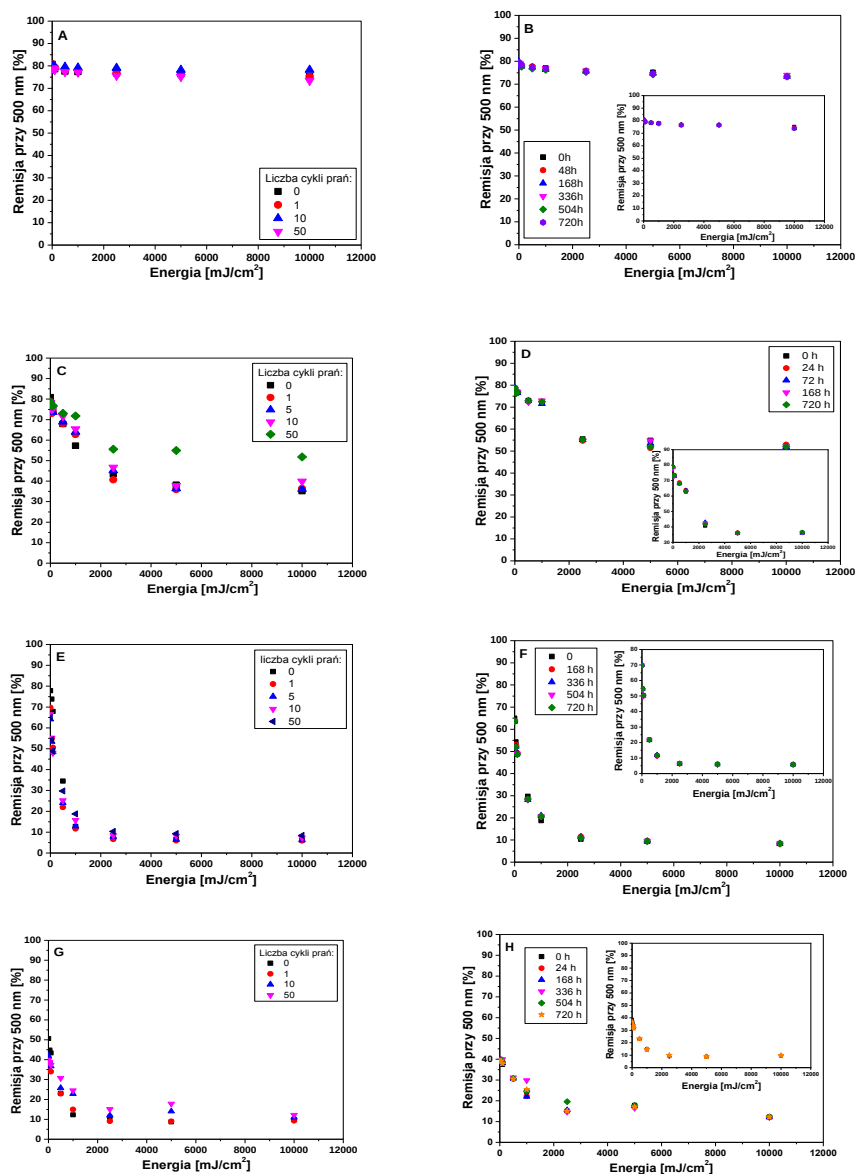
Rys. 9. Wpływ czasu suszenia na emisję światła (A) oraz K/S (B) dla napromienionych próbek bawełnianych modyfikowanych TTC po 10 cyklach prania [52]

Podobnie jak w przypadku próbek napawanych roztworem TTC maksymalne nasycenie czerwonej barwy, obserwujemy przy dawkach powyżej 500 mJ/cm^2 . Odporność napromienionych próbek na wielokrotne pranie wynika z interakcji między podłożem tekstylnym, środkiem wiążącym oraz cząsteczkami TTC i formazanu (w charakterze pigmentu).

Tabela 5. Wpływ czasu suszenia, napromieniania UV i procesu prania na zmiany koloru próbek bawełny modyfikowanych przy użyciu pasty drukarskiej zawierającej TTC [52]

Nr	Czas suszenia [h]	Ilość cykli prania	CIELAB					
			0 mJ/cm^2			1000 mJ/cm^2		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
1	0,25	1	90,82	1,14	2,24	60,53	40,12	18,40
		5	91,11	0,61	2,09	60,55	39,82	17,24
		10	91,10	0,47	2,01	62,22	37,29	15,36
2	2	1	91,23	0,02	1,53	60,02	40,75	19,21
		5	90,93	1,08	2,49	61,17	38,94	16,62
		10	90,94	0,89	2,20	63,43	36,12	14,45
3	24	1	90,58	1,33	2,67	60,04	41,67	18,80
		5	90,85	1,17	2,31	61,39	39,68	16,54
		10	90,69	0,98	2,36	63,05	37,23	14,84
4	48	1	90,83	1,41	2,59	60,18	40,13	17,39
		5	90,49	1,11	2,53	61,99	37,36	15,15
		10	90,62	1,32	2,40	63,02	36,53	14,86

Niewątpliwie należy uwzględnić także chemiczne oddziaływanie składników pasty drukarskiej, które polimeryzując, tworzą odporną na procesy konserwacji strukturę. Wiązanie nierozpuszczalnych pigmentów z pastą drukarską jest typowym procesem wykorzystywanym w drukowaniu tekstyliów, opartym na wytworzeniu dyspersji w wypełniaczu i nie wymaga szczegółowego wyjaśnienia.

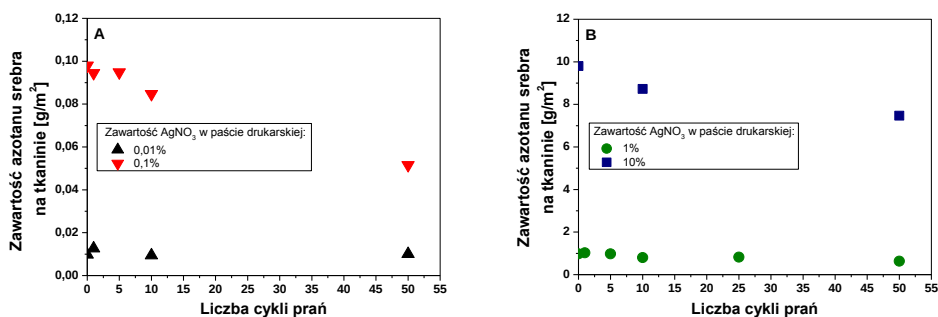


Rys. 10. Próbkę drukowane pastą zawierającą AgNO_3 o stężeniu: A, B: 0,01% (ww.); D: 0,1% (ww.); F: 1% (ww.) oraz H: 10% (ww.) AgNO_3 . Lewa kolumna: remisja światła przy 500 nm w zależności od zabsorbowanej energii UV bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą azotan srebra o stężeniu: (A, B): 0,01% (ww.); (C, D): 0,1% (ww.); (E, F): 1% (ww.) oraz (G, H): 10% (ww.) AgNO_3 . Liczbę cykli prania przedstawiono na wykresach. Próbkę mierzono bezpośrednio po napromienieniu. Prawa kolumna: stabilność pranych próbek po napromienieniu w czasie 30 dni (0-720 h) po 50 cyklach prania (w środku: po 1 cyklu prania) [39]

Pomiar prądu przepływu farby drukarskiej także świadczy o występowaniu interakcji między jej składnikami. W tabeli 5 przedstawiono analizę zmiany barwy w systemie CIELAB dla wybranych próbek. Uzyskane dane potwierdzają, że ilość cykli prania oraz czas suszenia próbek mają znikomy wpływ na zmianę barwy próbek. W przypadku modyfikacji tkanin z użyciem pasty drukarskiej zawierającej azotan srebra, napromienione próbki poddano maksymalnie 50 cyklom prania. Po 1, 10 i 50 cyklu zmierzono remisję światła w zależności od zaabsorbowanej energii UV, dla próbek drukowanych pastą zawierającą 0,01; 0,1; 1 oraz 10% (ww.) azotanu srebra (rysunek 10A, C, E oraz G). Dla większości stężeń widać nieznaczne zmiany w remisji światła nawet po 50 cyklach prania. Na rysunku 10B, D, F oraz H przedstawiono stabilność drukowanych próbek w czasie 30 dni od napromienienia oraz stabilność próbek po 1 i 50 cyklu prania (wklejki wewnątrz rysunków). Jak widać próbki są w tym okresie stabilne i nie widać znaczących różnic między próbkami po praniu bez względu na zakres zaabsorbowanej energii. Wykorzystując wyniki zaprezentowane na rysunku 10A, C, E oraz G, przeliczono jaka ilość azotanu srebra pozostała na tkaninie po procesie prania. Wyniki dla różnych stężeń azotanu srebra w pastach drukarskich przedstawiono na rysunku 11. Wielokrotne pranie powoduje straty zawartości związku aktywnego na powierzchni próbek. Współczynniki WFI dla próbek po 50 cyklu prania wynosiły: 52%, 64%; 76% odpowiednio dla stężenia 0,1%; 1% oraz 10% AgNO_3 w paście. Wyniki potwierdzają, że większość wykończenia zostaje na próbce po 50 cyklach prania. Bardzo niskie stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej (0,01% AgNO_3) powoduje małe zmiany w remisji światła (rysunek 10), a co za tym idzie generowane są błędy pomiarowe, które trudno przeliczyć na procentową zawartość azotanu srebra na próbkach po praniu.

Aby uzyskać pełną informację na temat zawartości funkcjonalizatora na próbce wykorzystano technikę ICP-TOF-MS, a następnie wyznaczono współczynnik WFI. Analiza półilościowa wykazała, że największa ilość srebra została usunięta w przypadku zastosowania najmniejszego stężenia azotanu w paście drukarskiej. Najmniejszy ubytek srebra zaobserwowano w przypadku druku pastą zawierającą 10% AgNO_3 . Między izotopami srebra na próbce a srebrem w paście zauważono korelację. Intensywność pików wzrasta wraz ze wzrostem stężenia srebra w paście drukarskiej. Stwierdzono, że wartości są bardzo podobne dla ^{107}Ag oraz ^{109}Ag . Na tej podstawie przeliczono WFI, który wyniósł: 42,3 i 42,5%; 35,7 i 37,5%; 87,9 i 85,9% oraz 80,1 i 80,2% odpowiednio dla 0,01; 0,1; 1 i 10% azotanu srebra w paście użytej do modyfikacji powierzchni bawełnianych próbek. Na podstawie wyników, stwierdzono, że wartość WFI dla małych stężeń (do 0,1%) nie może być wyznaczona. Znacznie niższe wartości WFI uzyskano w przypadku analizy ilościowej: 10,6; 26,3; 24,6 oraz 28,3% odpowiednio dla past zawierających 0,01; 0,1; 1 i 10% AgNO_3 . Różnica w wartościach WFI z analizy półilościowej

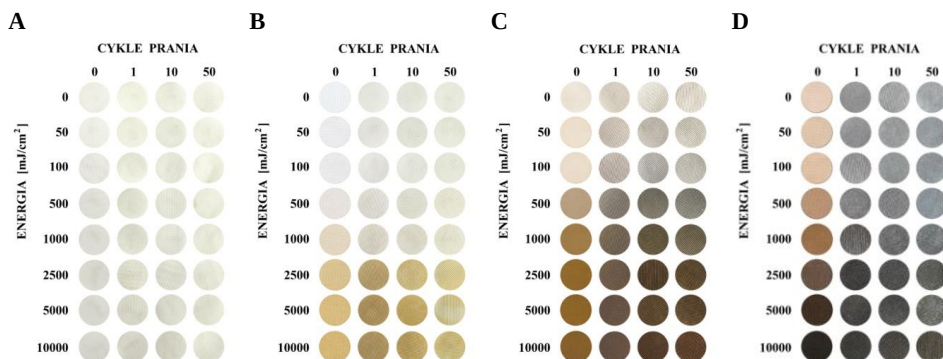
i ilościowej może wynikać z zastosowanej metody pomiarowej. W przypadku ilościowego ICP–TOF–MS cała próbka poddana jest analizie (próbka zostaje zmineralizowana), a co za tym idzie badane są także głębsze warstwy próbki, w których niezredukowana postać AgNO_3 może być usuwana w procesie prania. W przypadku techniki półilościowej oceniane są tylko wierzchnie 1-3 warstwy próbki, podobnie jak w przypadku wyliczeń WFI na podstawie pomiarów emisji światła.



Rys. 11. Zawartość azotanu srebra na pranych bawełnianych próbkach drukowanych pastą zawierającą A: 0,01% oraz 0,1%; B: 1 oraz 10% AgNO_3 [39]

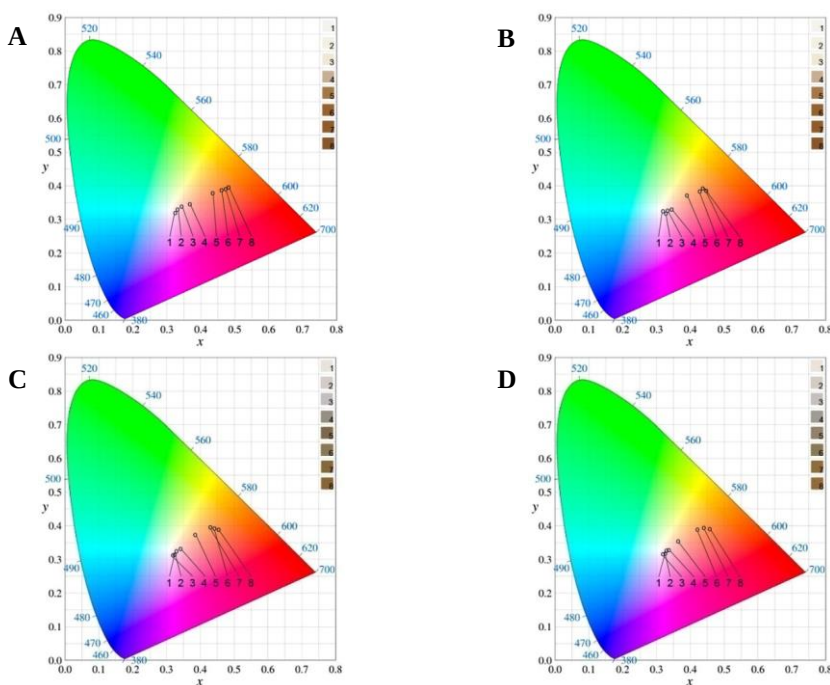
5.4. Substancja aktywna jako kolorant

Na przykładzie próbek bawełnianych, drukowanych pastami zawierającymi azotan srebra o różnych stężeniach, zaprezentowano potencjalne możliwości wykorzystania dozymetrów tekstylnych jako elementów odzieży łączącej w sobie możliwości wzornicze z dozymetrami ochrony osobistej. Na rysunku 12 przedstawiono zmiany barwy na skutek napromienienia UV.



Rys. 12. Fotografia próbek bawełnianych modyfikowanych pastą z azotanem srebra o różnym stężeniu: A: 0,01% (ww.); B: 0,1% (ww.); C: 1% (ww.); D: 10% (ww.). Dawki UV oraz liczbę cykli prania przedstawiono na fotografiach. Zmiany barwy dla próbek drukowanej pastą z 1% (ww.) AgNO_3 przedstawiono na rysunku 13 [39]

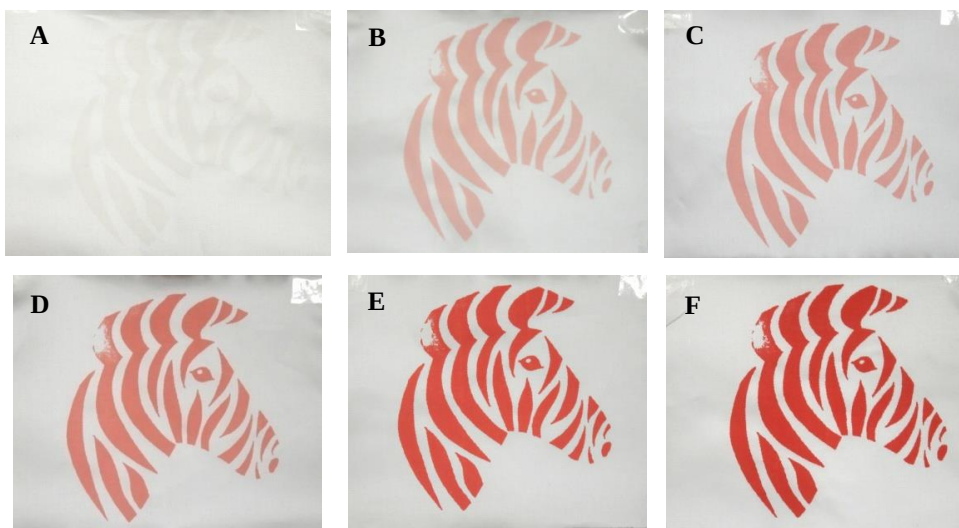
Jak widać dozymetry zmieniają swoją barwę, a jej intensywność zależy od stężenia AgNO_3 oraz od zaabsorbowanej dawki promieniowania. W przypadku pranych próbek barwa oraz intensywność zależą od liczby cykli prania (rysunek 13). Dla stężeń azotanu srebra z zakresu 0,01-1% (ww.) widać pełną gamę odcieni brązów. Przy stężeniu 1%, zwłaszcza dla próbek po praniu, można zauważyć też odcienie szarości. Przy wyższych stężeniach AgNO_3 próbki bawełniane mają zdecydowane, nasycone barwy, które zmieniają się od jasno szarych do grafitowych (rysunek 12D). Nasycenie barwy na powierzchni próbek widać przy $2,5 \text{ J/cm}^2$, co potwierdzono wcześniej w pomiarach emisji światła. Mimo, że wielokrotne pranie powoduje wybielenie próbek, zmiany barwy próbek są widoczne nawet po 50 cyklach prania.



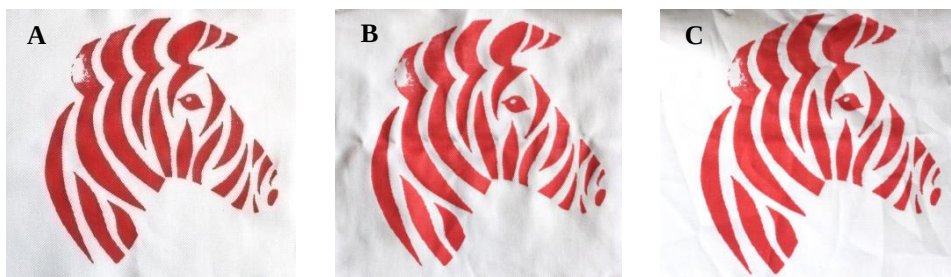
Rys. 13. Analiza barwy próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.) AgNO_3 (przestrzeń barwna CIELAB). A: przed praniem; B: po 1 praniu; C: po 10 praniach oraz D: po 50 praniach. Poszczególne cyfry na wykresach oznaczają dawki UVC: 1: 0; 2: 0,05; 3: 0,1; 4: 0,5; 5: 1; 6: 2,5; 7: 5 oraz 8: 10 J/cm^2 [39]

5.5. Możliwości zastosowania druku przy projektowaniu efektów wzorniczych

Technika drukowania może być zastosowana także do wytwarzania nieregularnych wzorów (rysunek 14), które mogą być elementami odzieży ochronnej. Po wydrukowaniu wzoru przedstawiającego głowę zebry, na powierzchni widać gołym okiem biały wzór utworzony z pasty drukarskiej zawierającej TTC (rysunek 14A). Po napromienieniu UV widać wyraźną zmianę barwy próbki. Podobnie jak w przypadku homogenicznego zadrukowania całej powierzchni materiału, intensywność barwy zależy od zaabsorbowanej dawki promieniowania. Powyżej 500 mJ/cm^2 obserwujemy nasycenie barwy, które nie zmienia się znacząco podczas dłuższej ekspozycji. Drukowane próbki napromienione dawką 1 J/cm^2 zostały wyprane zgodnie z opisem z rozdziału 2.5. Wyniki jakościowe dla 1 oraz 5 cykli prania przedstawiono na rysunku 15. Stwierdzono, że kształt i wyostrenie konturów nadrukowanego wzoru są wyraźne i nie różnią się od tych na próbce niepranej. Również intensywność barwy nie zmieniła się w sposób znaczący.

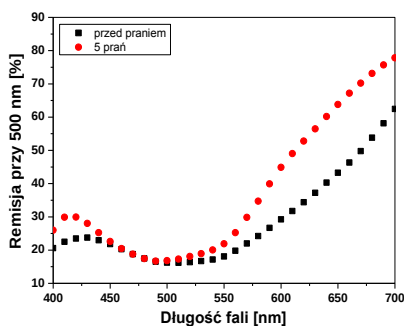


Rys. 14. Wzór zebry na tkaninie bawełnianej drukowanej pastą zawierającą 10 g/dm^3 TTC: wzmocnienie czerwonej barwy na skutek napromienienia za pomocą promieniowania UVC: A: 0; B: 25; C: 50; D: 100; E: 500; F: 1000 mJ/cm^2 [52, 55]



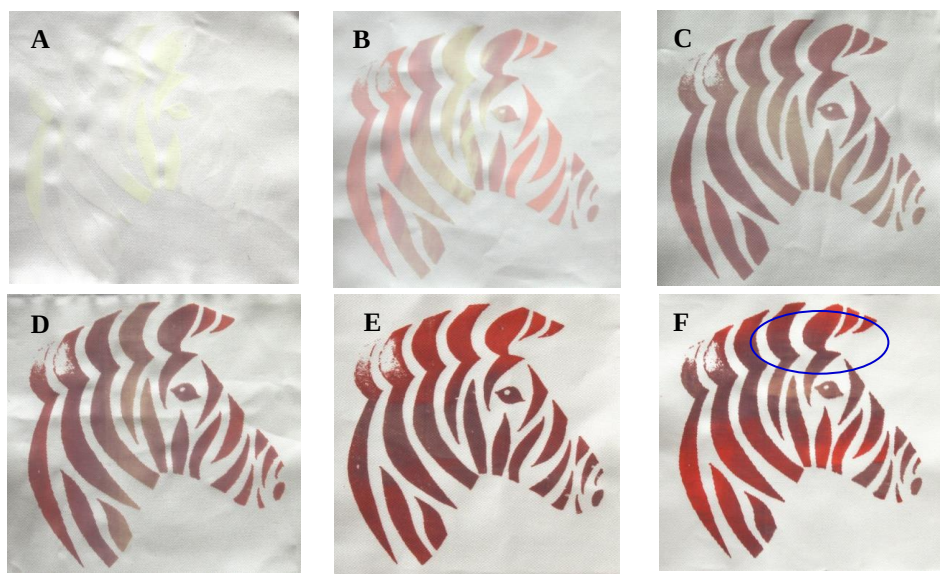
Rys. 15. Odporność na pranie bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC; A: 0; B: 1 oraz C: 5 cykli prania (próbki napromieniono UVC: 1000 mJ/cm^2). Próbkki nie były prasowane po praniu [52, 55]

Patrząc jednak na spektrum emisji światła wypranych próbek, widać zmiany barwy, które mogą wynikać z częściowego wypłukania cząsteczek formazanu i środka wiążącego z powierzchni próbki, na skutek działania roztworu piorącego (rysunek 16).



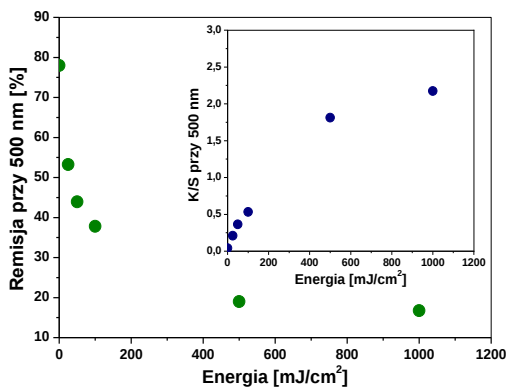
Rys. 16. Porównanie spektrum emisji bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC przed i po 5 cyklach prania (próbki napromieniono UVC: 1 J/cm^2) [52]

Wielokolorowe nadruki wymagały przygotowania farb drukarskich dla każdego koloru z osobna. Do przygotowania past użyto dwóch kolorantów TTC i NBT. Po wydrukowaniu wzoru widoczny był biało-żółty wzór głowy zebry (rysunek 17A).



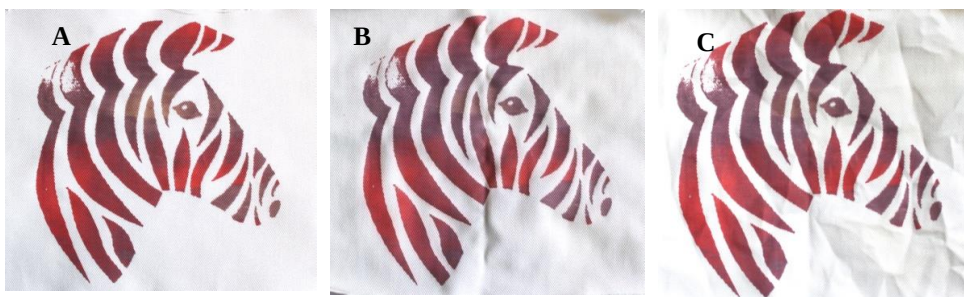
Rys. 17. Wzór zebry na tkaninie bawełnianej. Próbkki drukowane pastami zawierającymi TTC oraz NBT zostały napromienione za pomocą promieniowania UVC: A: 0; B: 25; C: 50; D: 100; E: 500; F: 1000 mJ/cm^2 [52]

Zażółcenie pasty drukarskiej wynika z barwy roztworu NBT. Promieniowanie UV spowodowało równoczesne pojawienie się zabarwienia obu past, których intensywność wzrastała na skutek zaabsorbowanej energii (rysunek 17B-F). Aby wyznaczyć remisję światła dla obu barw, wszystkie pomiary wykonano w górnej części wzoru (obszar pomiarowy zaznaczono na rysunku 17F). Wyniki remisji światła i współczynnika K/S w funkcji zaabsorbowanej energii UV przedstawiono na rysunku 18.

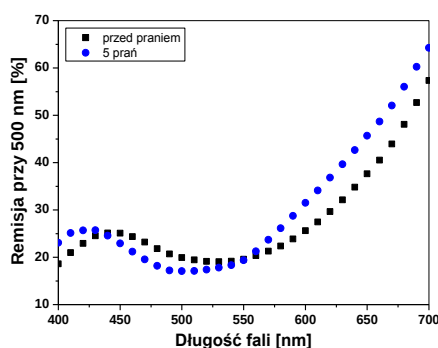


Rys. 18. Remisja oraz K/S dla próbek bawełnianych ze wzorem zebry. Pomiar został wykonany w górnej części wzoru dla obu kolorów [55]

Dwukolorowe drukowane próbki zostały wyprane a ich ocenę jakościową po 1 oraz 5 cyklach prania przedstawiono na rysunku 19. Tak jak w przypadku jednokolorowego druku kształt i ostrość konturów wzoru po praniu nie zmieniły się. Nie widać także znaczących uszkodzeń powierzchni wzoru ani zmian intensywności zabarwienia próbek. Jednak pomiary remisji przedstawione na rysunku 20 ujawniają niewielkie różnice w barwie pranych układów.



Rys. 19. Odporność napromienionych UV (zaabsorbowana dawka 1 J/cm^2) próbek drukowanych na pranie: A: 0; B: 1 oraz C: 5 cykli prań. Próbki nie były prasowane po praniu [52]



Rys. 20. Porównanie spectrum remisji drukowanych bawełnianych próbek przed i po 5 cyklach prania. Próbki drukowane TTC oraz NBT napromieniono przed praniem UV: 1 J/cm^2 [52]

W przypadku zastosowania pasty drukarskiej z azotanem srebra wybrano wzór, który miał naśladować konstrukcję fartucha ochronnego. Poszczególne obszary zadrukowano pastami o różnym stężeniu AgNO_3 i napromieniono UV. Wyniki dla próbek przed napromienieniem, po napromienieniu i po praniu przedstawiono na rysunku 21. Beżowe zabarwienie w środkowej części nienapromienionego wzoru wynika z samoczynnej transformacji kationów srebra. Efekt ten jest widoczny zwłaszcza przy wyższych stężeniach azotanu srebra w pastach drukarskich. Po praniu (rysunek 21C) widać zmiany w barwie poszczególnych części wzoru. Zaproponowana metoda konwersji Ag^+ pod wpływem

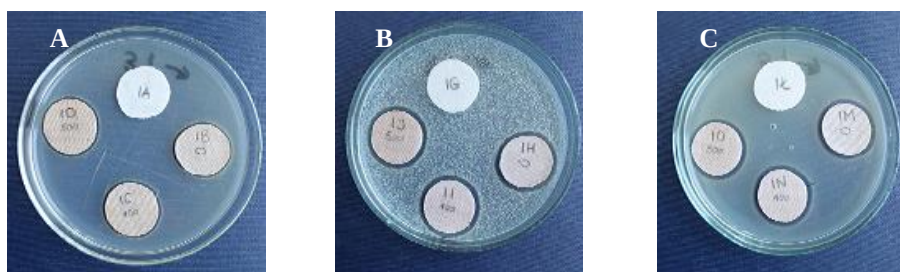
promieniowania UV może służyć do wykonania fartuchów ochronnych ze względu na absorpcję promieniowania. Ubrania te posiadałyby także działanie antymikrobowe.



Rys. 21. Fotografia przykładowego ubrania ochronnego: A: bawełniane ubranie po drukowaniu; B: to samo ubranie po napromienieniu UVC (5 J/cm^2) oraz C: po 1 cyklu prania [39]

5.6. Wyroby o działaniu antybakteryjnym

Zaproponowane wykończenie może być używane, jako dozymetr promieniowania UV. Ze względu na zastosowanie azotanu srebra można wykorzystywać opracowany układ również, jako wyrób o działaniu antybakteryjnym. Próbkki bawełniane modyfikowane azotanem srebra zostały przetestowane pod względem działania mikrobiologicznego. W tym celu zadrukowane próbki pastą zawierającą różne stężenia azotanu srebra napromieniono UV ($0\text{--}10 \text{ J/cm}^2$) i oceniono ich działanie na *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* oraz *Staphylococcus aureus*. Wyniki testu dyfuzji na podłożu agarowym dla wybranych próbek przedstawiono na rysunku 22.



Rys. 22. Test agarowy dyfuzji wybranych próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 1% AgNO_3 . Próbkki napromieniano różnymi dawkami: zgodnie z ruchem wskazówek zegara: próbka kontrolna (tkanina bez modyfikacji); nienapromieniona bawełniana próbka z AgNO_3 ; napromieniona UV (100 mJ/cm^2 oraz 500 mJ/cm^2) próbka drukowana AgNO_3 . A: test na *E. coli*; B: *B. subtilis* oraz C: *S. aureus* [39]

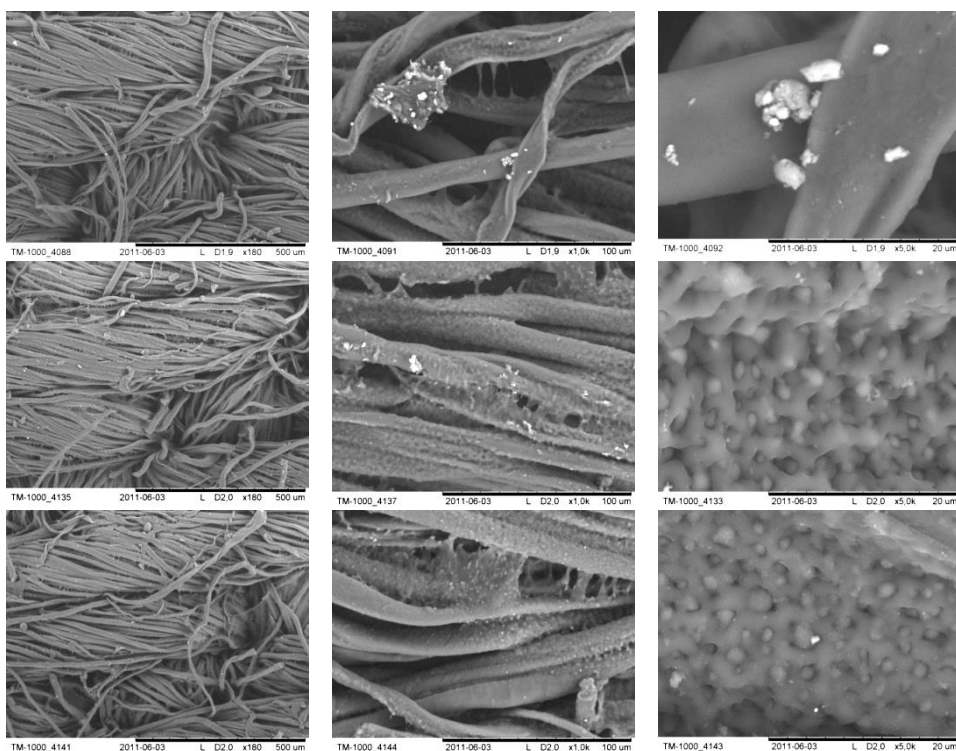
Analiza mikrobiologiczna wykazała, że wszystkie próbki hamują proliferację bakterii zarówno przed jak i po 10 cyklach prania. Większość próbek nie traci własności funkcyjnych nawet po 50 cyklach prania. Tylko próbki zadrukowane pastą zawierającą 0,01-0,1% (ww.) azotanu srebra po 50 cyklach prania nie wykazały ochrony przed *Escherichia coli* oraz *Bacillus subtilis*. Najmniejsze strefy zahamowania zaobserwowano dla *Escherichia coli*. Nie stwierdzono, aby pochłonięta energia UV wpływała na wielkość stref zahamowania. Efektywność działania antymikrobowego zależy jednak od stężenia azotanu srebra w paście drukarskiej (im większe stężenie tym większe strefy zahamowania). Zaobserwowano również, że w niektórych przypadkach po wielokrotnym praniu strefy zahamowania wzrosły, np. dla próbek o stężeniu 1-10% (ww.) AgNO_3 w obecności *Bacillus subtilis* oraz dla próbek o stężeniu 0,01-10% (ww.) AgNO_3 w obecności *Staphylococcus aureus*. Biorąc pod uwagę wyniki analizy powierzchni próbek przy użyciu SEM, można stwierdzić, że w procesie prania z powierzchni próbek usuwane są cząstki srebra, co powoduje wybielanie próbki, ale jednocześnie odsłaniane są cząsteczki srebra związane z polimerowym filmem utworzonym na włóknach podłoża tekstylnego. Podczas prania cząsteczki oraz agregaty srebra wyłaniają się na powierzchni włókna, co w konsekwencji obserwujemy większą aktywność próbek wobec szczepów bakterii.

5.7. Analiza powierzchni dozymetrów tekstylnych

W celu scharakteryzowania próbek poddanych modyfikacji powierzchniowej zastosowano elektronową mikroskopię skaningową (SEM).

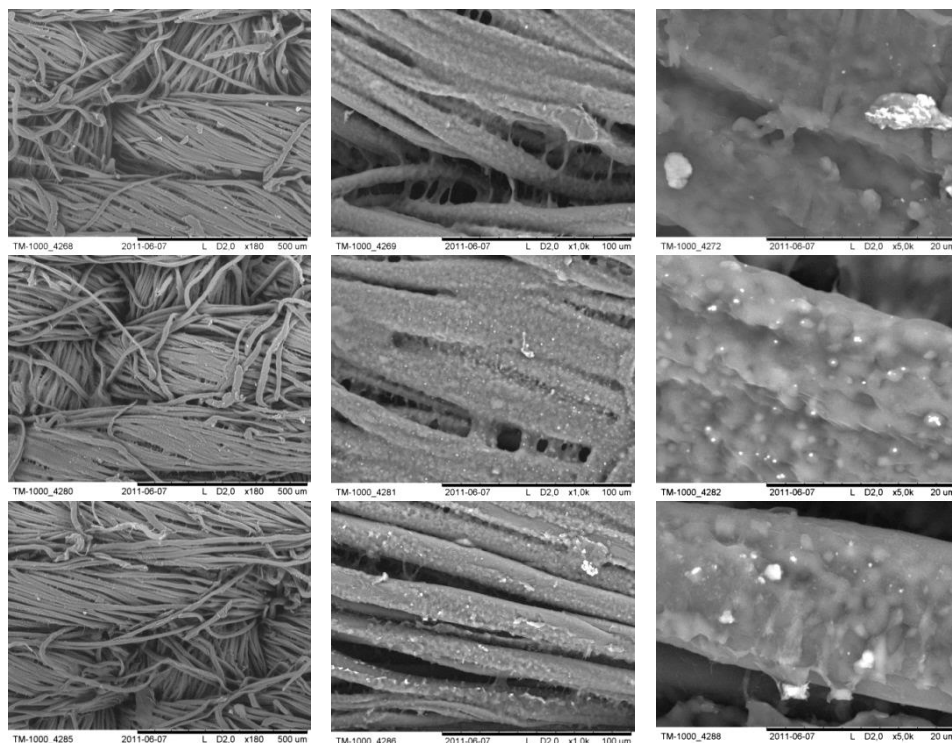
Proces prania to złożone zjawisko fizyczno-chemiczne, które zależy m.in. od czynników mechanicznych, chemicznej kompozycji roztworów piorących oraz od czasu i temperatury cyklu. Na efektywność procesu prania największy wpływ ma zwilżalność pranego wsadu. W celu zmniejszenia napięcia międzyfazowego stosuje się środki powierzchniowoczynne, które zwiększają zwilżalność. Podwyższona odporność na pranie wynika z hydrofobowego charakteru pranego materiału.

Analiza SEM powierzchni bawełnianych próbek modyfikowanych azotanem srebra została wykonana przy różnych powiększeniach w celu wizualizacji morfologii powierzchni oraz cząsteczek srebra na włóknie. Wszystkie próbki, po zadrukowaniu pastami drukarskimi zawierającymi różne stężenia AgNO_3 , zostały napromienione UV o dawce 0-10 J/cm^2 . Na rysunkach 23-26 przedstawiono zdjęcia SEM próbek napromienionych dawką 10 J/cm^2 odpowiednio przed praniem oraz po 1 i 50 cyklu prania. Probki drukowane pastą zawierającą 0,01% (ww.) azotanu srebra przedstawiono na rysunku 23.



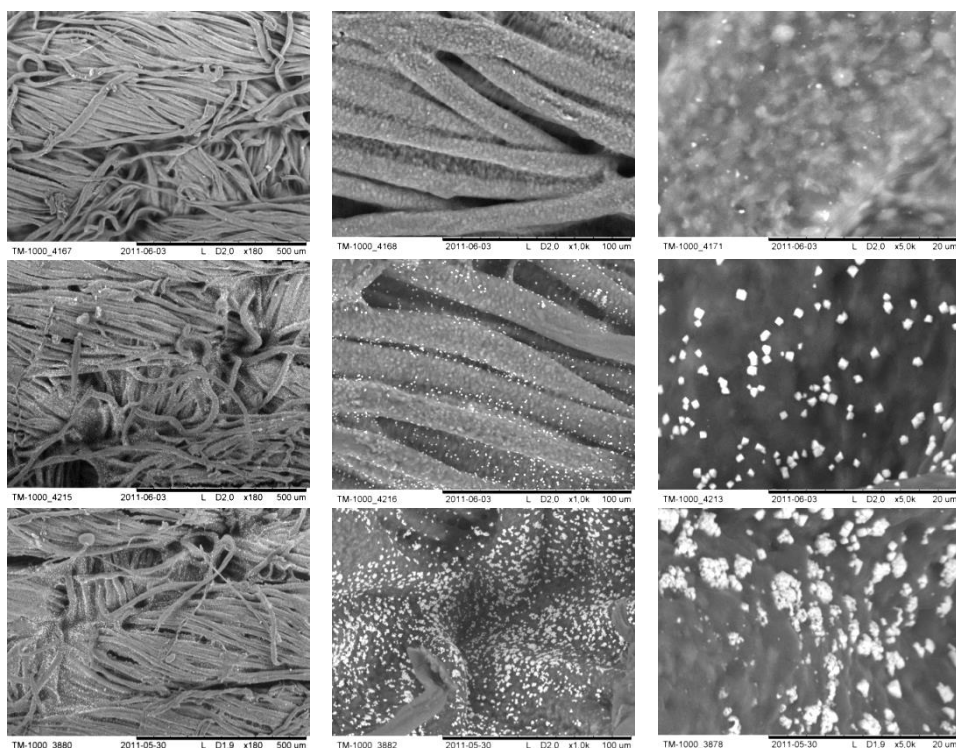
Rys. 23. Zdjęcia SEM napromienionych UV (10 J/cm^2) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 0,01% (ww.) AgNO_3 . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej): $\times 80$; $\times 1000$ oraz $\times 5000$ [39]

Zaobserwowano, że ani liczba cykli prań, ani zaabsorbowana dawka promieniowania UV nie powoduje znaczących zmian na powierzchni próbek. Przy powiększeniu $\times 1000$ między pojedynczymi włóknami widać wyraźnie film utworzony z pasty drukarskiej. Przy większym powiększeniu widać na powierzchni filmu wzór pozostawiony przez siatkę szablonu drukarskiego, przez którą tłoczono pastę drukarską. Pojedyncze cząsteczki srebra oraz agregaty przyczepione do włókna występują sporadycznie. Powierzchnia bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą 0,1% (ww.) azotanu srebra ma podobną morfologię do próbek opisanych powyżej (rysunek 24).



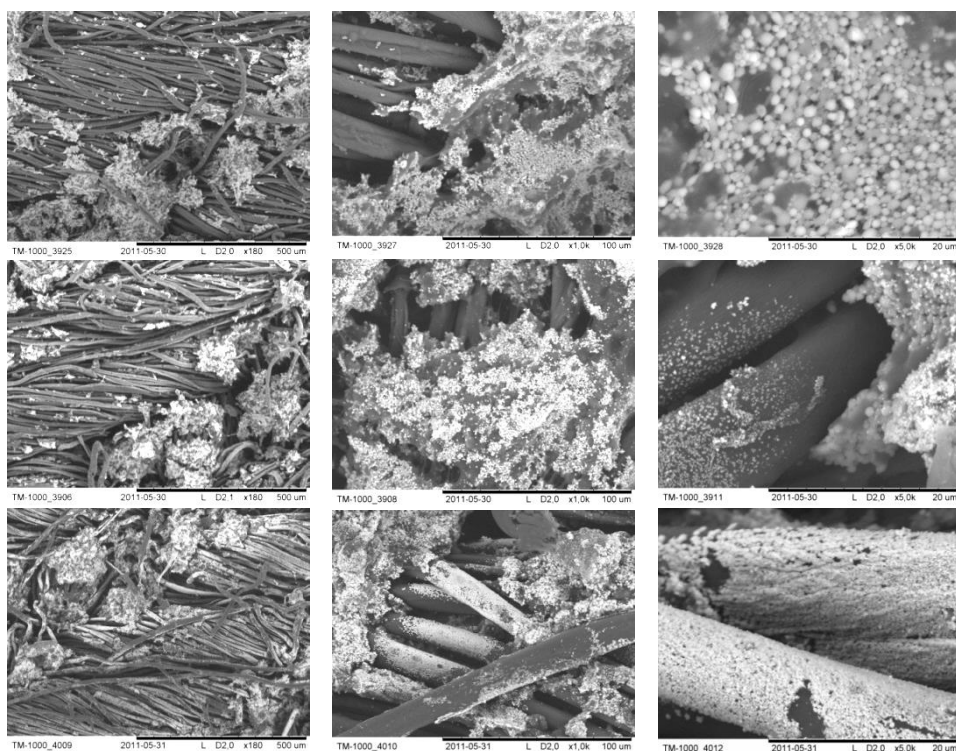
Rys. 24. Zdjęcia SEM napromienionych UV (10 J/cm^2) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 0,1% (ww.) AgNO_3 . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej): $\times 80$; $\times 1000$ oraz $\times 5000$ [39]

Jednak widać wyraźnie białe kropki, które odpowiadają agregatom srebra. Powierzchnia wątku jest równomiernie pokryta pastą drukarską bez wtrąceń i uszkodzeń filmu utworzonego przez polimer. Zauważono, że wzrost liczby cykli prania zwiększa ilość cząsteczek i agregatów srebra na powierzchni włókna. Porównując próbki po 1 i 50 cyklu prania widać, że w procesie niszczone jest zewnętrzna warstwa pasty drukarskiej, która odsłania homogenicznie rozproszone cząstki azotanu srebra. W wyniku tego procesu tworzą się pojedyncze krystality srebra, których ilość wzrasta wraz z kolejnymi cyklami prania. Tendencja ta jest bardziej widoczna w przypadku próbek drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.) azotanu srebra (rysunek 25). Cząsteczki srebra o podobnej wielkości są równomiernie rozłożone na powierzchni włókien. Wyższe stężenie azotanu srebra powoduje zmiany własności reologicznych pasty drukarskiej, co wymusza przygotowanie pasty zawierającej 10% (ww.) AgNO_3 według określonej procedury.



Rys. 25. Zdjęcia SEM napromienionych UV (10 J/cm^2) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.) AgNO_3 . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej): $\times 80$; $\times 1000$ oraz $\times 5000$ [39]

Tym samym po zadrukowaniu bawełnianych próbek widać mniej równomierny rozkład pasty drukarskiej na powierzchni tkaniny (rysunek 26). Widoczne są także większe skupiska cząstek pasty między włóknami tworzywa włókienniczego. Niektóre cząstki są przyłączone bezpośrednio do powierzchni włókien wiatku. Przy większych powiększeniach można dostrzec sferyczne agregaty o wielkości $10 \mu\text{m}$, które są utworzone ze składników pasty drukarskiej: środka zagęszczającego i sieciującego. Podobnie jak przy niższych stężeniach widać, że po kolejnych cyklach prania wzrasta ilość cząstek srebra na powierzchni bawełnianego podłoża.



Rys. 26. Zdjęcia SEM napromienionych UV (10 J/cm^2) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 10% (ww.) AgNO_3 . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej): $\times 80$; $\times 1000$ oraz $\times 5000$ [39]

6. WNIOSKI

Stwierdzono, że zrealizowano wyznaczony zakres prac i osiągnięto wyznaczony cel pracy. Zaproponowano dozymetry wytwarzane metodą druku do pomiarów promieniowania ultrafioletowego w oparciu o modyfikacje podłoża tekstylnego związkami chemicznymi, ulegającymi przemianom radiacyjnym oraz zaproponowano sposób pomiaru dozymetrów i analizy wyników dawki w 2D. Do druku przygotowano pasty złożone z typowych składników, jednak zamiast pigmentów i barwników użyto związków czułych na promieniowanie wysokoenergetyczne. Wykazano, że zmiana barwy następuje na skutek ekspozycji na promieniowanie, a intensywność barwy zależy od wielkości zaabsorbowanej dawki promieniowania. Opracowane układy są stabilne w czasie i wykazują dużą odporność na procesy prania, zachowując przy tym swój kształt i wymiary. Jednobarwne lub wielobarwne drukowane dozymetry tekstylne z TTC

i NBT mogą być stosowane także do monitorowania światła dziennego, jako elementy odzieży, które mogą pełnić funkcje dekoracyjne. Na podstawie uzyskanych wyników, planuje się przetestowanie innych podłoży tekstylnych oraz opracowanie syntezy związków na bazie tetrazoli (jako alternatywną metodę barwienia/drukowania tekstyliów), które będą rejestrować dawki promieniowania UV w szerszym zakresie dawek. Zaproponowana metoda modyfikacji tekstyliów pozwala zminimalizować zużycie związków aktywnych. W przypadku zastosowania opracowanych układów jako elementów odzieży ochronnej, zadrukowanie powierzchni tkaniny może ograniczać bezpośredni kontakt związków aktywnych ze skórą użytkownika. Z uwagi na duże możliwości wzornicze, drukowanie ma także duży potencjał jako metoda zdobienia artystycznego tekstyliów. Wariantując składy użytych do druku past, można otrzymać szeroką gamę barw, które zmieniają swoją intensywność na skutek napromienienia i są odporne na procesy prania. Substancją aktywną dozymetrów tekstylnych może być także azotan srebra. Drukowane próbki pastami zawierającymi azotan srebra zmieniają swoją barwę w wyniku napromienienia UV. Barwa i jej intensywność zależą od wielkości zaabsorbowanej dawki promieniowania oraz stężenia azotanu srebra w paście drukarskiej użytej do modyfikacji. W wyniku prania barwa próbek zmienia się z brązowej na szarą. Opracowane modyfikacje są odporne na wielokrotne pranie. Zadrukowane bawełniane próbki osiągają maksimum nasycenia przy napromienieniu dawką około $2,5 \text{ J/cm}^2$ i wykazują stabilność w dłuższych przedziałach czasu. Dodatkową cechą opracowanych dozymetrów na bazie azotanu srebra jest ich przeciwbakteryjne działanie wobec: *E. coli*, *B. subtilis*, *S. aureus*. Ponadto zwiększona ilość cykli prań przyczynia się do zwiększenia charakteru antybakteryjnego próbek. Badania SEM wykazały, że podczas kolejnych cykli prania z powierzchni próbki usuwana jest wierzchnia warstwa polimeru, która odsłania nanocząstki srebra. W wyniku czego obserwujemy zmianę barwy i wzrost własności antybakteryjnych. Nie zaobserwowano zmian właściwości mechanicznych.

Literatura

- [1] Pościk A., Wolska A., Owczarek G.: *Ocena narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem indywidualnych fotochromowych dozymetrów*. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, 2009, TZ/370/36/09/P/5.
- [2] Kovács A., Wojnárovits L., El-Assy N.B., Afeefy H.Y., Walker M.L., McLaughlin W.L.: *Alcohol solutions of triphenyl-tetrazolium chloride as high-dose radiochromic dosimeters*. Radiat. Phys. Chem., 46, 1995, 1217-1225.
- [3] Kovács A., Baranyaia M., Wojnárovits L., Moussa A., Othman I., McLaughlin W.L.: *Aqueous-ethanol nitro blue tetrazolium solutions for high dose dosimetry*. Radiat. Phys. Chem., 55, 1999a, 799-803.

-
- [4] Kovács A., Baranyai M., Wojnárovits L., Slezsák I., McLaughlin W.L., Miller A., Moussa A.: Dose determination with nitro blue tetrazolium containing radiochromic dye films by measuring absorbed and reflected light. *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 2000, 711-716.
- [5] Puišo J., Laurikaitienė J., Adlienė D., Prosyčėvas I.: *Liquid Radiation Detectors Based on Nanosilver Surface Plasmon Resonance Phenomena*. *Radiat Prot Dosimetry*, 139, 2010, 353-356.
- [6] Pruzak L.P., Sciarrone B.J.: Effects of ionizing radiation on two gelatin fractions. I. Material preparation, dosimetry and acid-base behavior. *J. Pharmaceutical Sc.*, 51, 1962, 1046-1050.
- [7] Cataldo F., Ursini O., Lilla E., Angelini G.: Radiation-induced crosslinking of collagengelatin into a stable hydrogel. *J. Radioana. Nuc. Chem.*, 286, 2010, 125-131.
- [8] Kozicki M.: How do monomeric components of a polymer gel dosimeter respond to ionising radiation: A steady-state radiolysis towards preparation of a 3D polymer gel dosimeter. *Radiat. Phys. Chem.*, 80, 2011, 1419-1436.
- [9] Haque M.E., Dafader N.C., Akhtar F., Ahmad M.U.: Radiation dose required for the vulcanization of natural rubber latex. *Radiat. Phys. Chem.*, 48, 1996, 505-510.
- [10] McLaughlin W.L., Desrosiers M.F.L.: Dosimetry System for Radiation Processing. *Radiat. Phys. Chem.*, 46, 1995, 1163-1174.
- [11] Kovács A., Wojnárovits L., McLaughlin W.L., Ebrhim S.E., Miller A.: Radiation-Chemical Reaction of 2,3,5-Triphenyl-Tetrazolium Chloride in Liquid and Solid State. *Radiat. Phys. Chem.*, 47, 1996, 483-486.
- [12] Pikaev A.K., Kriminskaya Z.K.: Radiolysis of solutions of tetrazolium salts. *Russ. Chem. Rev.*, 67, 1998a, 671-680.
- [13] Ali Z.I., Said H.M., Ali H.E.: Effect of electron beam irradiation on the structural properties of poly (vinyl alcohol) formulations with triphenyl tetrazolium chloride dye (TTC). *Radiat. Phys. Chem.*, 75, 2006, 53-60.
- [14] Cathcart R.F.: Vitamin C: the nontoxic, nonrated-limited, antioxidant free radical scavenger. *Med. Hypotheses*, 18, 1985, 61-77.
- [15] Bielski B.H.J., Shiue G.G., Bajuk S.: Reduction of nitro blue tetrazolium by CO₂- and O₂-radicals. *J. Phys. Chem.*, 84, 1980, 830-833.
- [16] Kovács A., Wojnárovits L., Baranyai M., Moussa A., Othman I., McLaughlin W.L.: Radiolytic reactions of nitro blue tetrazolium under oxidative and reductive conditions: a pulse radiolysis study. *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 1999b, 795-798.
- [17] Pikaev A.K., Kriminskaya Z.K.: Use of Tetrazolium Salts in Dosimetry of Ionising Radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 52, 1998b, 555-561.
- [18] Mills A., Grosshans P., McFarlane M.: UV dosimeters based on neotetrazolium chloride. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 201, 2009, 136-141.
- [19] Ebraheem S., Beshir W.B., Kovacs A., Wojnarovits L., McLaughlin W.L.: A new spectrophotometric readout for the alanine-triphenyl tetrazolium chloride system for high-dose dosimetry. *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 1999, 785-787.
- [20] Ebraheem S., Abdel-Fattah A.A., Said F.I., Ali Z.I.: Polymer-based triphenyl tetrazolium chloride films for ultraviolet radiation monitoring. *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 2000, 195-202.

- [21] **Wzorek Z., Konopka M.:** *Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy*. Czasopismo Techniczne z. 1-Ch., Politechnika Krakowska, Kraków, 2007.
- [22] **Tien D.-C., Tseng K.-H., Liao C.-Y., Huang J.-C., Tsung T.-T.:** *Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method*. Journal of Alloys and Compounds, 463, 2008, 408-411.
- [23] **Rai M., Yadav A., Gade A.:** *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology Advances, 27, 2009, 76-83.
- [24] **Xu J., Han X., Liu H., Hu Y.:** *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 273, 2006, 179-183.
- [25] **Zhang W., Qiao X., Chen J.:** *Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*. Mater. Sci. Eng., 142, 2007, 1-15.
- [26] **Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J.:** *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*. J. Mater. Sci., 44, 2009, 1076-1081.
- [27] **Pai S., Das J.F., Lam K.L., LoSasso T.J., Olch A.J., Palta J.R., Reinstein L.E., Ritt D., Wilcox E.E.:** *Radiographic film for megavoltage beam dosimetry*. Med. Phys., 34, 2007, 2228-2258.
- [28] **Schwob N., Orion I.:** *Film dosimetry calibration method for pulsed-dose-rate brachytherapy with an 192Ir source*. Med. Phys., 34, 2007, 1678-1683.
- [29] **Funaro M., Di Bartolomeo A., Pelosi P., Sublimi-Saponetti M., Proto A.:** *Dosimeter based on silver-nanoparticle precursors for medical applications with linear response over a wide dynamic range*. Micro & Nano Lett., 6, 2011, 759-762.
- [30] **Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal T.:** *General method of synthesis for metal nanoparticles*. JNR, 6, 2004, 411-414.
- [31] **Panyala N.R., Peña-Méndez E.M., Havel J.:** *Silver or silver nanoparticles: a hazardous threat to environment and human health?* J. Appl. Biomed., 6, 2008, 117-129.
- [32] **Song J.Y., Kim B.S.:** *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*. Bioprocess Biosyst. Eng., 32, 2009, 79-84.
- [33] **Ghosh S.K., Kundu S., Mandal M., Nath S., Pal T.:** *Studies on the evolution of silver nanoparticles in micelle by UV-photoactivation*. Journal of Nanoparticle Research, 5, 2003, 577-587.
- [34] **Nath N., Chilkoti A.:** *Label Free Colorimetric Biosensing Using Nanoparticles*. Journal of Fluorescence, 14, 2004, 377-389.
- [35] **Gajbhiye M., Kesharwani J., Ingle A., Gade A., Rai M.:** *Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their activity against pathogenic fungi in combination with fluconazole*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 5, 2009, 382-386.
- [36] **Amal K.M., Sanjukta M., Sumana S., Sudebi M.:** *Synthesis of Ecofriendly Silver Nanoparticle from Plant Latex used as an Important Taxonomic Tool for Phylogenetic Interrelationship*. Adv. Biores., 2, 2011, 122-133.
- [37] **Mohanty J., Palit D.K., Shastri L.V., Sapre A.V.:** *Pulsed laser excitation of phosphate stabilised silver nanoparticles*. Proc. Indian Acad. Sc. Chem. Sci., 112, 2000, 63-72.

-
- [38] **Abid J.P., Wark A.W., Brevet P.F., Girault H.H.:** *Preparation of silver nanoparticles in solution from silver salt by laser irradiation.* Chem. Commun., 7, 2002, 792-793.
- [39] **Kozicki M., Sasiadek E., Kolodziejczyk M., Komasa J., Adamus A., Maniukiewicz W., Pawlaczyk A., Szynkowska M., Rogowski J., Rybicki E.:** *Facile and durable antimicrobial finishing of cotton textiles using a silver salt and UV light.* Carbohydr. Polym., 91, 2013, 115-127.
- [40] **Henglein A.:** *Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles.* Chem. Rev., 89, 1989, 1861-1873.
- [41] **Yang L., Shen Y., Xie A., Zhang B.:** *Facile Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles in UV Irradiated Tungstosilicate Acid Solution.* J. Phys. Chem., 111, 2007, 5300-5308.
- [42] **Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y.:** *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities* Adv. J. Colloid Interface Sci., 145, 2009, 83-90.
- [43] **Temgire M.K., Joshi S.S.:** *Optical and structural studies of silver nanoparticles.* Radiat. Phys. Chem., 71, 2004, 1039-1044.
- [44] **Lee P.C., Meisel D.:** *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols.* J. Phys. Chem., 86, 1982, 3391-3395.
- [45] **Kassae M.Z., Akhavan A., Sheikh N., Beteshobabrud R.:** *γ -Ray synthesis of starch-stabilised silver nanoparticles.* Radiat. Phys. Chem., 77, 2008, 1074-1078.
- [46] **Sondi I., Salope-Sondi B.:** *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria.* J. Colloid Interface Sci., 275, 2004, 177-182.
- [47] **Chen X., Schluesener H.J.:** *Nanosilver: A nanoproduct in medical application.* Toxicol. Lett., 176, 2008, 1-12.
- [48] **Poon V.K.M., Burd A.:** *In vitro cytotoxicity of silver: implication for clinical wound care.* Burns, 30, 2004, 140-147.
- [49] **Soto K., Garza K.M., Murr L.E.:** *Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials.* Acta Biomaterialia, 3, 2007, 351-358.
- [50] **Kozicki M., Sasiadek E.:** *Textile UV detector with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride as an active compound.* Radiat. Meas., 46, 2011a, 510-526.
- [51] **Kozicki M., Sasiadek E.:** *UV dosimeter based on polyamide woven fabric and nitro blue tetrazolium chloride as an active compound.* Radiat. Meas., 46, 2011b, 1123-1137.
- [52] **Kozicki M., Sasiadek E.:** *UV-assisted screen-printing of flat textiles.* Color. Tech., 128, 2012a, 251-260.
- [53] **Kozicki M., Sasiadek E.:** *Polyamide woven fabrics with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride or nitro blue tetrazolium as 2D ionizing radiation dosimeters.* Radiat. Meas., 47, 2012b, 614-621.
- [54] **Sasiadek E., Andrzejczak R., Kozicki M.:** *The importance of fabric structure in the construction of 2D textile radiation dosimeters.* Radiat. Meas., 47, 2012, 662-627.
- [55] **Kozicki M., Sasiadek E.:** *Scanning of flat textile-based radiation dosimeters: influence of parameters on quality of results.* Radiat. Meas., 58, 2013, 87-93.

- [56] **Sasiadek E.:** *Kompozyty polimerowo-włókiennicze do dozymetrii promieniowania wysokoenergetycznego*. Praca doktorska pod kierunkiem dr hab. inż. Marka Kozickiego, Politechnika Łódzka, Łódź, 2013.
- [57] **Stempień Z., Tokarska M., Gniotek K.:** *UV adiation measurement system for UV curing of fluids disposed on textiles*. *Fibres Text. East. Eur.*, 78, 2010a, 59-62.
- [58] **Stempień Z., Tokarska M., Gniotek K.:** *Laboratory stand for optimization of UV curing of fluids disposed on textiles*. *Fibres Text. East. Eur.*, 79, 2010b, 65-69.
- [59] **Rybicki E., Matyjas-Zgondek E., Bacciarelli A., Kozicki M., Nossent K., Pawlaczyk A. i in.:** *Antibacterial finishing of flat textiles by ink-jet printing*. In *Proceedings of 26th International Conference on Digital Printing Technologies, NIP26 and 6th International Conference on Digital Fabrication Austin, USA, September 19-23, 2010*.
- [60] **Matyjas-Zgondek E., Bacciarelli A., Rybicki E., Szyrkowska M.I., Kołodziejczyk M.:** *Antibacterial properties of silver-finished textiles*. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 16, 2008, 101-107.

TEXTILE DOSIMETRY FOR HIGH-ENERGY RADIATION

Summary

Presented PhD thesis concerns the monitoring of a two-dimensional ionizing and ultraviolet radiation dose distribution using textile-based composite and compounds that are sensitive to high-energy radiation. The aim of the study was the development and characterization of textile dosimeters for ionizing and UV radiation measurements in 2D. The scope of the work included: selection of textiles and compounds sensitive to radiation; studies of the mechanism of radiation-induced transformations of selected compounds (2,3,5-triphenylotetrazolum chloride and nitro blue tetrazolum chloride) in stationary conditions; the development of methods for surface modification of textiles; assessment of the impact of the dosimeters components' concentration on their performance; assessment of the impact of oxygen and water content on the dosimeters; examination of the dosimeters' resistance to washing process; a proposition of the imaging system for textile dosimeters and processing the imaging data in 2D; a procedure of application of selected dosimeters for ionizing radiation doses measurements (^{60}Co , ^{192}Ir).

Based on colour intensity changes, as a function of the absorbed energy, the following calibration parameters of the elaborated dosimeters were derived: the measurement range, the range of linear dose response, threshold dose and the dose sensitivity. The dosimeters samples were measured with the aid of a reflectance spectrophotometer or a flat-bed scanner. The digital image processing allowed for analysis of radiation dose-induced changes of a selected RGB channel. This was used for derivation of the calibration characteristics. In this work the following issues were examined: radiation-induced conversion of

compounds; the impact of the textiles on the measurements of light reflectance; the impact of the polymer modification and textile dosimeters resistance to washing; also the usefulness of developed systems were examined for 2D measurements of ionizing and UV radiation dose distribution. It was shown that the textile dosimeters can be used for ionizing and UV dose distribution measurements including the dose distribution from the radioactive isotopes used in brachytherapy of tumors. The results were published in international journals and patented EN 208 671 B1, 2011.