

Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE

# WŁÓKIENNICTWO

Nr 70

ŁÓDŹ 2014



Politechnika Łódzka

ZESZYTY NAUKOWE Nr 1189

# WŁÓKIENNICTWO

ZESZYT SIEDEMDZIESIĄTY

ŁÓDŹ 2014

## SPIS TREŚCI – CONTENTS

<b>Katarzyna Piekłak</b> – Innowacyjna technologia przestrzennych dzianin kolumienkowych – struktura i właściwości.....	5
An innovative technology of the spatial warp-knitted fabrics – structure and properties	
<b>Elżbieta Sasiadek</b> – Kompozyty polimerowo-włókiennicze do pomiarów promieniowania wysokoenergetycznego .....	57
Textile dosimetry for high-energy radiation	
<b>Ewa Skrzetuska</b> – Badania nad wytworzeniem funkcjonalnych nanomateriałów w postaci dyspersji wodnych i ich depozycją na podłoża tekstylne .....	101
Dispersions and their deposition onto textile substrates	



**KATARZYNA PIEKŁAK****Wydział Technologii Materiałowych  
i Wzornictwa Tekstyliów  
Politechniki Łódzkiej****INNOWACYJNA TECHNOLOGIA  
PRZESTRZENNYCH DZIANIN KOLUMIENKOWYCH  
– STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI**Promotor: **dr hab. inż. Zbigniew Mikołajczyk, prof. PŁ**Recenzenci: **dr hab. inż. Janusz Juraszek, prof. ATH**  
**prof. dr Ryszard Michał Kozłowski**  
**prof. dr hab. inż. Kazimierz Kopias**

*W początkowej części pracy przedstawiono ogólne tendencje rozwoju w zakresie tekstyliów technicznych zarówno dzianych, tkanych jak i plecionych ze szczególnym uwzględnieniem wyrobów przestrzennych. Sformułowano istotne cechy budowy nowej generacji dzianin przestrzennych, w tym przestrzennych przesywanych dzianin kolumienkowych, uwzględniających struktury o więcej niż dwóch warstwach zewnętrznych i przynajmniej jednej warstwie wewnętrznej. Na podstawie zdefiniowanej geometrii dzianin kolumienkowych 3D określono założenia do koncepcji budowy nowoczesnych osnowarek o więcej niż dwóch grzebieniach igłowych. W celu sprawdzenia poprawności postawionych założeń konstrukcyjnych zbudowano model użytkowy osnowarki czterogrzebieniowej, a następnie wytworzono na nim pierwsze struktury dzianych belek. Dla zdefiniowanych struktur dzianych opracowano model geometryczno-strukturalny bazujący na bryle w formie prostopadłościanu o podstawie kwadratowej. Ponadto opracowano algorytm projektowania strukturalno-technologicznego dzianin kolumienkowych 3D oraz zbudowano komputerowy program symulacji właściwości zarówno struktur dzianych jak i kompozytów, w którym wykonano badania symulacyjne właściwości belki przestrzennej. W środowisku programu ANSYS przeprowadzono także badania numeryczne wytrzymałości kompozytów przestrzennych. Dla rzeczywistych struktur belek kompozytów epoksydowo-szkłanych wykonano badania empiryczne procesu zginania i ściskania z wykorzystaniem techniki termowizyjnej, w trakcie których prowadzono rejestrację wartości temperatury na powierzchni obciążanych kompozytów.*

## 1. WPROWADZENIE

W okresie ostatnich 30 lat odnotowuje się znaczący postęp w rozwoju technik dziewiarskich, w tym dzianin kolumniowych wytwarzanych na maszynach osnowowych. Postęp ten dotyczy nie tylko dzianin płaskich stosowanych na wyroby odzieżowe, bieliźniane, czy dekoracyjne, ale przede wszystkim dzianin o przeznaczeniu technicznym, wykorzystywanych np.: na odzież ochronną, w wyposażeniu wnętrz, w wyrobach medycznych, w zastosowaniach motoryzacyjnych, w wyrobach elektroprzewodzących, czy chroniących przed promieniowaniem i innych [1÷8].

Odmienne typ stanowią dwuprawe dzianiny dystansowe zaliczane do grupy struktur trójwymiarowych. Wytwarzane są one na dwugrzebieniowych maszynach osnowowych, a ich grubość może być zmieniana w zakresie od kilku do kilkudziesięciu milimetrów [9÷17]. Możliwość istotnego zwiększenia grubości w tej grupie dzianin (maksymalnie do 67 mm) spowodowała, iż zaczęto je aplikować w obszarach technicznych, między innymi jako wzmocnienia lekkich, a zarazem wysokowytrzymałych konstrukcji kompozytowych.

Przeprowadzona analiza literaturowa wykazała, iż obok struktur dzianych, dla przemysłu tekstylnego istotne znaczenie odgrywają wyroby tkane i plecione. Wyroby te oprócz swoich podstawowych form płaskich o zastosowaniach dekoracyjnych mogą charakteryzować się znacznie bardziej rozbudowaną architekturą przestrzenną, przyjmując postać powszechnie stosowanych elementów konstrukcyjnych. W przypadku technik dziewiarskich nie odnotowano wzmianek, aby umożliwiały one tworzenie tak wysoce rozbudowanych struktur pod względem ich przestrzennej budowy.

Tekstylnia techniczne, od których oczekuje się podwyższonych właściwości wytrzymałościowych, w głównej mierze są wykonywane ze specjalnych nitek charakteryzujących się wysokimi parametrami mechanicznymi (np.: nitki szklane, bazaltowe, węglowe, aramidowe i inne) [18÷25].

Materiały kompozytowe coraz częściej wypierają powszechnie stosowane materiały konstrukcyjne, np. metalowe czy drewniane [26]. Obecnie na wzmocnienia kompozytowe stosuje się tekstylnia płaskie, które do swojej ostatecznej postaci, kompozytowego wyrobu przestrzennego, kształtowane są na specjalnych formach i usztywniane z wykorzystaniem żywic poliestrowych lub epoksydowych. W większości przypadków kompozyty te posiadają stosunkowo wysoką gęstość, a co za tym idzie, dużą masę. Autorzy w licznych publikacjach podnoszą, iż budowanie kompozytów powinno odbywać się w sposób świadomy tak, aby nie tworzyć litych brył uformowanych na skutek warstwowego nakładania na siebie kolejnych pokładów tekstylnych [27÷29]. Należy bowiem dążyć do opracowania technologii umożliwiającej otrzymywanie kompozytów o strukturze przestrzennej ażurowo.

Intensywny rozwój technik i technologii dziewiarskich ukierunkowanych na wytwarzanie tekstyliów technicznych znajdujących zastosowanie między innymi we wzmocnieniach kompozytowych, zainspirował do prowadzenia badań nad przestrzennymi strukturami dzianymi.

Prezentowane w pracy technologie są technikami nowymi, które mogą znaleźć zastosowanie we wzmocnieniach lekkich, azurowych, a zarazem wysokowytrzymałych kompozytów przestrzennych. Technologie te bazują na technikach wytwarzania dzianin kolumnkowych na maszynach osnowowych o więcej niż dwóch grzebieniach igłowych. Umożliwiają one kształtowanie formy przestrzennej tworzonych dzianin bezpośrednio na etapie procesu dziania.

## 2. CEL I TEZA PRACY

### **Cel pracy doktorskiej**

Celem niniejszej pracy było *opracowanie nowej technologii i budowy innowacyjnej grupy kolumnkowych dzianin przestrzennych, które znajdą zastosowanie jako wzmocnienia kompozytów dzianych wraz z analizą właściwości wytrzymałościowych kompozytów przestrzennych przeprowadzoną w oparciu o badania symulacyjne w środowisku MES oraz badania eksperymentalne z zastosowaniem techniki termowizyjnej.*

Sformułowany cel pracy poprzez uzyskane rezultaty badań posłużył udowodnieniu prawdziwości postawionej tezy pracy.

### **Teza pracy**

*Techniki dziewiarskie stwarzają potencjalne możliwości opracowania oryginalnych sposobów maszynowego dziania nowej generacji przestrzennych struktur dzianin technicznych ze szczególnym zastosowaniem ich do wzmocnień kompozytów. Poprzez projektowanie właściwości geometrycznych i strukturalnych kolumnkowych dzianin przestrzennych można kształtować i optymalizować właściwości wytrzymałościowe kompozytów. Analizę tychże właściwości można dokonać w oparciu o symulację komputerową z zastosowaniem metody elementów skończonych, jak również na drodze badań empirycznych w niekonwencjonalnym podejściu z wykorzystaniem techniki termowizyjnej.*

### 3. BUDOWA I TECHNOLOGIA PRZESTRZENNYCH DZIANIN KOLUMIENKOWYCH

#### 3.1. Architektura przestrzennych dzianin kolumienkowych

*Kolumienkowe dzianiny przestrzenne*, wytwarzane jako gotowe wyroby 3D o określonej budowie geometrycznej i strukturalnej, **zbudowane są z więcej niż dwóch warstw zewnętrznych i co najmniej jednej warstwy wewnętrznej** [30÷34]. Warstwy zewnętrzne są zbudowane ze splotów lewo-prawych i oczek splotów warstw wewnętrznych, natomiast warstwa wewnętrzna składa się z odcinków nitki przebiegających pomiędzy warstwami zewnętrznymi w różnej konfiguracji. Ilość warstw zewnętrznych tworzonej kolumienkowej dzianiny przestrzennej jest określona liczbą grzebieni igłowych osnowarki, na której jest wytwarzany wyrób. Przedstawione w niniejszym rozdziale struktury przestrzennych dzianin kolumienkowych są przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych, pierwszego pod nazwą *Dziany wyrób przestrzenny* o numerze P-386074 i drugiego zatytułowanego *Dziany kolumienkowy wyrób przestrzenny* o numerze P-386075.

Przestrzenne dzianiny kolumienkowe mogą być wytwarzane z nitki klasycznych, nitki z przeznaczeniem na wyroby techniczne (nitki szklane, nitki paraaramidowe typu kevlar), nitki metalizowanych, nitki kompozytowych, nitki z nanowłókien, jak również z nitki w postaci równoległego strumienia włókien oplecionego nitkami monofilamentowymi.

Dzianiny te mogą posiadać formę „regularnych” jak i „nieregularnych” graniastosłupów otwartych o podstawie w kształcie podstawowych figur geometrycznych, jak np.: trójkąt, czworokąt, wielokąt, a także figur bardziej rozbudowanych tworzących bryły przestrzenne, które w swej budowie odnoszą się do elementów konstrukcyjnych w postaci, np.: ceownika, teownika czy dwuteownika stosowanych w budownictwie oraz w przemyśle maszynowym. Ponadto dzianiny te mogą posiadać parzystą bądź nieparzystą liczbę warstw zewnętrznych większą od dwóch. Z pewnych względów praktycznych i ekonomicznych przewiduje się wytwarzanie dzianin z maksymalną liczbą warstw wynoszącą od 6 do 8. Nie ogranicza to jednak wytwarzania wyrobów o większej liczbie tych warstw, w wyniku czego otrzymuje się przestrzenne dzianiny kolumienkowe, których forma regularnego graniastosłupa będzie zbliżona do walca.



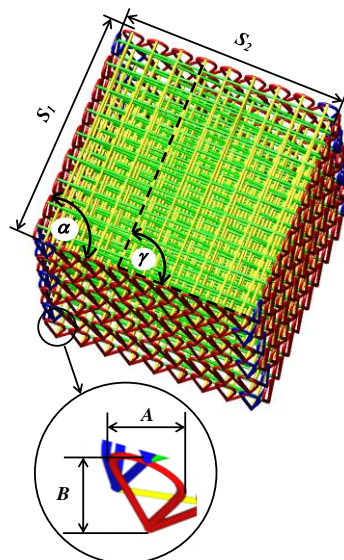
### **Przestrzenne dzianiny kolumnkowe o parzystej liczbie warstw zewnętrznych**

Podstawową strukturą wśród całej grupy przestrzennych dzianin kolumnkowych o parzystej liczbie warstw zewnętrznych jest **graniastosłup o podstawie czworokąta** (rys. 3.1).

Dzianina ta jest zbudowana z czterech warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej. Warstwy zewnętrzne połączone są ze sobą brzegami za pomocą nitki, które powodują, iż bryła dzianiny stanowi jedną całość bezpośrednio na etapie jej wytwarzania na maszynie osnowowej.

Oczka w przestrzennej dzianinie kolumnkowej we wszystkich warstwach zewnętrznych mogą posiadać taką samą lub różną wielkość zarówno w wysokości  $B$ , jak i szerokości  $A$ . Ponadto szerokość  $S_i$  poszczególnych par przeciwległych warstw zewnętrznych dzianiny oraz kąt  $\alpha$  zawarty pomiędzy sąsiednimi warstwami zewnętrznymi może przyjmować takie same bądź różne wartości. Liczba splotów warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej może być różna, w zależności od złożoności struktury wyrobu.

Nitki warstwy wewnętrznej mogą przebiegać w układzie zbliżonym do prostopadłego w stosunku do warstw zewnętrznych, które łączą  $\gamma = 90^\circ$  lub pod innym kątem  $\gamma \neq 90^\circ$ , co można uzyskać poprzez zwiększenie liczby grzebieni igielnicowych sterujących nitkami wypełniającymi wewnątrz dzianej bryły.

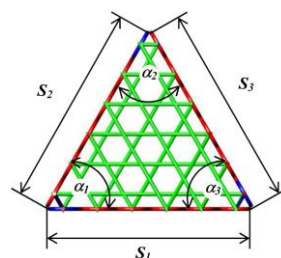
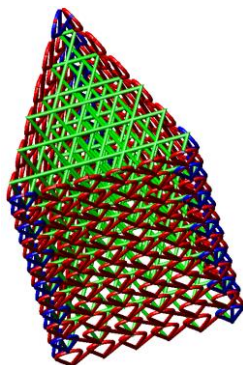


Rys. 3.1. Dzianiny wyrób przestrzennej o parzystej liczbie warstw zewnętrznych

### **Przestrzenne dzianiny kolumnkowe o nieparzystej liczbie warstw zewnętrznych**

Kolejny wariant budowy przestrzennych wyrobów kolumnkowych stanowią kolumnkowe dzianiny przestrzenne o nieparzystej liczbie warstw zewnętrznych większej od dwóch.

Na rysunku 3.2 zaprezentowano projekt przestrzennej dzianiny



Rys. 3.2. Dzianiny wyrób przestrzennej o nieparzystej liczbie warstw zewnętrznych

kolumienkowej o przekroju poprzecznym w kształcie trójkąta. Wyrób ten posiada trzy warstwy zewnętrzne o jednakowej szerokości  $S_i$ , które są ustawione względem siebie pod stałym kątem  $\alpha$ .

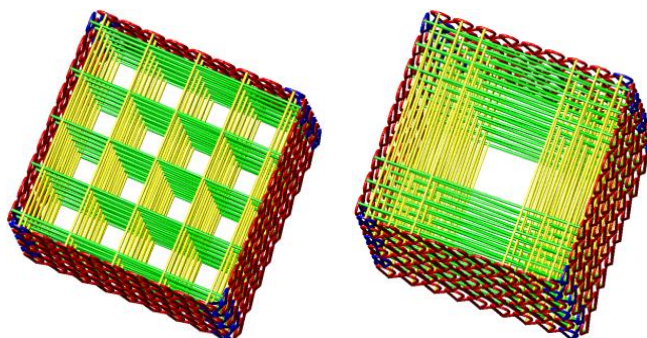
Dzianiny te charakteryzują się następującymi parametrami strukturalnymi:

- stałą lub zmienną wielkością oczek we wszystkich warstwach zewnętrznych;
- stałą lub zmienną szerokością  $S_i$  poszczególnych warstw zewnętrznych;
- stałym lub zmiennym kątem  $\alpha_i$  zawartym pomiędzy sąsiednimi warstwami zewnętrznymi.

W wyrobach tych nitki tworzące warstwę wewnętrzną mogą przebiegać kolejno pomiędzy sąsiednimi warstwami zewnętrznymi lub mogą przybierać bardziej złożoną konfigurację, wpływając na równomierność i stopień zapelnienia tejże warstwy.

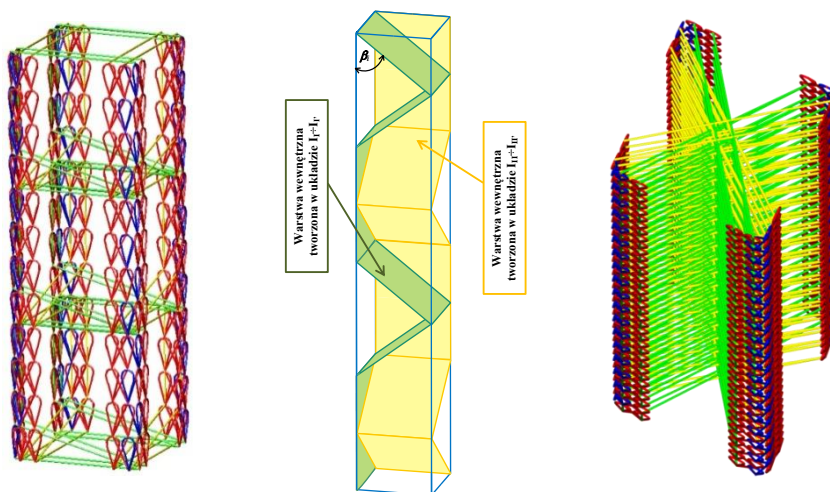
### *Przestrzenne ażurowe dzianiny kolumienkowe*

Wśród całej grupy przestrzennych dzianin kolumienkowych wyodrębnić można struktury, których warstwa wewnętrzna ma charakter ***ażurów przestrzennych***. Ażury te są tworzone w wyniku niepełnego raportu nawleczenia grzebieni igielnicowych wprowadzających nitki warstwy wewnętrznej. W efekcie powstają wolne przestrzenie w kierunku pionowym. Ażury mogą być także uzyskiwane poprzez zastosowanie odpowiednich splotów, tworząc wolne przestrzenie w kierunku poziomym (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Przykłady dzianych wyrobów ażurowych

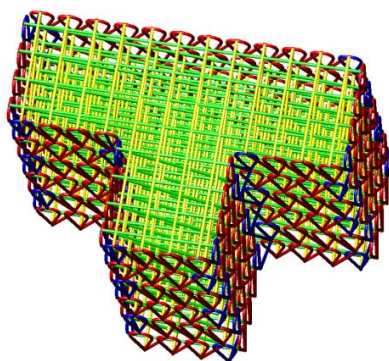
Opracowana technologia pozwala również uzyskiwać wolne przestrzenie jednocześnie w kierunku pionowym jak i poziomym, tworząc wyroby o budowie zbliżonej do ram stosowanych w budownictwie, w konstrukcjach stalowych bądź drewnianych (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Przykłady dzianin ażurowych przestrzennie

### *Przestrzenne reliefowe dzianiny kolumnkowe*

Kolejną grupę stanowią *struktury o charakterze reliefu przestrzennego*, pod którego pojęciem jest rozumiana zmiana wysokości powierzchni poszczególnych warstw zewnętrznych.

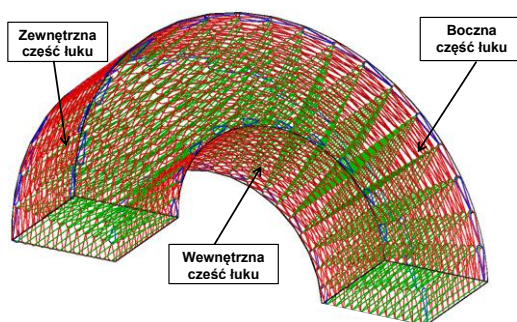


Rys. 3.5. Działy reliefowy wyrób przestrzenny o podstawie bryły w kształcie teownika

Struktury te mogą być dzianinami bryłami o podstawie w kształcie np. krzyża, ceownika, teownika, czy dwuteownika, a zatem przyjmują formę powszechnie stosowanych elementów konstrukcyjnych. W układach tych poszczególne fragmenty brył mogą mieć jednakowe bądź zróżnicowane wymiary (rys. 3.5). W strukturze tych wyrobów również mogą być tworzone ażury, zarówno w warstwach zewnętrznych jak i wewnętrznych, łącząc w ten sposób architekturę przestrzennych ażurowych dzianin kolumnkowych ze strukturami reliefowymi.

### ***Przestrzenne dzianiny kolumnkowe o zmiennej wysokości oczek w warstwach zewnętrznych***

Odmienny wariant kolumnkowych dzianin przestrzennych stanowią **wyroby w formie łuku przestrzennego** kształtowane zmienną wielkością oczek w wysokości raportu i jego szerokości (rys. 3.6) [31, 32]. Przekrój poprzeczny bryły może posiadać kształt prostych lub złożonych figur geometrycznych. Łuk, który tworzy formę bryły dzianiny kolumnkowej, może być łukiem okręgu, paraboli, elipsy lub hiperboli.



Rys. 3.6. Przykład dzianego wyrobu przestrzennego w kształcie łuku okręgu

### ***Przestrzenne dzianiny kolumnkowe o strukturze walcowej***



Rys. 3.7. Przykład dzianiny przestrzennej w kształcie walca

Odminną grupę stanowią **przestrzenne dzianiny kolumnkowe o strukturze walcowej** (rys. 3.7) [30]. Warstwę zewnętrzną stanowi wyrób w postaci powłoki walcowej. Warstwa wewnętrzna jest tworzona przez jedną nitkę lub grupę nitek, wrabianych w oczka warstwy zewnętrznej zgodnie z określonym splotem. Splot tej warstwy może tworzyć strukturę zapełnioną bądź ażurową. Niezapełnione nitkami przestrzenie wewnątrz wyrobu mogą przyjmować różne kształty w postaci np. kul, elips, walców, jak również innych bardziej skomplikowanych brył geometrycznych.

## **3.2. Technologia przestrzennych dzianin kolumnkowych**

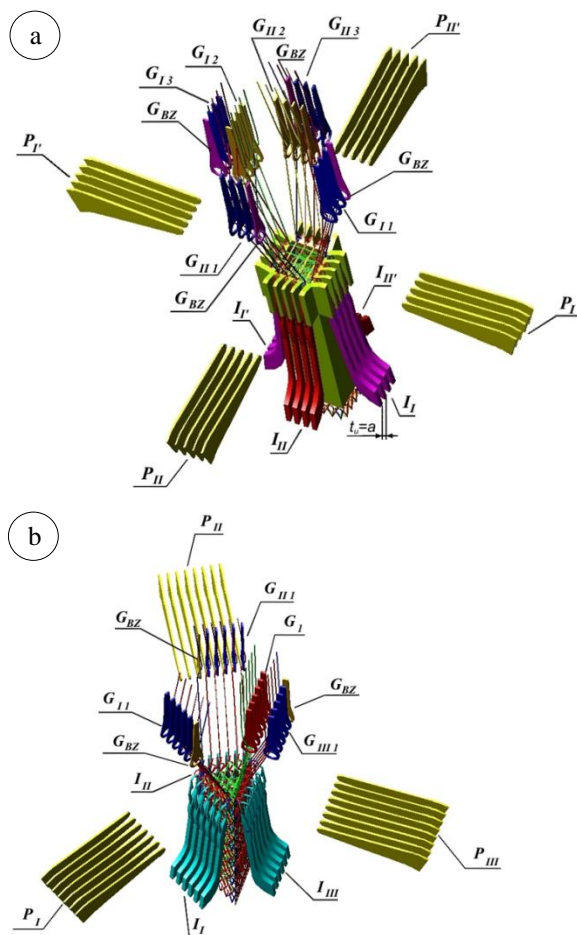
Przeprowadzony przegląd patentowy oraz dokonana analiza literatury naukowej, podręczników akademickich oraz fachowych czasopism włókienniczych nie wzmiankują o innych strukturach 3D i osnowowych maszynach



dziewiarskich wyposażonych w więcej niż dwa grzebienie igłowe do wytwarzania dzianych wyrobów przestrzennych w postaci regularnych, jak i nieregularnych brył geometrycznych.

### **Osnowowa maszyna dziewiarska o liczbie grzebieni igłowych większej od dwóch**

Osnowowa maszyna dziewiarska o liczbie grzebieni igłowych większej od dwóch do wytwarzania przestrzennych dzianin kolumnkowych w postaci brył geometrycznych może posiadać parzystą bądź nieparzystą liczbę tych grzebieni. Liczba grzebieni igłowych ściśle określa kształt tworzonego wyrobu (rys. 3.8) [32, 35, 36]. Grzebienie igłowe są grzebieniami płaskimi, wyposażonymi w igły języczkowe lub dwudzielne. Ustawione są one w określonym porządku, który określa kształt przekroju poprzecznego bryły wyrobu dzianego. Z pewnych względów praktycznych i ekonomicznych przewiduje się stosowanie maksymalnie 8 grzebieni. Nie ogranicza to jednak konstrukcji maszyn o większej ilości tych grzebieni. W zależności od konstrukcji maszyny przewiduje się możliwość zmiany numeru uiglenia  $E$ , szerokości  $S$  oraz głębokości spychania  $Z$  poszczególnych grzebieni igłowych, dzięki czemu istnieje możliwość kształtowania odmiennych parametrów strukturalnych przestrzennej bryły dzianej. Z grzebieniami igłowymi współpracują grzebienie igielnicowe tworzące spoty warstw zewnętrznych oraz warstwy wewnętrznej. W zależności od stopnia złożoności struktury dzianiny przestrzennej, liczba grzebieni



Rys. 3.8. Koncepcja budowy osnowarki:  
a) czterogrzebieniowej, b) trzygrzebieniowej

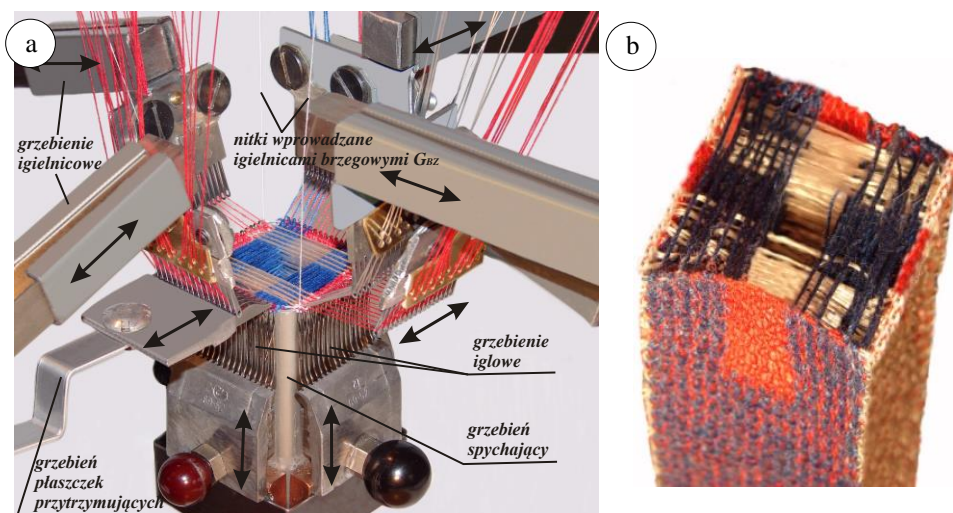
igielnicowych może być różna i odpowiada wymaganej liczbie systemów podawanych nitek. W każdym grzebieniu igielnicowym, wprowadzającym nitki warstw zewnętrznych występują indywidualnie sterowane igielnice brzegowe  $G_{BZ}$ . Ich zadaniem jest zamknięcie struktury zewnętrznej bryły dzianiny w narożach. Liczba indywidualnie sterowanych igielnic jest ściśle uzależniona od kształtu figury tworzącej przekrój poprzeczny dzianej bryły i odpowiada liczbie boków tejże figury.

Ponadto maszyna jest wyposażona w płaszczki przytrzymujące i grzebień spychający. Sposób podawania nitek jest sposobem znanym z klasycznych osnowarek. Rozpatruje się także możliwość podawania negatywnego lub podawanie negatywne wspomagane czynnym odwijaniem z wałów osnowowych. Alternatywne rozwiązanie stanowi odwijanie nitek z ram natykowych. W osnowarce przewiduje się całkiem odmienny sposób odbioru dzianiny. Jest to podyktowane tym, iż wyrób jest tworem przestrzennym o grubości od kilkunastu do kilkuset milimetrów. Urządzenie odbierające stanowi zespół wałków odbierających, które ściśle przylegają do warstw zewnętrznych tworzonego wyrobu i, obracając się z zadeklarowaną prędkością, równomiernie odbierają tworzony wyrób przestrzenny. Alternatywnym rozwiązaniem odbioru mechanicznego może być odbiór pneumatyczny.

Przedstawione w niniejszym rozdziale osnowarki do wytwarzania dzianin kolumnikowych przestrzennych są przedmiotem patentu pod nazwą *Osnowarka do wytwarzania dzianin kolumnikowych przestrzennych* o numerze P-386073.

### ***Model użytkowy czterogrzebieniowej maszyny osnowowej***

W ramach wykonywanej pracy doktorskiej został zbudowany model użytkowy czterogrzebieniowej maszyny osnowowej (rys. 3.9a). Model został skonstruowany na bazie rzeczywistych elementów oczkotwórczych osnowarki o 12 numerze uiglenia. Maszyna jest wyposażona w cztery grzebienie igłowe i sześć grzebieni igielnicowych. Podawanie nitek odbywa się w sposób bierny ze szpulek usytuowanych w górnej części maszyny, co stanowi pewną analogię do powszechnie stosowanych wałów osnowowych. Dodatkowo osnowarka posiada grzebienie płaszczyk przytrzymujących oraz grzebienie spychające tworzące zamknięty kanał, wewnątrz którego jest odbierana wytworzona dzianina przestrzenna. Wszystkie elementy oczkotwórcze, tj. grzebienie igłowe, grzebienie igielnicowe oraz grzebienie płaszczykowe są sterowane manualnie. Odbiór tworzonych wyrobów przestrzennych odbywa się w sposób grawitacyjny. W celu sprawdzenia poprawności postawionych założeń, co do opracowanych struktur przestrzennych jak i ich technologii, na modelu użytkowym osnowarki poczyniono próby wytworzenia pierwszych dzianin (rys. 3.9b).



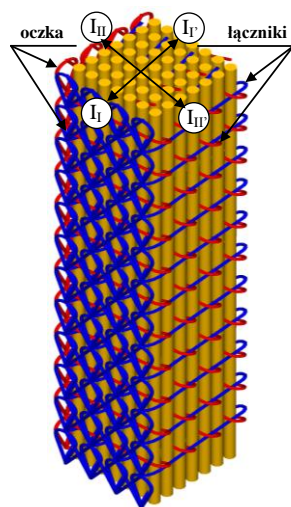
Rys. 3.9. Fotografia: a) modelu użytkowego czterogrzebieniowej maszyny osnowowej, b) rzeczywistej struktury przestrzennej dzianiny kolumnkowej

### 3.3. Przestrzenne przesywane dzianiny kolumnkowe

Przestrzenne przesywane dzianiny kolumnkowe stanowią innowacyjną grupę struktur wnoszących duży wkład w obszar technik dziewiarskich. Wyroby te, analogicznie do opisanych powyżej w rozdziale 3.1 przestrzennych dzianin kolumnkowych, są zbudowane z więcej niż dwóch warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej. Zasadniczą różnicą pomiędzy niniejszymi dwiema grupami struktur przestrzennych jest to, iż w proponowanych powyżej przestrzennych belkach dzianych istnieje pewna trudność wprowadzenia pionowych elementów wzmacniających ich strukturę w kierunku wzdłużnym, dlatego też opracowano nową grupę przestrzennych przesywanych wyrobów włókienniczych oraz technologię ich otrzymywania.

#### *Budowa i technologia przestrzennych przesywanych dzianin kolumnkowych*

Przestrzenna przesywana dzianina kolumnkowa jest zbudowana z warstwy wewnętrznej, stanowiącej wypełnienie i jednocześnie wzmocnienie w kierunku wzdłużnym bryły oraz z warstw zewnętrznych, zespalających strukturę przestrzenną w jedną całość [37, 38] (rys. 3.10).

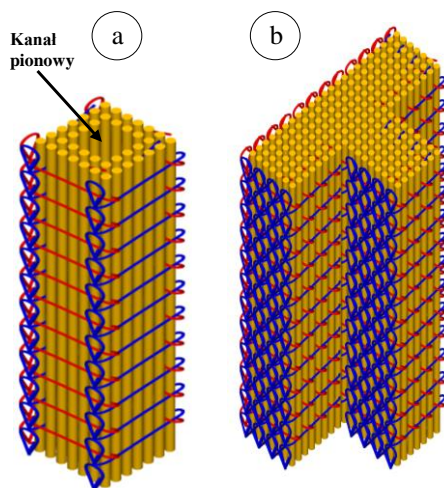


Rys. 3.10. Przestrzenna przesywana dzianina kolumnkowa o przekroju kwadratowym

W każdej z par ścianek zewnętrznych występuje pewne zróżnicowanie pod względem strukturalnym. Jedna ze ścianek w danej parze jest utworzona na bazie dzianin lewo-prawych, natomiast druga do niej przeciwnie jest zbudowana z łączników, które to spajają warstwę wewnętrzną w jedną całość, nadając tym samym kształt i wymiary przekroju poprzecznego przesywanej bryły 3D. Ścianki, w których strukturze występują oczka dzianiny, mogą być zbudowane na bazie struktur lewo-prawych kolumnkowych, tj. struktur dzianin wieloigielnicowych ażurowych, gładkich, wątkowych, platerowanych, dwuigłowych, a także dzianin zakardowych barwnych i strukturalnych. Warstwa wewnętrzna przestrzennej przesywanej dzianiny kolumnkowej, oprócz wymienionych powyżej struktur wprowadzanych w kierunku wzdłużnym, jest także zbudowana z nitek będących łącznikami wiążącymi przeciwległe warstwy zewnętrzne.

Przeszywany wyrób przestrzenny posiada parzystą liczbę warstw zewnętrznych. Liczba par warstw zewnętrznych jest ściśle uzależniona od liczby układów elementów przesywających, tj. od liczby grzebieni igieł przesywających i współpracującej z nimi liczby grzebieni igielnicowych i grzebieni płaszczkowych.

Niniejsza technologia uwzględnia również tworzenie wyrobów o budowie ażurowej oraz reliefowej (rys. 3.11).

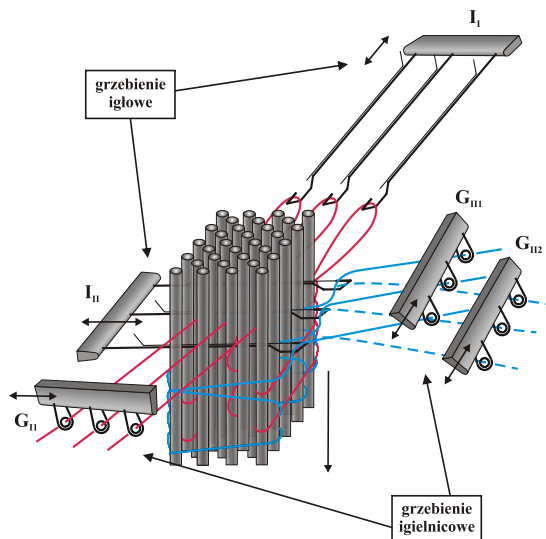


Rys. 3.11. Przykład przestrzennej przesywanej dzianiny kolumnkowej o budowie: a) ażurowej, b) reliefowej

Z punktu widzenia surowcowego przestrzenne przesywane dzianiny kolumnkowe mogą być wytwarzane z nitek klasycznych, nitek z przeznaczeniem na wyroby techniczne (nitki szklane, nitki paraaramidowe typu kevlar), nitek metalizowanych, nitek kompozytowych, nitek z nanowłókien, jak również z nitek w postaci równoległego strumienia włókien oplecionego nitkami monofilamentowymi.



Przedstawione powyżej struktury przestrzennych przesywanych dzianin kolumniekowych będą wytwarzane na wielogrzebieniowej osnowowej dziewiarskiej maszynie przesywającej (rys. 3.12). Maszyna jest wyposażona w co najmniej dwa grzebienie igłowe, z którymi współpracuje po jednym lub kilka grzebieni igielnicowych oraz grzebienie płaszczkowe. Wielogrzebieniowa osnowowa dziewiarska maszyna przesywająca posiada z góry założoną liczbę grzebieni igłowych i liczbę grzebieni igielnicowych, których szerokość  $S$  i numer uiglenia  $E$  można zmieniać w zależności od założonych parametrów strukturalnych i geometrycznych wytwarzanej bryły dzianiny. Podawanie nitki i odbiór gotowego wyrobu będzie się odbywać w sposób analogiczny do zaprezentowanej powyżej technologii przestrzennych dzianin kolumniekowych.



Rys. 3.12. Koncepcja budowy czterogrzebieniowej osnowowej dziewiarskiej maszyny przesywającej do tworzenia brył przesywanych o czterech warstwach zewnętrznych

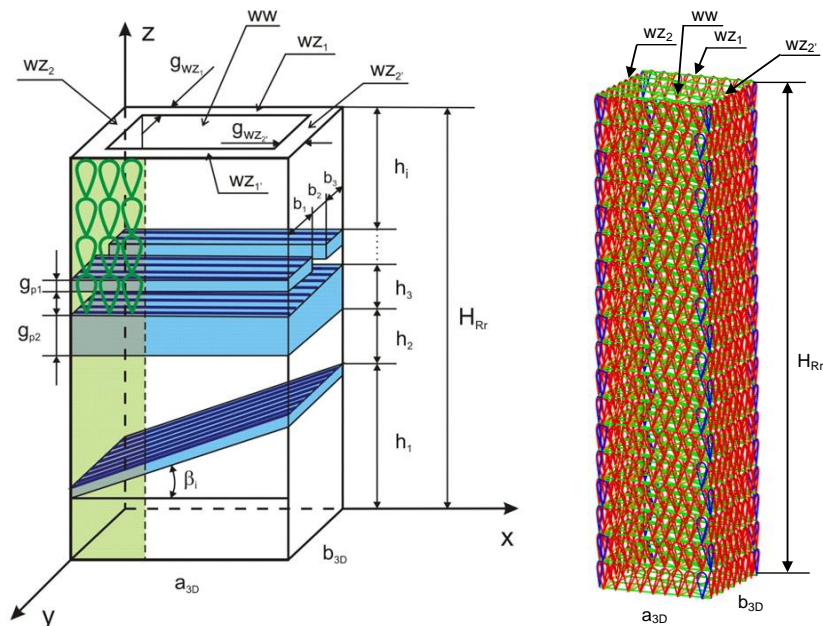
## 4. MODEL GEOMETRYCZNO-STRUKTURALNY KOLUMNIEKOWYCH DZIANIN PRZESTRZENNYCH

### 4.1. Charakterystyka modelowanego obiektu

Model geometryczno-strukturalny dotyczy przestrzennych dzianin kolumniekowych, których budowę scharakteryzowano w rozdziale 3. Podstawową strukturą przestrzenną o znaczącym potencjale aplikacyjnym w konstrukcjach inżynierskich jest bryła w formie prostopadłościanu o podstawie w kształcie prostokąta, która posłużyła do zbudowania modelu geometryczno-strukturalnego (rys. 4.1). Niniejszy model bryły dzianej jest zbudowany z warstw zewnętrznych  $wz_i$ ,  $wz_i'$  oraz warstwy wewnętrznej  $ww$ .

Ścianki zewnętrzne stanowią dwa przeciwległe układy, z których jeden to ścianka  $wz_1$  i do niego przeciwległy  $wz_1'$  oraz drugi układ ułożony do poprzedniego pod kątem  $90^\circ$   $wz_2$  i do niego przeciwległy  $wz_2'$ . Budowę bryły dzianiny można odnieść do architektury dzianin dystansowych. Połączenie ze

sobą dwóch struktur dzianin dystansowych ustawionych względem siebie pod kątem  $90^\circ$  w osi wyrobu umożliwia uzyskanie bryły przestrzennej dzianiny kolumnienkowej.



Rys. 4.1. Model geometrii przestrzennej bryły dzianej

Wszystkie warstwy zewnętrzne w przestrzennej dzianinie kolumnienkowej mogą posiadać jednakową lub zróżnicowaną budowę. Ponadto, cały wyrób może być wykonany z jednakowego surowca lub jego zróżnicowanie może następować w obszarze poszczególnych ścianek. Grubość warstw zewnętrznych jest uzależniona od mas liniowych zastosowanych nitek, jak również od ilości splotów składowych. Warstwa wewnętrzna jest tworzona poprzez wprowadzanie nitek pomiędzy ściankami zewnętrznymi. W całym raporcie wysokości bryły dzianej, oznaczonej jako  $H_{Rr}$ , warstwa wewnętrzna może mieć budowę wypełnioną lub segmentową. W przypadku struktury segmentowej na wysokości raportu bryły  $H_{Rr}$  występują pomniejsze elementy budowy o wysokościach  $h_i$ . Segmenty te mogą posiadać jednakową wysokość bądź też zróżnicowaną. Przegrody w stosunku do ścianek zewnętrznych mogą być ułożone prostopadłe do warstw zewnętrznych pod kątem  $\alpha = 90^\circ$ , bądź też pod kątem  $\alpha \neq 90^\circ$  kształtującym różne ułożenie „półki”.

Zgodnie z założeniami, istnieje możliwość indywidualnego kształtowania parametrów geometrii zarówno poszczególnych warstw zewnętrznych jak

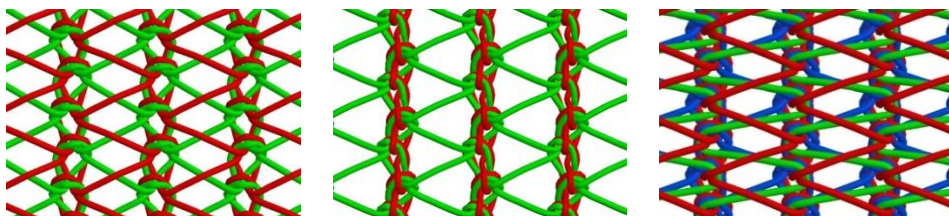
i warstwy wewnętrznej. Niniejszy model ujmujący szczegółowy przypadek dzianej bryły w postaci graniastosłupa czworokątnego można odnieść do opisu innych typów budowy dzianin 3D.

#### 4.2. Modelowanie struktury splotów warstw zewnętrznych i wewnętrznej w ujęciu 3D

Modelowanie struktury splotów warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej wykonano w środowisku unikalnego programu ProCad warpknit 5.

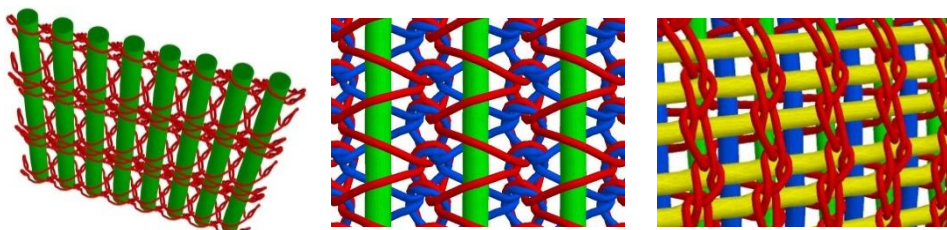
*Warstwy zewnętrzne przestrzennej bryły dzianej* stanowią kolumniowe dzianiny o splotach lewo-prawych. Najbardziej pożądanymi są dzianiny o niskiej podatności na deformację mechaniczną. Rozpatrywaną grupę płaskich dzianin lewo-prawych z przeznaczeniem na ścianki zewnętrzne przestrzennych brył dzianych podzielono na trzy podgrupy, które ujmują odpowiednio: *dzianiny na bazie splotów podstawowych małorozciągliwe, dzianiny wątkowe oraz dzianiny ażurowe wzmacniane nitkami wątków w układzie pionowym i poziomym*. Istotnymi parametrami wpływającymi na strukturę wyrobu obok liczby i rodzaju splotów składowych jest masa liniowa nitek oraz ścisłość rządkowa i kolumniowa.

W pierwszej grupie zostały uwzględnione dzianiny o prostych splotach, charakteryzujące się krótkimi łącznikami ograniczającymi rozciągliwość struktury. Zaliczyć tu można splot trykotu o rzutach przeciwbieżnych czy splot łańcuszka (rys. 4.2). Sploty te dodatkowo można łączyć z układami wątków.



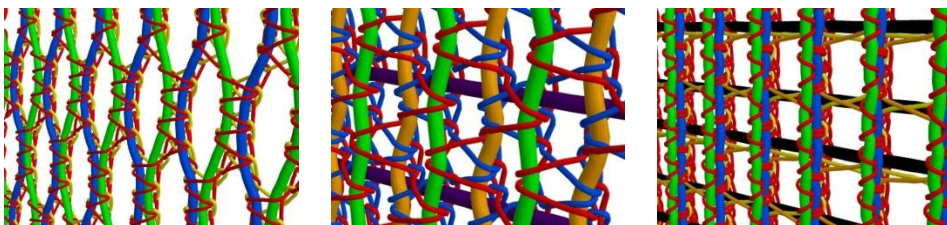
Rys. 4.2. Przykłady połączeń splotowych, małorozciągliwych

Druga grupa dzianin bazuje na splotach wątkowych. Nitki wątku są wprowadzane jako odcinki proste w kierunku rządka, kolumniki lub w obu kierunkach jednocześnie (rys. 4.3). Wątki wykonane są z przędzy o wysokiej masie liniowej i dobrych parametrach wytrzymałościowych. Kierunki ich ułożenia w dzianinie decydują o właściwościach mechanicznych wyrobu. Sploty podstawowe są wykonane z przędzy o znacznie mniejszej masie liniowej i stanowią jedynie wzajemne zespolenie poszczególnych układów nitek wątku.



Rys. 4.3. Przykłady splotów wątkowych

Ostatnią grupą splotów warstw zewnętrznych przestrzennych brył dzianych są dzianiny ażurowe wzmocnione nitkami wątków w układzie pionowym i poziomym. Stanowią one pewną odmianę w stosunku do dwóch powyżej przedstawionych grup reprezentujących dzianiny będące strukturami wypełnionymi o dość wysokiej masie powierzchniowej, której wartość wpływa znacząco na wynikową masę przestrzennej bryły dzianej. Prezentowane w trzeciej grupie sploty zawierają nitki tworzące ażury o niskiej masie liniowej oraz nitki wątków o wysokiej masie liniowej, które wzmocniają konstrukcję dzianiny (rys. 4.4). Układy wątków wzmocniających mogą przebiegać pionowo, poziomo, ukośnie lub po łuku. Rodzaj splotu ażurowego decyduje o kształcie tworzonych ażurów oraz o możliwości wprowadzenia nitek wątku.



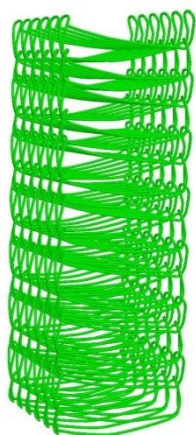
Rys. 4.4. Przykłady splotów ażurowych wzmocnianych nitkami wątków

W analogiczny sposób, jak miało to miejsce w przypadku dzianin lewo-prawych ścianek zewnętrznych, **struktury dwuprawych dzianin dystansowych, tworzących warstwę wewnętrzną bryły dzianiny, podzielono na trzy podgrupy obejmujące: dwuprawe dystansowe sploty gładkie o strukturze zwartej, dwuprawe dystansowe sploty wątkowe w układzie wątków pionowych i poziomych oraz dwuprawe dystansowe sploty ażurowe.**

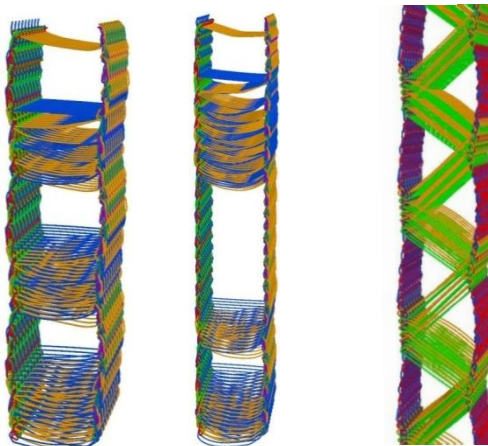
Poszczególne nitki składowe warstwy wewnętrznej splotów gładkich o strukturze zwartej, zaliczonych do pierwszej grupy, mogą posiadać zróżnicowaną masę liniową (rys. 4.5). Ponadto masa liniowa nitek splotów warstw zewnętrznych może być odmienna od wartości mas liniowych nitek splotów warstwy wewnętrznej. Na budowę warstwy wewnętrznej można również

wpływać poprzez zmianę liczby splotów składowych, modyfikując stopień jej zagęszczenia.

W drugiej grupie splotowej warstwy wewnętrznej zostały uwzględnione dwuprawe dystansowe sploty ażurowe. Układ ażurowy w postaci przegród w istotny sposób wpływa na masę wyrobu przestrzennego. Grubość, rozmieszczenie i kąt ułożenia przegród w stosunku do warstw zewnętrznych może być taki sam na całej długości dzianej belki (wyrób izostrukuralny – jednorodny) lub zróżnicowany (wyrób anizostrukuralny – niejednorodny) (rys. 4.6).



Rys. 4.5. Przykład budowy warstwy wewnętrznej o zwartej strukturze



Rys. 4.6. Przykład budowy warstwy wewnętrznej o strukturze ażurowej

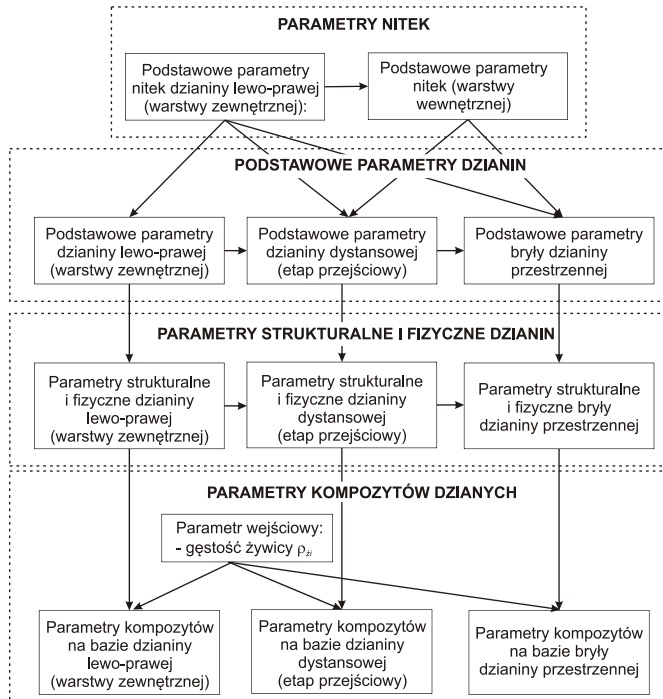
Trzecia grupa splotów warstwy wewnętrznej, w analogii do struktur splotów lewo-prawych, uwzględnia grupę dzianin wątkowych. W tego typu dzianinach układy wątków pionowych jak i poziomych występują w warstwach zewnętrznych wyrobu.

### **4.3. Algorytm projektowania strukturalno-technologicznego kolumnkowych dzianin przestrzennych i kompozytu**

Algorytm projektowania strukturalno-technologicznego powyżej opisanej struktury dzianiny i zbudowanego na jej bazie kompozytu obejmuje cztery bloki (rys. 4.7):

- parametry nitek,
- podstawowe parametry dzianin,
- parametry strukturalne i fizyczne dzianin,
- parametry kompozytów dzianinych.





Rys. 4.7. Algorytm projektowania strukturalno-technologicznego dzianiny i kompozytu

Algorytm bazuje na znanych modelach struktur dzianin płaskich lewo-prawych i dwuprawych dystansowych. Dla zawartych w nim parametrów opracowano niespełna 450 zależności obliczeniowych określających parametry zarówno poszczególnych elementów składowych warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej, jak i całej przestrzennej bryły dzianej.

Pierwszy segment *parametry nitek* obejmuje zarówno parametry zadawane z góry przez projektanta, jak również parametry wyznaczone na podstawie odpowiednich formuł obliczeniowych. Wśród parametrów deklarowanych przez użytkownika można wymienić: masy liniowe nitek splotów składowych warstwy zewnętrznej  $Tt_{szi}$  i splotów składowych warstwy wewnętrznej  $Tt_{swj}$  oraz masy właściwe tworzywa nitek splotów składowych, zaś jako wielkość obliczaną grubość nitek splotów składowych  $d_{szi}$  i  $d_{swj}$ .

Drugi segment *podstawowe parametry dzianin* ujmuje w trzech oddzielnych blokach podstawowe parametry ścianek zewnętrznych jako odpowiednik dzianin lewo-prawych, warstwy wewnętrznej jako analogia do dzianin dystansowych oraz parametry bryły dzianiny przestrzennej. W segmencie tym parametrami deklarowanymi odnoszącymi się bezpośrednio do przestrzennej bryły dzianej będą między innymi wymiary niniejszej struktury, tj. szerokość  $a_{3D}$  i głębokość  $b_{3D}$  oraz wysokość raportu  $H_{Rr}$ , a jedynym wyznaczanym parametrem

na podstawie raportów splotów, ścisłości i długości nitek będzie masa jednego metra bieżącego dzianiny przestrzennej  $M_{3D}$ .

W trzecim segmencie zatytułowanym *parametry strukturalne i fizyczne dzianin* zdefiniowano zależności obliczeniowe determinujące szczegółowe parametry struktur dzianin. W bloku związanym bezpośrednio z przestrzenną bryłą dzianą uwzględniono zależności na następujące parametry związane: z powierzchnią nitek, z objętościami nitek, z objętościami przestrzennej bryły dzianej, z objętościami odniesionymi do jednego metra bieżącego dzianiny, ze współczynnikiem porowatości dzianiny przestrzennej oraz z gęstością dzianiny w jednym metrze kwadratowym kompozytu dzianego.

Czwarty segment algorytmu obliczeniowego *parametry kompozytów dzianych*, ujmuje parametry związane bezpośrednio ze strukturami kompozytowymi wykonanymi na bazie dzianin zarówno lewo-prawych, dwuprawych dystansowych oraz dzianin przestrzennych. Jediną zmienną wejściową deklarowaną przez projektanta w tym segmencie jest gęstość żywicy  $\rho_{zi}$ . Parametrami obliczanymi w tym bloku są między innymi: współczynniki wypełnienia objętościowego żywicą, współczynniki masy dzianiny do masy kompozytu, współczynniki masy żywicy do masy kompozytu, gęstość jednego metra bieżącego kompozytu dzianego, czy gęstość żywicy w jednym metrze bieżącym kompozytu.

Kompozyt zgodnie z założeniami może być tworzony na trzy różne sposoby: poprzez całkowite wypełnienie wolnych przestrzeni żywicą, poprzez wypełnienie wolnych przestrzeni żywicą o różnym stopniu spienienia oraz poprzez pokrycie powierzchni nitek otoczką z żywicy. Zastosowanie drugiej i trzeciej metody otrzymywania kompozytu ma na celu obniżenie jego docelowej masy.

W oparciu o stworzony algorytm projektowania strukturalno-technologicznego dzianiny i kompozytu oraz sformułowane procedury obliczeniowe w środowisku programu Microsoft Excel zaprogramowano algorytm obliczeniowy. W niniejszym algorytmie wygenerowano formuły, dzięki którym można dokonywać zmian parametrów wejściowych. Algorytm obliczeniowy jest podzielony na trzy części, które kolejno obejmują:

- parametry dzianin lewo-prawych (warstw zewnętrznych) oraz wykonanych przy ich udziale kompozytów,
- parametry dzianin dwuprawych dystansowych (wariantu przejściowego) oraz wykonanych przy ich udziale kompozytów,
- parametry przestrzennych brył dzianych oraz wykonanych przy ich udziale kompozytów.

Ponadto algorytm został zbudowany w ten sposób, iż wszystkie trzy wymienione powyżej segmenty są ze sobą sprzężone. Oznacza to zatem, iż przykładowo obliczona wartość długości nitki w oczku dla struktury lewo-prawej bierze także udział w obliczeniach obejmujących budowę ścianek zewnętrznych

dzianiny dystansowej, jak również warstw zewnętrznych przestrzennej bryły dzianej. Na rysunku 4.8 a i b zaprezentowano wybrane fragmenty niniejszego algorytmu obliczeniowego.

	A	B	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	szerokość raportu spłotu warstwy 1 zewnętrznej $R_{s1}$ , kol	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	wysokość raportu spłotu warstwy 2 zewnętrznej $R_{s2}$ , rz	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	masa liniowa nitki i tego spłotu składowego warstwy zewnętrznej $T_{L_{ed}}$	100,00	100,00	100,00	100,00	160,00	200,00	200,00	260,00	260,00	300,00	300,00	360,00
4	numer ugięcia maszyny E	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
5	ścicość rąbkowa deklarowana na 5 maszynie $P_{r,m}$ , rz/10mm	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
6	ścicość rąbkowa $P_r$ , rz/100 mm	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
7	ścicość kolumnkowa $P_c$ , kol/100 mm	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24	47,24
8	szerokość kolumnki $A$ , mm	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
9	wysokość rzędka $B$ , mm	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33	3,33
10	współczynnik kształtu oczka $C$	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57
11	masa właściwa tworzywa nitki i tego spłotu składowego $P_{t,s}$ , g/cm <sup>3</sup>	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38
12	grubość nitki i tego spłotu składowego $d_{ed}$ , mm	0,30	0,30	0,38	0,38	0,38	0,43	0,43	0,49	0,49	0,53	0,53	0,58
13	wartość współczynnika $n$ uzależniona od grubości nitki w oczku i tego spłotu warstwy zewnętrznej wg. Allison'a $k_{ed}$ , mm	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
14	długość nitki w oczku i tego spłotu warstwy zewnętrznej wg. Allison'a $l_{ed}$ , mm	12,64	12,64	13,21	13,21	13,21	13,54	13,54	13,99	13,99	14,26	14,26	14,65
15	długość nitki w oczku i tego spłotu warstwy zewnętrznej dla tego grzebienia lgowego wg. Grosberga $l_{ed,gr}$ , mm	14,37	14,37	14,57	14,57	14,57	14,69	14,69	14,84	14,84	14,94	14,94	15,06

Rys. 4.8 a. Algorytm obliczeń parametrów strukturalnych dzianin kolumnkowych w oparciu o środowisko programowe Microsoft Excel - fragment dotyczący struktury dzianiny lewo-prawej (ścianki zewnętrznej) przy zmianie masy liniowej nitki



	A	B	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
381		maksymalna objętość żywicy w jednym mb kompozytu dzianego $V_{12,2,max}^*$ , m <sup>3</sup>	2,40E-03		2,39E-03			2,33E-03		2,29E-03		2,27E-03
383		maksymalna masa żywicy w jednym mb kompozytu dzianego $M_{12,2,max}^*$ , g/m <sup>3</sup>	2833,65		2787,15			2755,24		2706,20		2672,81
385		masa jednego mb dzianiny przestrzennej $M_{12,2}^*$ , g	136,07		190,45			227,78		285,13		324,18
387		max masa jednego mb kompozytu dzianego $M_{12,2,max}^*$ , g	2969,72		2977,60			2983,01		2991,32		2996,98
389		współczynnik maksymalnej masy dzianiny do maksymalnej masy kompozytu $U(M_{12,2,max}^*/M_{12,2,max}^*)$	0,05		0,06			0,08		0,10		0,11
		współczynnik maksymalnej masy żywicy do maksymalnej masy kompozytu $U(M_{12,2,max}^*/M_{12,2,max}^*)$	0,95		0,94			0,92		0,90		0,89
391		gęstość jednego mb kompozytu dzianego $\rho_{12,2,max}^*$ , kg/m <sup>3</sup>	1187,89		1191,04			1199,20		1196,33		1198,79
393		10% masa żywicy w jednym mb kompozytu dzianego $M_{12,2,10\%}^*$ , g	283,37		278,72			275,52		270,62		267,28
395		10% masa jednego mb kompozytu dzianego $M_{12,2,10\%}^*$ , g	419,43		469,17			503,30		557,75		591,46
400		współczynnik masy dzianiny do 10% masy kompozytu $U(M_{12,2,10\%}^*/M_{12,2,10\%}^*)$	0,32		0,41			0,45		0,51		0,55
404		współczynnik 10% masy żywicy do 10% masy kompozytu $U(M_{12,2,10\%}^*/M_{12,2,10\%}^*)$	0,68		0,59			0,55		0,49		0,45
406		10% gęstość jednego mb kompozytu dzianego $\rho_{12,2,10\%}^*$ , kg/m <sup>3</sup>	167,77		187,67			201,32		222,30		236,58
408		20% masa żywicy w jednym mb kompozytu dzianego $M_{12,2,20\%}^*$ , g	566,78		557,43			551,05		541,24		534,56
409		20% masa jednego mb kompozytu dzianego $M_{12,2,20\%}^*$ , g	702,80		747,88			778,82		826,37		858,74

Rys. 4.8 b. Algorytm obliczeń parametrów strukturalnych dzianin kolumnkowych w oparciu o środowisko programowe Microsoft Excel - fragment dotyczący parametrów strukturalnych kompozytów przestrzennych

#### 4.4. Analiza parametrów dzianej bryły kolumnkowej i kompozytu przestrzennego

W opracowanym arkuszu obliczeniowym dokonano symulacji parametrów strukturalno-geometrycznych kompozytów dzianych. Badania dotyczyły bryły prostopadłościowej o wymiarach przekroju poprzecznego 50 mm × 50 mm

z kanałami wewnętrznymi o wysokości 50 mm i grubości przegród prostokątnych równej 50 mm.

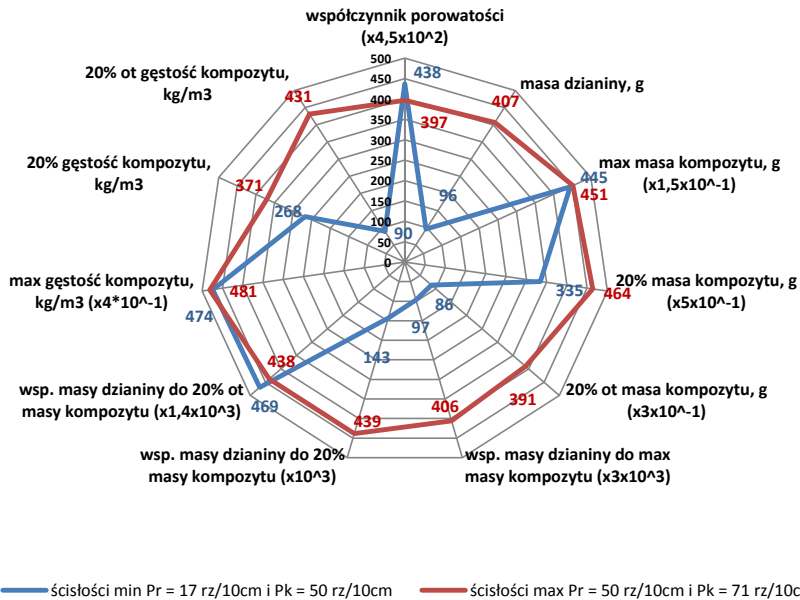
Obliczenia przeprowadzono dla następujących danych wejściowych:

- numeru uiglenia maszyny osnowowej od 6E do 18E oraz wartości ścisłości rządkowej zadawanej na maszynie od 1.7 rz/10 mm do 5 rz/10 mm;
- masy liniowej nitki zarówno w warstwach zewnętrznych jak i wewnętrznych w zakresie od 100 tex, do 400 tex;
- rodzaju tworzywa nitki: poliester =  $1,38 \text{ g/cm}^3$ , aramid =  $1,44 \text{ g/cm}^3$ , grafit =  $1,80 \text{ g/cm}^3$ , szkło =  $2,60 \text{ g/cm}^3$  i bazalt =  $2,66 \text{ g/cm}^3$ ;
- zmiany wielkości pola powierzchni przekroju poprzecznego od  $25 \text{ dm}^2$  do  $900 \text{ dm}^2$ .
- procentowego udziału żywicy spienionej od 5% do 50%.

Analiza wyników obejmowała następujące parametry: współczynnik porowatości dzianiny i współczynnik zapelnienia objętościowego dzianiny, masę dzianiny i masę kompozytu dzianego oraz współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu.

a) *Zmiana ścisłości kolumnkowej Pk i ścisłości rządkowej Pr*

Na wykresie radarowym (rys. 4.9) zestawiono minimalne i maksymalne wartości wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu dzianego w funkcji ścisłości rządkowej i kolumnkowej.

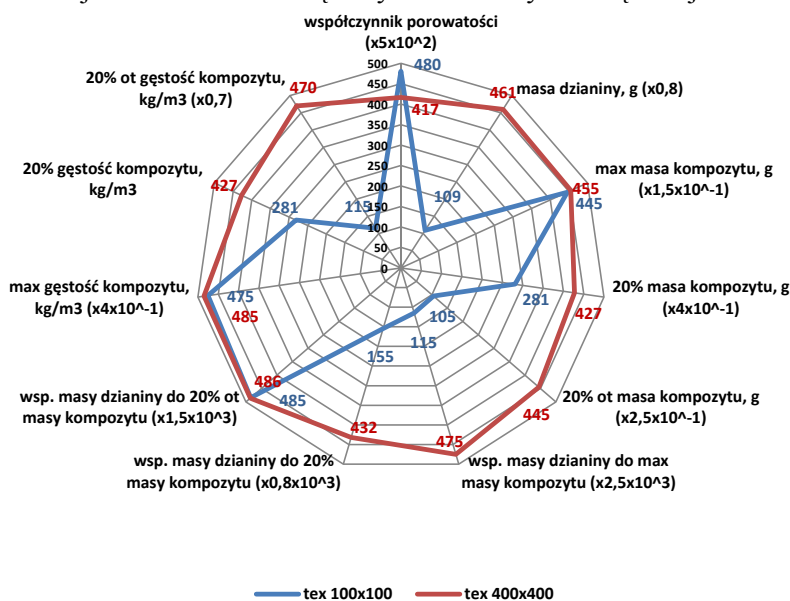


Rys. 4.9. Wykres wybranych parametrów dzianiny i kompozytu w funkcji ścisłości rządkowej i kolumnkowej

Przeprowadzona analiza wykazała, iż różnicowanie wartości ścisłości rządkowej i kolumnkowej nie odgrywa kluczowego znaczenia na takie parametry, jak: współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu z udziałem 20% otoczki żywicy oraz gęstość kompozytu maksymalnie wypełnionego żywicą. Dla niniejszych parametrów odnotowano jedynie niewielkie zmiany ich wartości przy skrajnych zmianach ścisłości. Znaczący wpływ zmian wartości ścisłości stwierdzono dla masy dzianiny (96-407 g), masy kompozytu przy udziale 20% otoczki żywicy (286-1302 g), współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu maksymalnie wypełnionego żywicą (0,032-0,135), współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu z żywicą spienioną (0,143-0,439) oraz gęstości kompozytu z udziałem otoczki żywicy stanowiącej 20% przyrost średnicy nitek (110-502 kg/m<sup>3</sup>). Wymienione powyżej parametry charakteryzują się największymi różnicami w wartościach przy skrajnych zmianach ścisłości, a zatem dają duże pole działań w procesie optymalizacyjnym wyrobu końcowego. W przypadku masy kompozytu z żywicą spienioną (669-927 g) oraz gęstości tegoż kompozytu (268-371 kg/m<sup>3</sup>) również odnotowano wpływ zmian ścisłości, jednakże nie jest on już tak duży.

b) *Zmiana masy liniowej nitek warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej*

Na wykresie radarowym (rys. 4.10) zestawiono minimalne i maksymalne wartości wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu dzianego w funkcji masy liniowej nitek warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej.



Rys. 4.10. Wykres wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu przestrzennego w funkcji masy liniowej nitek warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej

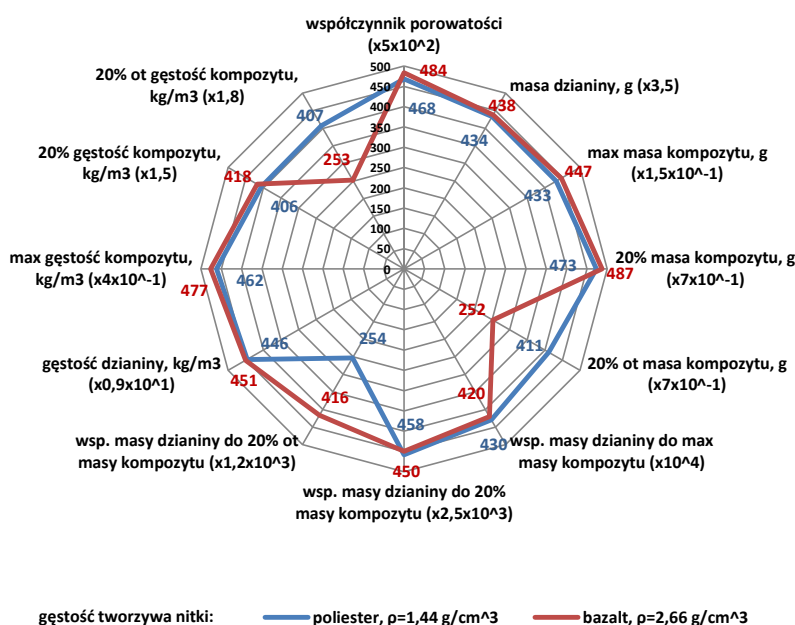
Przeprowadzona analiza wykazała, iż różnicowanie wartości masy liniowej nitek warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej nie ma kluczowego wpływu na takie parametry, jak: masa kompozytu maksymalnie wypełnionego żywicą, współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu z udziałem 20% otoczki żywicy oraz maksymalna gęstość kompozytu. Znaczący wpływ zróżnicowania wartości mas liniowych nitek odnotowano dla masy dzianiny (136-576 g), masy kompozytu przy udziale otoczki z żywicy stanowiącej 20% przyrost średnicy nitek (421-1778 g), współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu maksymalnie wypełnionego żywicą (0,046-0,190), współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu z żywicą spienioną (0,194-0,540) oraz gęstości kompozytu z udziałem otoczki z żywicy stanowiącej 20% przyrost średnicy nitek (164-672 kg/m<sup>3</sup>).

Wymienione powyżej parametry charakteryzują się największymi różnicami w wartościach przy skrajnych zmianach mas liniowych nitek i umożliwiają na prowadzenie działań zmierzających w kierunku uzyskania wyrobu końcowego o optymalnych parametrach.

#### *c) Zmiana rodzaju tworzywa nitek*

Z przedstawionego wykresu ilustrującego rozkład wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu przestrzennego w funkcji gęstości tworzywa nitek (rys. 4.11) można wnioskować, iż zmiana gęstości tworzywa nitek ma istotny wpływ jedynie na parametry związane ze strukturą kompozytową utworzoną poprzez nanoszenie żywicy w postaci otoczki.

Masa kompozytu zmieniała się od 587 g, dla wzmocnienia z nitek poliestrowych, do 361 g dla wzmocnienia z nitek bazaltowych. Współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu wykonanego przy udziale otoczki z żywicy stanowiącej 20% przyrost średnicy nitek zmieniał się od 0,211 dla nitek poliestrowych do 0,347 dla nitek bazaltowych, zaś gęstość niniejszego kompozytu zawierała się w granicach od 226 kg/m<sup>3</sup> dla poliestru do 140 kg/m<sup>3</sup> dla bazaltu. Przytoczone wartości informują o obszarach, w których poprzez zmianę gęstości tworzywa nitek można optymalizować samą strukturę bryły dzianiny, jak również konstrukcję kompozytową wzmocnianą niniejszą dzianiną. W przypadku współczynnika porowatości bryły dzianiny, masy dzianiny, jak również parametrów dotyczących zarówno kompozytu z maksymalnym udziałem żywicy oraz żywicy w układzie spienionym nie odnotowano istotnego wpływu na wartości tychże parametrów w wyniku zmian gęstości tworzywa nitek z uwagi na mały udział tworzywa nitek w całkowitej masie kompozytu przestrzennego.



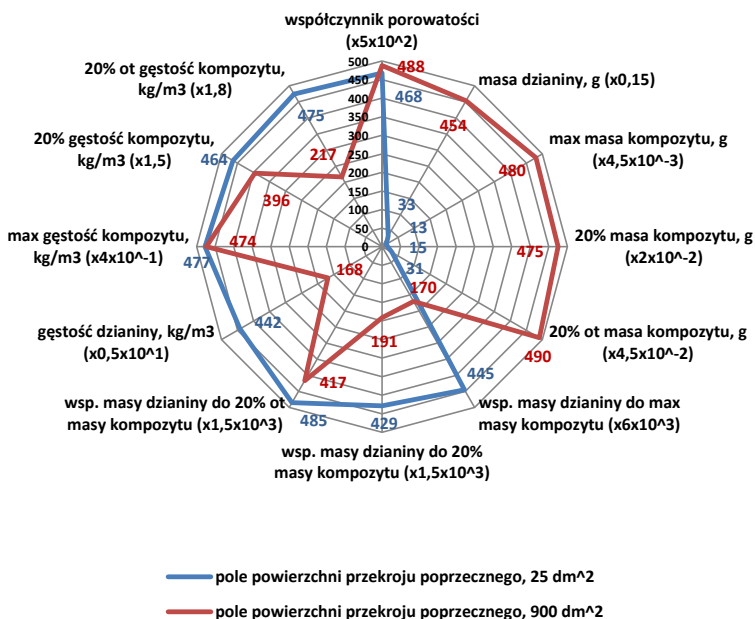
Rys. 4.11. Wykres wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu przestrzennego w funkcji gęstości tworzywa nitki

d) *Zmiana wielkości pola powierzchni przekroju poprzecznego bryły*

Zilustrowany na rysunku 4.12 wykres radarowy podsumowuje wpływ wielkości pola przekroju poprzecznego na wybrane parametry bryły dzianiny, jak i kompozytów przestrzennych wykonanych na bazie tejże dzianiny.

Przeprowadzona analiza wskazuje na brak istotnych zmian w wartościach współczynnika porowatości dzianiny (różnice rzędu 4%) oraz gęstości kompozytu przy maksymalnym wypełnieniu jego struktury żywicą (różnice rzędu 1%) dla skrajnych wartości pola przekroju poprzecznego wynoszących odpowiednio 25 dm<sup>2</sup> i 900 dm<sup>2</sup>. Niewielki wpływ zróżnicowania wielkości pola odnotowano w przypadku współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu z otoczką z żywicą, który był na poziomie 16% oraz gęstości kompozytu z żywicą spienioną, gdzie różnice wynosiły 17%.

Znacznie większe zmiany w funkcji wielkości pola zarejestrowano dla następujących parametrów: współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu z maksymalnym udziałem żywicą (różnice rzędu 161%), współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu z żywicą spienioną (różnice rzędu 124%), gęstości dzianiny (różnice rzędu 163%) oraz dla gęstości kompozytu z otoczką z żywicą (różnice rzędu 119%). Maksymalny wpływ wielkości pola wystąpił w przypadku masy zarówno samej bryły dzianej (różnice rzędu 1269%), jak i mas poszczególnych kompozytów ( $\Delta_{\text{max}} = 3476\%$ ,  $\Delta_{20\%} = 2971\%$ ,  $\Delta_{20\%, \text{ot}} = 1494\%$ ).



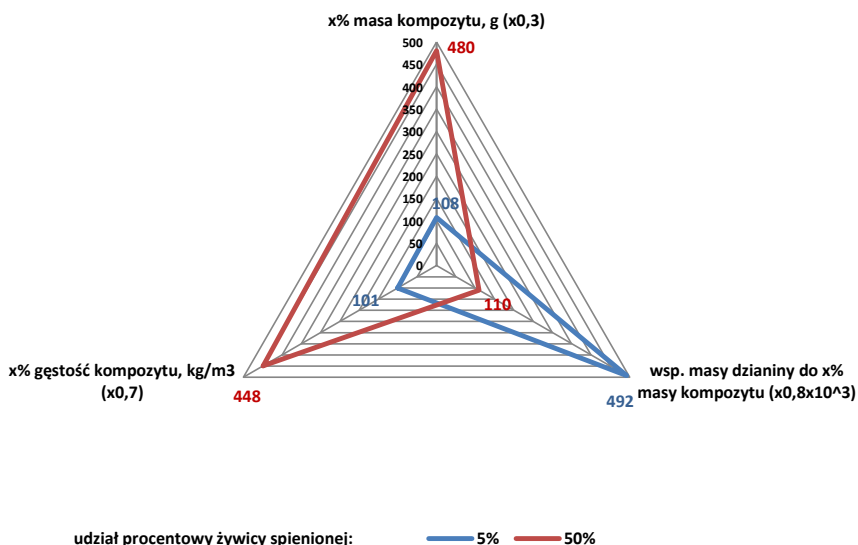
Rys. 4.12. Wykres wybranych parametrów bryły dzianiny i kompozytu przestrzennego w funkcji wielkości pola powierzchni przekroju poprzecznego

e) *Zmiana udziału procentowego żywicy spienionej w masie kompozytu przestrzennego*

Na podstawie przeprowadzonej analizy stwierdzono, iż masa kompozytu zmieniała się od 359g dla 5% udziału żywicy do 1602g dla 50% udziału żywicy, a zatem dziesięciokrotny procentowy wzrost udziału żywicy w strukturze przestrzennej kompozytu spowodował wzrost masy wyrobu o 4,5 razy. Ponadto przeprowadzona analiza zależności współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu w funkcji udziału procentowego żywicy spienionej wykazała, iż wartość niniejszego współczynnika zmieniała się od 0,616 dla 5% udziału żywicy do 0,138 dla 50% jej udziału. Stwierdzono zatem, iż wzrost udziału procentowego żywicy z wartości 5% do 50% spowodował spadek współczynnika masy dzianiny do masy kompozytu z procentowym udziałem żywicy spienionej o 4,5 razy. Zauważono także, iż na skutek zmiany udziału procentowego żywicy w granicach od 5% do 50% gęstość kompozytu sukcesywnie narastała z poziomu 144 kg/m<sup>3</sup> do 641 kg/m<sup>3</sup>. Zatem dziesięciokrotny procentowy wzrost udziału procentowego żywicy spowodował wzrost gęstości o 4,5 razy.

Zmiana udziału procentowego żywicy spienionej wykazuje istotny wpływ zarówno na masę kompozytu z procentowym udziałem żywicy spienionej, współczynnik masy dzianiny do masy kompozytu z procentowym udziałem

żywicy spienionej jak również na gęstość kompozytu z procentowym udziałem żywicy spienionej na poziomie różnic wynoszących 346% (rys. 4.13).



Rys. 4.13. Wykres wybranych parametrów kompozytu przestrzennego w funkcji udziału procentowego żywicy spienionej

## 5. MODELOWANIE KOMPUTEROWE WŁASNOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH PRZESTRZENNYCH KOMPOZYTÓW DZIANYCH

Metoda elementów skończonych (MES) jest powszechnie stosowaną metodą numeryczną, służącą do rozwiązywania różnorodnych zagadnień inżynierskich [38-41]. Wśród najczęściej używanych programów komputerowych bazujących na niniejszej metodzie wymienić można następujące środowiska programowe: ANSYS, ABAQUS, ADINA, ProEngineer, CATIA, Patran/Nastran i wiele innych. Program ANSYS jest narzędziem wysoce rozbudowanym. Przed przystąpieniem do obliczeń istotne jest zdefiniowanie, jakiego rodzaju zjawiska będą rozpatrywane, to jest przykładowo: mechaniczne, termiczne, magnetyczne, elektrostatyczne, elektromagnetyczne i inne.

### **5.1. Badania eksperymentalne parametrów mechanicznych kompozytów dzianych**

W modelowaniu komputerowym własności wytrzymałościowych przestrzennych kompozytów dzianych założono, iż jako dane wejściowe zadeklarowane zostaną rzeczywiste wartości parametrów mechanicznych, takich jak moduł Younga i liczba Poissona. W tym celu w środowisku programu komputerowego ProCad warpknit 5 zaprojektowano sześć wariantów splotowych wieloigielnicowych dzianin kolumniowych, które odpowiadają swoją budową strukturze ścianek zewnętrznych nowej generacji przestrzennych dzianin kolumniowych. Projekty dzianin o splotach wątkowych gładkich i splocie ażurowym wytworzono na maszynie osnowowej firmy Karl Mayer typu RL5 NF o numerze uiglenia 12E, która znajduje się na wyposażeniu Laboratorium Maszyn Dziewiarskich Katedry Dziewiarstwa. Dzianiny wykonano z nitek szklanych o masie liniowej 200 tex oraz z rovingu szklanego o masie liniowej 300 tex.

Dla uzyskanych dzianin wyznaczono podstawowe parametry strukturalne, takie jak: masa powierzchniowa, grubość, ścisłość rządkowa i kolumniowa. Powyższe struktury dziane posłużyły do wytworzenia kompozytów szklano-epoksydowych. Kompozyty wykonano metodą ręczną. Dla wytworzonych próbek kompozytowych wyznaczono: masy, grubości, udziały procentowe mas powierzchniowych dzianin w masach kompozytów oraz masy, jakie stanowi żywica.

Badania eksperymentalne dzianin i zbudowanych na ich bazie kompozytów, mające na celu wyznaczenie wartości modułów Younga oraz liczby Poissona, zostały wykonane w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej.

Próbki dzianin i kompozytów poddano procesowi rozciągania na maszynie wytrzymałościowej Instron typu 5985, w oparciu o polskie normy PN-EN ISO 13934-1, PN-EN ISO 527-1, PN-EN ISO 527-4, PN-EN ISO 527-5 [43-46]. Łącznie przebadano 120 próbek (po 60 próbek zarówno dla dzianin jak i kompozytów). Próby rozciągania dzianin przeprowadzono z prędkością 5mm/min przy obciążeniu wstępnym 2 N, natomiast badania wytrzymałości kompozytów wykonano z prędkością przesuwu głowicy 0,2 mm/min przy obciążeniu wstępnym 10 N. Pomierzone wartości Modułu Younga dla dzianin zawierały się w zakresie od 6,011 do 710,868 MPa, zaś dla kompozytów zmieniały się w granicach od 1681,913 do 3926,705 MPa.

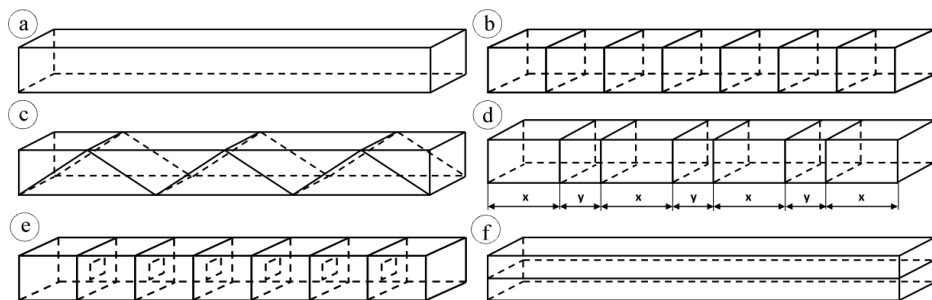
Na podstawie powyżej przedstawionych badań zaobserwowano, iż kompozyty szklano-epoksydowe posiadają średnio 17-krotnie większy moduł Younga w stosunku do modułu sztywności jakim charakteryzowały się dzianiny, będące jednym z komponentów niniejszych kompozytów. Stwierdzono także, iż parametry wytrzymałościowe kompozytów mogą być kształtowane poprzez odpowiedni dobór splotów jak i tworzywa nitek dzianin stanowiących ich wzmocnienie.



## 5.2. Symulacja komputerowa właściwości wytrzymałościowych przestrzennych kompozytów dzianych

Celem niniejszej analizy symulacji właściwości wytrzymałościowych przestrzennych kompozytów dzianych było wykazanie wpływu wybranych parametrów mechanicznych rozpatrywanych belek w funkcji przede wszystkim architektury przestrzennej tychże kompozytów, a tym samym dzianej bryły przestrzennej. Podjęty cel był podyktowany przedstawieniem wybranych właściwości mechanicznych kompozytu w oparciu o budowę przestrzennej dzianiny wytwarzanej zgodnie z nową technologią dziania.

W oparciu o pomierzone wartości modułu Younga dla kompozytów zbudowanych z dzianin kolumnkowych z włókien szklanych wzmocnionych żywicą epoksydową typu Epidian 5<sup>®</sup> został przeprowadzony eksperyment numeryczny wytrzymałości struktur przestrzennych. W tym celu opracowano warianty geometryczne przestrzennych kompozytów dzianych, których geometria ściśle odpowiadała możliwościom nowej technologii przestrzennych dzianin kolumnkowych (rys. 5.1 a-e). Ponadto opracowano także jeden model, którego geometria ujmowała możliwości technologiczne przestrzennych kolumnkowych dzianin przesywanych (rys. 5.1 f).



Rys. 5.1. Rysunki schematyczne modeli geometrycznych belek kompozytowych: a) belka "pusta", b) belka z przegrodami prostopadłymi równomiernie rozmieszczonymi, c) belka z przegrodami skośnymi, d) belka z przegrodami prostopadłymi o zmiennym rozstawieniu  $x$  i  $y$ , e) belka z przegrodami prostopadłymi z wydrążonym otworem, f) belka z przegrodami wzdłużnymi

W celu przeprowadzenia symulacji wytrzymałościowych poczyniono następujące założenia, ujmujące: budowę modelu geometrycznego belki kompozytowej, warianty konfiguracji trzpieni obciążających i podpór względem belki kompozytowej, parametry materiałowe modelu geometrycznego, warunki kontaktu pomiędzy trzpieniem obciążającym i kompozytem, oraz podpórami i kompozytem, rodzaj siatki podziału na elementy skończone, warunki brzegowe modelu oraz analizę uzyskanych wyników pomiarów.

Obliczenia przeprowadzono dla następujących parametrów wejściowych:

- trzy warianty geometryczne belki: belka „pusta”, belka z przegrodami prostokątnymi, belka z przegrodami skośnymi, w układach podparcia dwu-, trzy- i czteropunktowego;
- grubość warstw zewnętrznych i przegród warstwy wewnętrznej belki:
  - a) dla belki z przegrodami prostokątnymi w zakresie 2,5-5,0 mm;
  - b) dla belki z przegrodami skośnymi w zakresie od 2,5 do 4,5 mm;
- liczba przegród w warstwie wewnętrznej w zakresie 7-70 przegród (wypełnienie warstwy wewnętrznej od 5 do 50%);
- odległości  $x$  i  $y$  pomiędzy przegrodami warstwy wewnętrznej od  $x = 50,00$  mm,  $y = 50,00$  mm do  $x = 5,00$  mm,  $y = 83,75$  mm;
- wielkości otworu w przedgrodzie warstwy wewnętrznej w zakresie od  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  do  $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ;
- moduł Younga w przedziale od 1681,913 do 3313,353 MPa;
- siła obciążająca w zakresie od 3500 do 12000 N;
- liczba przegród wzdłużnych w belce w zakresie od 1 do 5 przegród.

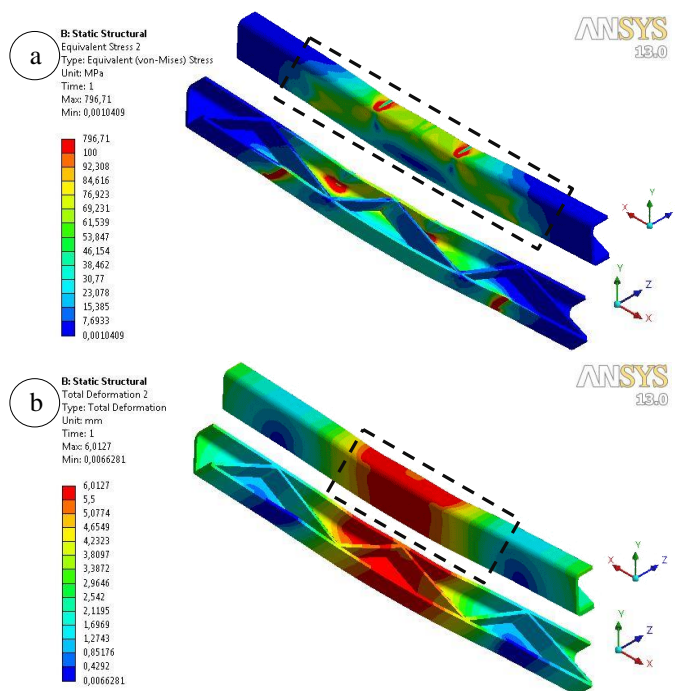
Analizę właściwości wytrzymałościowych przestrzennych kompozytów dzianych wykonano w oparciu o środowisko programowe ANSYS Workbench bazujące na metodzie elementów skończonych MES.

a) *Analiza wyników eksperymentu numerycznego przestrzennych belek kompozytowych w układzie zginania dwu-, trzy- i czteropunktowego*

Seria obliczeń, ujmująca zarówno zmianę geometrii belek kompozytowych w trzech jej konfiguracjach, to jest belkę „pustą”, belkę z przegrodami prostokątnymi i belkę z przegrodami skośnymi oraz trzy odmienne układy zginania: dwu-, trzy- i czteropunktowego, pozwoliła wysunąć następujące wnioski:

- optymalnym wariantem geometrycznym wśród wszystkich trzech układów zginania okazała się belka z przegrodami skośnymi (rys. 5.2), bowiem wykazywała ona najmniejsze deformacje i powstające w ich rezultacie najniższe wartości naprężeń zredukowanych w porównaniu do belek: „pustej” i z przegrodami prostokątnymi;
- występowanie w warstwie wewnętrznej przegród w znaczący sposób wpływa na zmniejszenie naprężeń zredukowanych;
- konfiguracja skośna przegród powoduje równomierny rozkład naprężeń w warstwach bocznych belek;
- w przypadku przegród skośnych następuje lepsze przenoszenie naprężeń generowanych w warstwach zewnętrznych;
- dla stałej wartości obciążenia największe naprężenia jak i odkształcenia powstają w belce przy zginaniu w układzie dwupunktowym.

Wartości tych parametrów sukcesywnie maleją dla układu zginania trzy-  
punktowego i czteropunktowego.



Rys. 5.2. Mapy rozkładu naprężeń i odkształceń w belce kompozytowej z przegrodami skośnymi, poddanej procesowi zginania w układzie podparcia czteropunktowego

b) *Seria obliczeń uwzględniająca belkę, w której wartościami zmiennymi były grubości zarówno ścianek zewnętrznych jak i przegród w warstwie wewnętrznej*

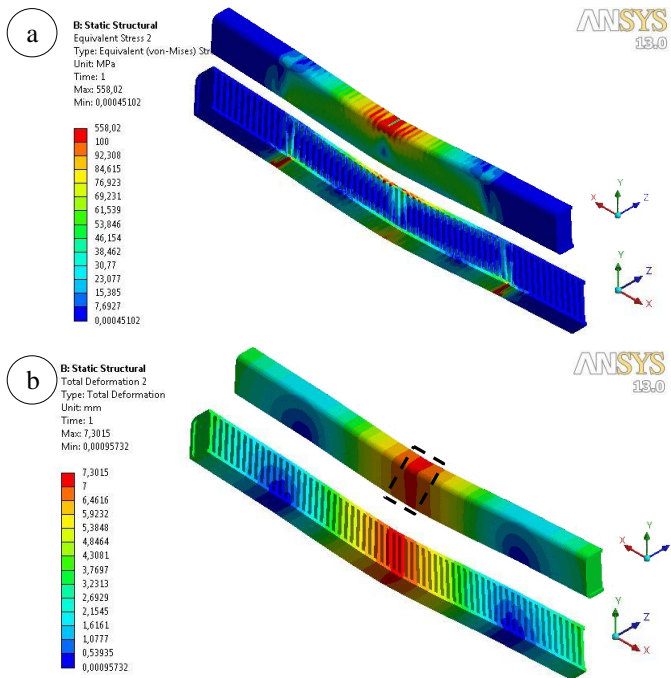
Na podstawie symulacji numerycznej dotyczącej wpływu grubości warstw zewnętrznych  $g_{wz}$  jak i grubości przegród  $g_{ww}$  w belkach z „pólkami” prostopadłymi i skośnymi stwierdzono, że:

- w obu przeprowadzonych eksperymentach numerycznych odnotowano znaczny wpływ zmiany grubości warstw zewnętrznych na uzyskane wyniki procesu zginania trzypunktowego. Wzrost niniejszej grubości w przypadku belek z przegrodami prostopadłymi spowodował obniżenie zarówno wartości naprężeń zredukowanych jak i odkształceń o 50%. W przypadku bryły kompozytowej z przegrodami skośnymi uzyskano spadek naprężeń zredukowanych o ponad 40% i zmniejszenie odkształceń o 35%. W obydwu wariantach obliczeniowych nastąpił niemalże dwukrotny wzrost masy belek;

- modyfikacje grubości przegród prostopadłych i skośnych nie spowodowały istotnych zmian w analizowanych parametrach, jakimi były naprężenia zredukowane i odkształcenie belek;
- zaobserwowano znaczący wpływ geometrii ustawienia przegród w warstwie wewnętrznej na parametry mechaniczne belki. Przykładowo dla wariantu, w którym elementy składowe belki posiadały jednakową grubość rzędu 2,5 mm w modelach z przegrodami skośnymi odnotowano niespełna o 20% niższe wartości naprężeń i o 24% mniejsze deformacje w stosunku do brył, których warstwę wewnętrzną stanowiły przegrody prostopadłe;
- zauważono, iż w belkach ze skośnym ułożeniem „półek” przenoszenie obciążeń przez przegrody pozwoliło obniżyć naprężenia w warstwach zewnętrznych belki.

c) *Seria obliczeń uwzględniająca belkę ze zróżnicowaną liczbą przegród w warstwie wewnętrznej*

Przeprowadzony eksperyment numeryczny wykazał, że liczba półek w istotny sposób wpływa na wartości naprężeń zredukowanych i odkształceń powstających w belce na skutek obciążania jej wymuszeniem siłowym (rys. 5.3).



Rys. 5.3. Mapy rozkładu naprężeń i odkształceń w belce kompozytowej z 63 przegrodami poprzecznymi

Zwiększenie wypełnienia warstwy wewnętrznej „pólkami” z 5% do 50% powodującego 55% zwiększenie masy kompozytu 3D wpłynęło na powstanie różnic w uzyskanych naprężeniach i odkształceniach. W trakcie prowadzonej analizy zaobserwowano, iż istotne znaczenie odgrywa usytuowanie „pólek” prostopadłych względem trzpienia obciążającego, bowiem, 40% wzrost wypełnienia warstwy wewnętrznej przegrodami w obydwu przypadkach dał znacząco odmienne rezultaty. Przy nieparzystej liczbie przegród, gdzie trzpień obciążający kontaktował się z belką na wysokości przegrody środkowej, odnotowano 14% spadek naprężenia i zmniejszenie ugięcia belki o 10%. Bardziej korzystny układ geometryczny powodujący obniżenie naprężenia zredukowanego aż o 55% i zmniejszenie ugięcia belki o 20% stanowi układ przegród prostopadłych, w którym siła wymuszająca ugięcie działała między dwiema środkowymi przegrodami.

d) *Seria obliczeń dotycząca zmiany odległości  $x$  i  $y$  pomiędzy półkami warstwy wewnętrznej*

Analiza wyników symulacji wykazała, że zmiana odległości  $x$  i  $y$  pomiędzy przegrodami prostopadłymi warstwy wewnętrznej wpływa w istotny sposób na parametry wytrzymałościowe belek, bowiem zmniejszanie wartości odległości  $x$  od 45 mm do 15 mm powodowało, iż kompozyt ulegał coraz mniejszemu ugięciu oraz były generowane naprężenia zredukowane o tendencji malejącej. Ponadto stwierdzono, iż zbyt duże zbliżenie do siebie par przegród prostopadłych wpływa negatywnie na wytrzymałość obciążanego modelu numerycznego. W związku z tym najbardziej optymalnym wariantem według przeprowadzonej analizy jest kompozyt, w którym pary przegród były oddalone od siebie o  $x = 15,00$  mm i  $y = 76,25$  mm.

e) *Seria obliczeniowa ujmująca modyfikację przegród warstwy wewnętrznej*

Przeprowadzona seria obliczeniowa ujmująca modyfikację przegród warstwy wewnętrznej symulacji numerycznej wykazała, iż wielkość otworu w przegrodach warstwy wewnętrznej wpływa na poziom powstałych w obciążanej belce wartości naprężeń zredukowanych i odkształceń. Redukcja wartości naprężeń w stosunku do belki „pustej” wynosiła powyżej 200 MPa. Ponadto analizowane bryły kompozytowe z kanałem w przegrodach wykazały najmniejszą podatność na deformację. Nie odnotowano istotnego wpływu wielkości wydrążonego w przegrodach kanału na parametry wytrzymałościowe kompozytów. W związku z tym, nasuwa się wniosek, iż najbardziej optymalną konstrukcją kompozytową z niniejszego wariantu obliczeniowego jest belka, w której wydrążony kanał posiada największy przekrój poprzeczny o wymiarach 25 mm x 25 mm oraz charakteryzuje się stosunkowo małą masą.

*f) Seria obliczeniowa uwzględniająca zmianę wartości Modułu Younga*

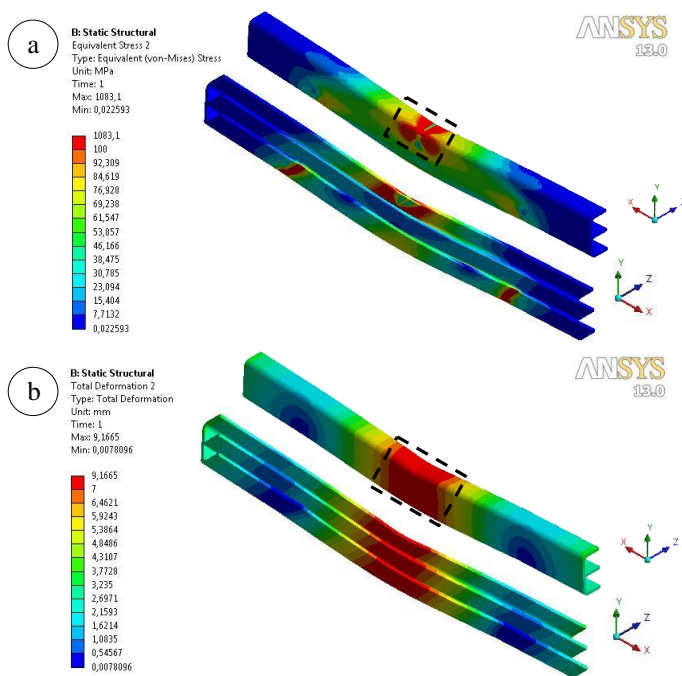
Analiza wyników eksperymentu numerycznego wykazała, że poprzez zmiany wartości modułu Younga w znaczący sposób można modelować zakres odkształceń belki. Modyfikacje wartości tego modułu poprzez zróżnicowanie struktury dzianiny wzmacniającej kompozyt wykazały również istotne oddziaływanie na masę belki, jak i oba współczynniki zarówno naprężenia zredukowanego jak i odkształcenia odniesionego do masy. Nie odnotowano natomiast istotnego wpływu zmian wartości modułu Younga na poziom naprężeń, gdyż zarejestrowane wartości tego parametru były ukształtowane niemalże na jednym poziomie.

*g) Seria obliczeń uwzględniająca zmienną wartość siły obciążającej*

Poprzez zwiększanie wartości siły obciążającej uzyskano proporcjonalny wzrost wartości naprężeń zredukowanych jak i wartości odkształceń występujących w rozpatrywanym obiekcie badań numerycznych. Niniejsze zjawisko potwierdza zasada znana z mechaniki wytrzymałości materiałów dla materiałów liniowo-sprężystych. Ponadto pola, w których wystąpiły duże wartości odkształceń odpowiadają obszarom, w których pojawił się wysoki poziom naprężeń zredukowanych.

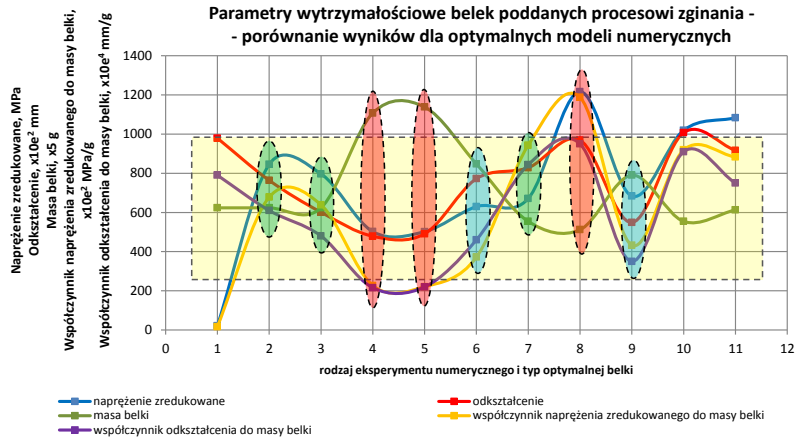
*h) Seria obliczeń dotycząca belki z przegrodami wzdłużnymi*

Wprowadzenie do struktury warstwy wewnętrznej przegród wzdłużnych w znacznym stopniu poprawiło właściwości wytrzymałościowe belek kompozytowych (rys. 5.4). Wzmocnienie struktury za pomocą jednej przegrody wzdłużnej przy 20% wzroście masy bryły spowodowało zmniejszenie naprężeń zredukowanych o 25,7% i spadek odkształceń o 11%. Dokonano porównania dwóch wariantów geometrycznych posiadających jednakową masę rzędu 170 g, to jest belki z 35 przegrodami prostopadłymi i z 3 przegrodami wzdłużnymi. Dla belki z przegrodami prostopadłymi uzyskano naprężenia na poziomie 629,83 MPa i odkształcenia wynoszące 7,72 mm, zaś dla kompozytu z przegrodami wzdłużnymi naprężenia zredukowane wynosiły 946,82 MPa, a odkształcenia były równe 8,03 mm. Z porównania obu wariantów o jednakowych masach wynika, iż lepszymi parametrami wytrzymałościowymi charakteryzowała się belka z 35 przegrodami prostopadłymi, bowiem posiadała ona o 33% niższe naprężenia i uległa ona o 4% mniejszym odkształceniom.



Rys. 5.4. Mapy rozkładu naprężeń i odkształceń w belce kompozytowej z jedną przegrodą wzdłużną

W celu podsumowania uzyskanych wyników badań z każdej serii pomiarowej wytypowano po jednej, optymalnej strukturze belki. Dokonana selekcja poszczególnych wariantów kompozytów została przeprowadzona w głównej mierze na podstawie uzyskanych wartości masy i naprężeń, jakie powstały w belkach po procesie zginania. Na rys. 5.5 przedstawiono wykres, na którym oznaczono uzyskane wartości badanych parametrów dla wytypowanych geometrii belek. Zakres oznaczony prostokątnym polem obrazuje obszar wartości optymalnych. Wartości, które znajdują się wewnątrz niniejszego obszaru pozwoliły określić najlepszą strukturę belkową.



Rys. 5.5. Wykres punktowy rozkładu wartości parametrów wytrzymałościowych belek poddanych procesowi zginania – porównanie wyników dla optymalnych modeli numerycznych: 1 – zginanie dwupunktowe – belka z przegrodami skośnymi; 2 – zginanie trzypunktowe – belka z przegrodami skośnymi; 3 – zginanie czteropunktowe – belka z przegrodami skośnymi; 4 – zmiana grubości warstwy zewnętrznej  $g_{wz}$  i przegród prostopadłych  $g_{ww}-g_{wz} = 5,00$  mm;  $g_{ww} = 2,50$  mm; 5 – zmiana grubości warstwy zewnętrznej  $g_{wz}$  i przegród skośnych  $g_{ww}-g_{wz} = 4,50$  mm;  $g_{ww} = 3,50$  mm; 6 – zmiana liczby przegród prostopadłych w warstwie wewnętrznej – 35 przegród prostopadłych; 7 – zmiana odległości  $x$  i  $y$  pomiędzy przegrodami prostopadłymi warstwy wewnętrznej –  $x = 15,00$  mm,  $y = 76,25$  mm; 8 – modyfikacja wielkości otworu w przegrodach prostopadłych – otwór o wymiarach 25 mm x 25 mm; 9 – zmiana wartości modułu Younga –  $E_3 = 3926,705$  MPa; 10 – zmiana wartości siły obciążającej – siła obciążająca 9000 N; 11 – zmiana liczby przegród wzdłużnych w warstwie wewnętrznej – jedna przegroda

**Podsumowując**, przeprowadzona analiza numeryczna przestrzennych belek kompozytowych wykonanych na bazie dzianiny z nitek szklanych i żywicy epoksydowej typu Epidian 5<sup>®</sup> wykazała, że najbardziej optymalną strukturą okazała się belka z przegrodami skośnymi poddana procesowi zginania czteropunktowego, w wyniku którego uzyskano następujące wartości poszczególnych parametrów wytrzymałościowych: naprężenie zredukowane: 796,71 MPa, odkształcenie belki: 6,013 mm, masa belki: 124,71 g, współczynnik naprężenia zredukowanego do masy belki: 6,39 MPa/g oraz współczynnik odkształcenia do masy belki: 0,048 mm/g.

Podkreślić należy, iż przeprowadzone symulacje właściwości wytrzymałościowych przestrzennych belek kompozytowych zostały przeprowadzone przy założeniu, iż są one zbudowane z materiałów izotropowych – analiza liniowa. W celu wykonania dokładniejszych obliczeń symulacyjnych należałoby wykonać eksperyment numeryczny w oparciu o analizę nieliniową.



## **6. ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH KOMPOZYTÓW PRZESTRZENNYCH W OPARCIU O TECHNIKĘ TERMOWIZYJNĄ**

Nową metodą, niestosowaną do tej pory w badaniach wytrzymałościowych we włókienniczych kompozytach o architekturze przestrzennej, jest technika termowizyjna. Metoda ta wykorzystuje promieniowanie termiczne emitowane z powierzchni badanego elementu poddawanego wymuszeniu kinematycznemu [46]. Główną zaletą tejże metody jest to, iż pomiar jest dokonywany na rzeczywistych obiektach o niezmienionej skali wielkości.

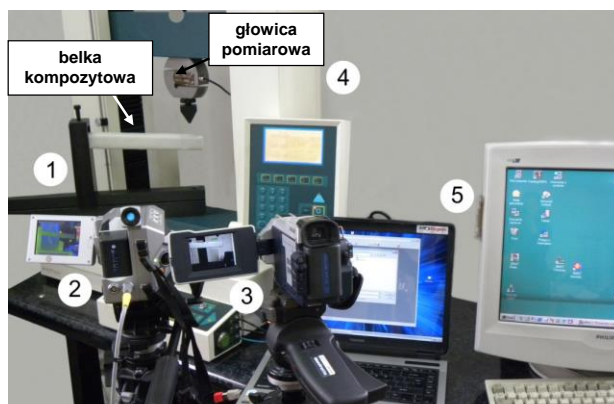
### **6.1. Charakterystyka obiektu badań**

Materiał badań stanowiły próbki przestrzennych belek kompozytowych [48, 49]. Belki były wykonane z kolumienkowej dzianiny typu DOS o splecie trykotu wzmocnionej wątkami zarówno w układzie pionowym jak i poziomym. Surowcem zastosowanym do wykonania dzianiny była przędza szklana, przy czym masa liniowa nitek wątków pionowych i poziomych wynosiła 3x68 tex. Dzianina do postaci kompozytów włóknistych została utwardzona w żywicy epoksydowej typu Epidian® 5 z zastosowaniem utwardzacza typu Z-1. Próbkę kształtowano w sposób ręczny na formie o przekroju poprzecznym prostopadłościanu o wymiarach 40 x 40 mm. Przygotowane belki kompozytowe zostały wysuszone, a następnie przycięto je na odpowiednie długości: do badań zginania na długość 350 mm i do badań ściskania na długość 200 mm. Na powierzchnię przygotowanych belek kompozytowych naniesiono siatkę z podziałką 10 mm × 10 mm w celu ułatwienia późniejszej analizy ich odkształceń.

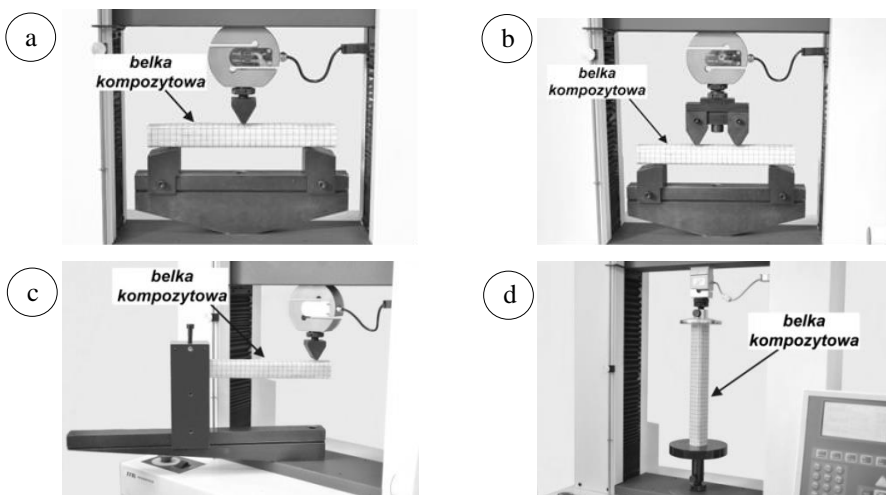
### **6.2. Stanowisko pomiarowe i metodyka badań termowizyjnych**

Do badań zostało zaprojektowane stanowisko pomiarowe (rys. 6.1).

W badaniach wytrzymałościowych na zginanie wykorzystano 4 różne układy uchwytów (rys. 6.2). Uchwyty zaprojektowano w ramach pracy doktorskiej w oparciu o polskie normy PN-EN ISO 14125 i PN-EN ISO 178. Trzy z wytworzonych uchwytów przeznaczone są do badania własności wytrzymałościowych przestrzennych belek kompozytowych przy zginaniu w trzy-, cztero- i dwupunktowych układach podparcia oraz uchwyt do ściskania (rys. 6.2).



Rys. 6.1. Stanowisko pomiarowe wytrzymałości kompozytów: maszyna wytrzymałościowa typu Hounsfield H50K-S z głowicą pomiarową o nacisku do 50 000 N (4); zestaw uchwyty do badań wytrzymałościowych (1); kamera termowizyjna typu VarioCAM® HiRes firmy JENOPTIK (2); kamera cyfrowa marki Sony typu DCR-TRV-16E (3); dwa stanowiska komputerowe (jedno służące do obsługi maszyny wytrzymałościowej, drugie do rejestracji obrazów z kamery termowizyjnej) (5)



Rys. 6.2. Uchwyty do badań wytrzymałości kompozytów: a) układ do zginania przy trzypunktowym podparciu, b) układ do zginania przy czteropunktowym podparciu, c) układ do zginania przy dwupunktowym podparciu, d) układ do ściskania przy dwupunktowym podparciu

Pomiary zginania były prowadzone z prędkością przesuwu głowicy 50 mm/min. Badanie metodą termowizji zostało zrealizowane przy współpracy Instytutu Elektroniki Politechniki Łódzkiej. Do analizy wyników pomiarów uzyskanych z kamery termowizyjnej został użyty autorski program Pana prof. B. Więcka pod nazwą ThermalScope, v 2.15.

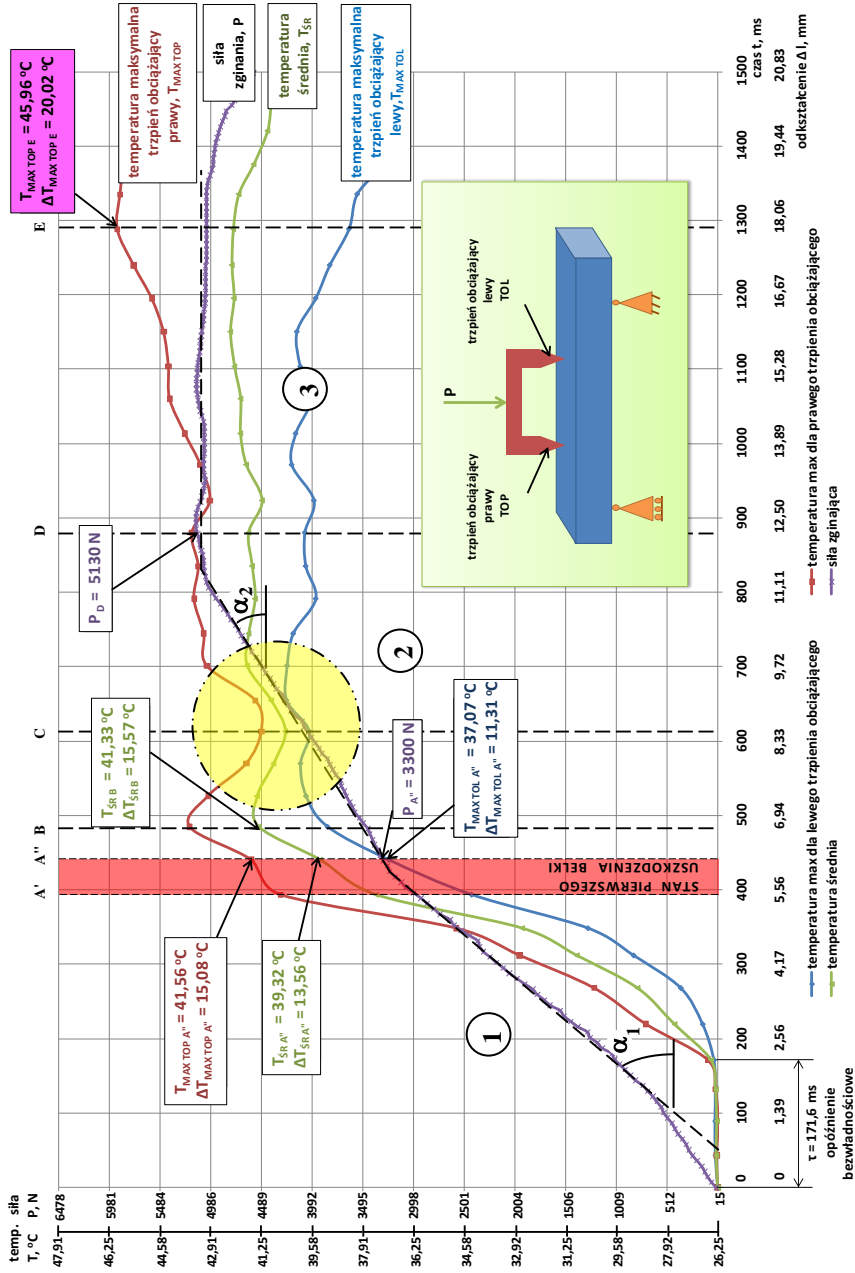
### 6.3. Wyniki i analiza badań

Badania wytrzymałościowe wykonano dla czterech różnych układów podparcia belki. W pomiarach prowadzonych za pomocą kamery termowizyjnej i cyfrowej obserwowano jedynie jeden z boków belki. Przedstawiona analiza jest analizą uproszczoną, nieuwzględniającą charakteru budowy belki. Dla pełniejszej analizy należałoby zidentyfikować rozkłady temperatury we wszystkich czterech ściankach kompozytu: dwóch pionowych i dwóch poziomych. Zarówno zdjęcia zginanej belki jak i termogramy zostały zarejestrowane z odpowiednią częstotliwością: kamerą cyfrową 25 kl/s i kamerą termowizyjną 1,15 kl/s.

#### *Zginanie kompozytu w układzie podparcia czteropunktowego*

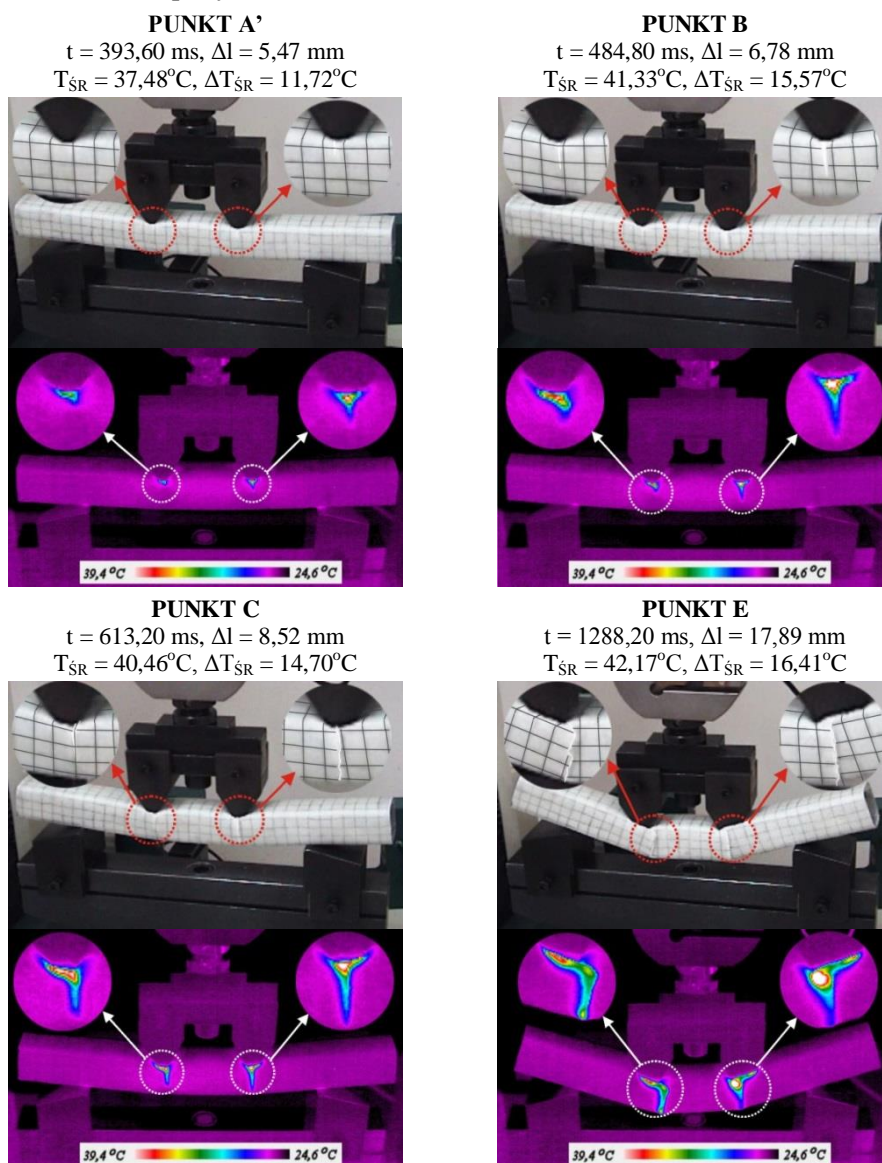
Na rysunku 6.3 został zobrazowany wykres współzależności między siłą wymuszającą ugięcie belki i temperaturą obszaru zginania w funkcji jej odkształcenia. Fioletowa krzywa obrazuje charakter zmian wartości siły zginającej w czasie, krzywe: czerwona i niebieska przedstawiają zmiany wartości temperatury maksymalnej odczytane odpowiednio dla prawego i lewego trzpienia obciążającego, natomiast zielona krzywa - zmiany wartości temperatury średniej dla obu trzpieni. Zaznaczony na wykresie czerwonym polem zakres pomiędzy punktami A' i A'' obrazuje stan pierwszych uszkodzeń belki w postaci mikropęknięć. Dalszy przyrost ugięcia powoduje sukcesywną deformację belki. Charakterystycznym zjawiskiem wyraźnego pęknięcia belki na całej wysokości jej ścianki jest spadek temperatury w zginanym kompozycie, co na wykresie zostało zaznaczone żółtym polem.

W przypadku zginania belki w układzie podparcia czteropunktowego stan pierwszych widocznych uszkodzeń kompozytu odnotowano po około 400÷450 ms trwania doświadczenia, w wyniku którego nastąpiło ugięcie belki rzędu 6mm. Zaobserwowane pęknięcia były wywołane siłą około 3 kN, w trakcie których nastąpił średni wzrost temperatury o 12°C w stosunku do temperatury wyjściowej belki. Ponadto zauważono, iż zarejestrowane maksymalne wartości temperatur dla lewego trzpienia obciążającego były średnio niższe o około 5°C w stosunku dla temperatur w obszarze prawego trzpienia. Maksymalna wartość zarejestrowanej temperatury w procesie zginania w układzie podparcia czteropunktowego wyniosła 45,95°C, co stanowi przyrost w stosunku do wyjściowej temperatury belki o 20,02°C, zaś maksymalna odnotowana wartość siły to 5130 N.



Rys. 6.3. Wykres współzależności siły wymuszającej ugięcie belki i temperatury obszaru zginania w funkcji odkształcenia w układzie czteropunktowego

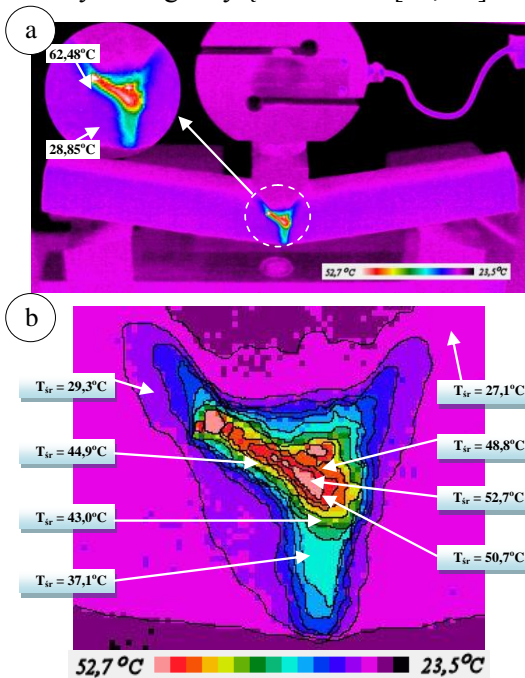
Cztery z wybranych punktów zginania przestrzennej cienkościennej belki kompozytowej zostały zamieszczone na rysunku 6.4 w postaci fotografii rzeczywistych deformacji i odpowiadających im zdjęć termowizyjnych. Dodatkowo na zdjęciach zobrazowano powiększone obszary odkształceń i uszkodzeń kompozytu.



Rys. 6.4. Zdjęcia cyfrowe wraz z termogramami dla charakterystycznych punktów (A', B, C, E) badania wytrzymałości belki kompozytowej w układzie czteropunktowego zginania

### Zginanie kompozytu w układzie podparcia trzypunktowego

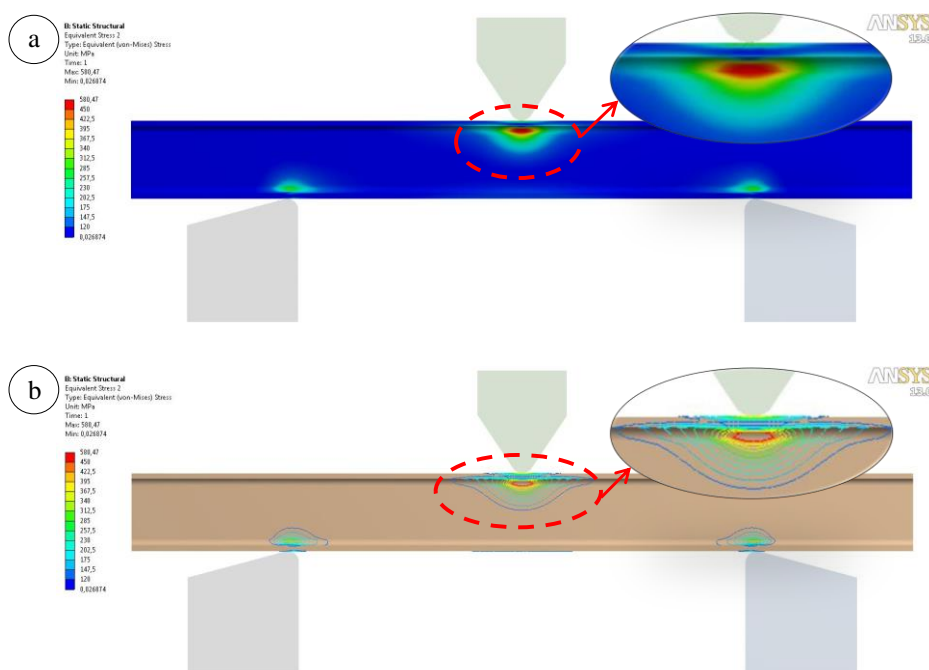
Na rysunku 6.5a zobrazowano przykładowy termogram w układzie trzypunktowego zginania cienkościennej belki kompozytowej. Na powiększeniu zaznaczono graniczne wartości temperatur w obszarze destrukcji belki. Na rysunku 6.5b przedstawiono termogram wykonany w oparciu o specjalny dobór skali, na którym pola temperaturowe tworzą linie zwane izotermami. Niniejszy termogram wykonano dla obszaru deformacji prezentowanego na rysunku 6.5a. Uzyskane izotermy odpowiadają znanym z literatury izochromom naprężeń głównych będących miejscami geometrycznymi punktów o stałej wartości maksymalnego wyężenia belki [50, 51].



Rys. 6.5. Zginanie kompozytu w układzie trójpunktowego podparcia: a) przykładowy termogram, b) termogram w skali „izoklinowej”

W wyniku przeprowadzonego badania eksperymentalnego pierwsza widoczna deformacja belki zginanej w układzie podparcia trzypunktowego nastąpiła po upływie 321,00 ms. Po tym czasie nastąpiło odkształcenie się kompozytu o 4,46 mm na skutek obciążenia jej siłą 2368 N. Zarejestrowana w tym obszarze wartość temperatury maksymalnej była na poziomie 40,48°C, co stanowiło przyrost temperatury w stosunku do temperatury wyjściowej o 14,72°C. Maksymalna wartość zarejestrowanej temperatury w procesie zginania w układzie podparcia czteropunktowego wyniosła 62,48°C, co stanowi przyrost w stosunku do wyjściowej temperatury belki o 36,72°C, zaś maksymalna wartość siły to 3448 N.

W ramach prowadzonych analiz w układzie trzypunktowego zginania belki kompozytowej w środowisku komputerowym programu ANSYS zamodelowano układ odpowiadający rzeczywistym warunkom obciążanej belki kompozytowej w układzie trzypunktowego podparcia. Symulację wykonano dla: wartości modułu Younga na poziomie  $E_4 = 3251$  MPa, liczby Piossona  $\nu = 0,28$  oraz siły obciążającej o wartości 9 kN. Uzyskany obszar występowania naprężeń odpowiada polom temperaturowym na termogramach (rys. 6.6).



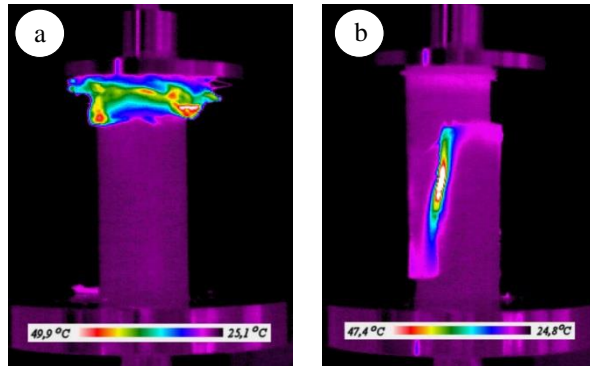
Rys. 6.6. Mapy rozkładu naprężeń w belce kompozytowej poddanej procesowi zginania w układzie trzypunktowego podparcia: a) w skali barwnej, b) w skali izochromowej

Przeprowadzona symulacja numeryczna potwierdziła zatem, iż za pomocą techniki termowizyjnej w sposób bezkontaktowy można lokalizować obszary występowania największych naprężeń w elementach konstrukcyjnych poddawanych procesowi zginania.

### ***Badania kompozytu w układzie ściskania***

Procesowi dwupunktowego pionowego ściskania poddano belki o długości 200 mm. Zaskakującym efektem prowadzonego procesu niszczenia kompozytów była ich odmienna reakcja na siłę ściskającą. W pierwszym przypadku (rys. 6.7a) niszczenie następowało w górnej części belki sukcesywnie w miarę przykładanego wymuszenia. W przypadku belki zaprezentowanej na rys. 6.7b destrukcja miała zupełnie odmienny charakter, a mianowicie następowało pewnego rodzaju ścinanie warstw bocznych badanego elementu. Nadmienić jednak należy, iż zaobserwowany maksymalny wzrost temperatury dla obu prób oscylował w pobliżu takich samych wartości rzędu  $57,64 \div 61,66^\circ\text{C}$ , a zatem zakres przyrostu wydzielonego ciepła w stosunku do wartości wyjściowej temperatury badanej belki zawierał się w granicach  $\Delta T = 30,99 \div 35,28^\circ\text{C}$ .





Rys. 6.7. Przykładowe termogramy ściskania cienkościennej belki kompozytowej z odmiennym efektem jej destrukcji

Przedstawione badania potwierdzają tezę, iż poprzez analizę obszarów o zróżnicowanych przyrostach temperatury w oparciu o technikę termowizyjną można określić jakościowo, możliwe, że również ilościowo, rozkłady naprężeń w badaniach wytrzymałościowych kompozytów.

Potwierdzeniem założonej tezy są nie tylko prezentowane w niniejszej pracy badania empiryczne, ale także badania prowadzone w ośrodkach badawczych w kraju i za granicą, zajmujące się analizą powstawania omawianego zjawiska [52÷53].

## 7. PODSUMOWANIE

Celem niniejszej pracy było *opracowanie nowej technologii i budowy innowacyjnej grupy kolumnkowych dzianin przestrzennych, które znajdują zastosowanie jako wzmocnienia kompozytów dzianych wraz z analizą właściwości wytrzymałościowych kompozytów przestrzennych przeprowadzoną w oparciu o badania symulacyjne w środowisku MES oraz badania eksperymentalne z zastosowaniem techniki termowizyjnej.*

Podsumowanie ujmuje opis istotnych zagadnień, w tym nowatorskich i oryginalnych rozwiązań w zakresie prowadzonych badań naukowych.

1. Obecny stan wiedzy na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury krajowych i zagranicznych czasopism, patentów jak i monografii naukowych wskazuje, iż powszechnie znane są dzianiny płaskie o splotach wieloigielnicowych gładkich, barwnych, ażurowych i wątkowych oraz przestrzenne dzianiny dystansowe o znacznej grubości, sięgającej nawet 70 mm.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego nie stwierdzono, aby wśród technik dziewiarskich istniały technologie wywarzania przestrzennych dzianin kolumnkowych o zróżnicowanej architekturze



- przestrzennej, w formie regularnych, jak i nieregularnych brył geometrycznych: graniastosłupów, walców i innych bardziej skomplikowanych struktur przestrzennych, które przyjmują postać wyrobów gotowych w postaci wzmocnień w materiałach kompozytowych.
2. Sformułowano istotne cechy budowy nowej generacji dzianin przestrzennych uwzględniających struktury o więcej niż dwóch warstwach zewnętrznych i przynajmniej jednej warstwie wewnętrznej. Przestrzenne struktury dziane swoją formą odpowiadają graniastosłupom o podstawach w kształcie prostych bądź złożonych figur geometrycznych. W grupie przestrzennych brył dzianych można wymienić struktury o budowie zwartej, reliefowej lub ażurowej w odniesieniu zarówno do warstw zewnętrznych jak i warstwy wewnętrznej wyrobu. Architektura przestrzenna nowych dzianin 3D ujmuje także struktury w formie łuków na bazie okręgu, elipsy, hiperboli i innych.
  3. Opracowano nowe struktury przestrzennych przesywanych dzianin kolumienkowych o strukturach geometrycznych zbliżonych do powszechnie stosowanych elementów konstrukcyjnych. Cechą charakterystyczną przestrzennych przesywanych brył jest możliwość wprowadzania wzdłuż struktury warstwy wewnętrznej prostych odcinków materiałów tekstylnych lub nietekstylnych. Celem wprowadzanych wzdłużnych odcinków nitek jest zwiększenie wytrzymałości elementów kompozytowych na rozciąganie i ściskanie. Ponadto zaproponowano koncepcję budowy wielogrzebieniowych osnowowych dziewiarskich maszyn przesywających przeznaczonych do wywarzania przestrzennych przesywanych dzianin kolumienkowych.
  4. Sformułowane założenia do koncepcji budowy nowych wielogrzebieniowych maszyn osnowowych ujmują dwa typy osnowarek o parzystej i nieparzystej liczbie grzebieni. W pracy określono rodzaje elementów oczkotwórczych występujących w niniejszych maszynach oraz zdefiniowano charakter ich ruchu. Sprecyzowano także sposób podawania nitek oraz zaproponowano rozwiązanie nowego urządzenia odbierającego.
  5. Zbudowano model użytkowy czterogrzebieniowej maszyny osnowowej bazujący na opracowanej koncepcji maszyny wielogrzebieniowej. Osnowarka zawiera w swojej budowie rzeczywiste elementy oczkotwórcze maszyny osnowowej o 12 numerze uiglenia. Wszystkie elementy, tj. grzebień igłowy, grzebień igielnicowy oraz grzebień płaszczkowy są sterowane manualnie, podawanie nitek odbywa się w sposób bierny, zaś odbiór dzianiny następuje grawitacyjnie. Celem sprawdzenia poprawności postawionych założeń na zbudowanym modelu funkcjonalnym wykonano pierwsze struktury przestrzennych dzianin kolumienkowych z nitek poliestrowych i szklanych.
  6. Opracowany model geometryczno-strukturalny dotyczy całościowego ujęcia przestrzennej bryły dzianiny kolumienkowej oraz jej elementów składowych. Model zobrazowano dla wybranej struktury dzianej w formie prostopadłościanu o podstawie kwadratowej. Niniejszy model umożliwił kształtowanie parametrów geometrii zarówno poszczególnych warstw

zewnątrznych jak i warstwy wewnętrznej. W modelowaniu architektury przestrzennej dzianiny, w tym jej warstw zewnętrznych i warstw wewnętrznych, wykorzystano unikatowy, jedyny w Polsce program komputerowy ProCad warpknit 5.

7. Opracowany autorski, oryginalny program projektowana strukturalno-technologicznego dzianin i kompozytów obejmuje cztery bloki tematyczne ujmujące: parametry nitek, podstawowe parametry dzianin, parametry strukturalne i fizyczne dzianin oraz parametry kompozytów dzianych. Sformułowanych zostało niespełna 450 zależności obliczeniowych określających parametry zarówno poszczególnych elementów składowych warstw zewnętrznych i warstwy wewnętrznej, jak i całej przestrzennej bryły dzianej. Niniejsze zależności posłużyły do zbudowania komputerowego programu symulacji właściwości zarówno struktur dzianych jak i kompozytów.
8. Wykonano badania symulacyjne właściwości belki przestrzennej z przegrodami prostopadłymi. Analizę przeprowadzono dla sumarycznej liczby 91 wariantów. W symulacji uwzględniono wyznaczenie parametrów warstw zewnętrznych na bazie dzianin lewo-prawych oraz warstwy wewnętrznej w oparciu o dzianiny dystansowe. Ponadto zostały wyznaczone parametry ujmujące bezpośrednio całą strukturę dzianiny przestrzennej. W prowadzonej symulacji jako zmienne wejściowe potraktowano: ścisłość rządkową i kolumnkową, masę liniową nitek, rodzaj tworzywa nitek, wielkość pola przekroju poprzecznego bryły oraz procentowy udział żywicy spienionej. W uogólnionym spojrzeniu na analizę badań symulacyjnych właściwości dzianin i kompozytów należy podkreślić, iż:
  - Analizowane tekstylia przestrzenne charakteryzują się dużym stopniem porowatości struktury (współczynnik porowatości od 0,88 do 0,97), co stwarza szeroki obszar działań dla procesów optymalizacyjnych dotyczących udziału masowego żywicy w budowie lekkich kompozytów przestrzennych.
  - Występują znaczące różnice w programowanej masie dzianiny w zakresie od 96 g do 576 g (sześciokrotne różnice masy). Parametrami, które mają istotny wpływ na zmiany masy dzianiny są: ścisłość rządkowa i kolumnkowa oraz masa liniowa nitek.
  - Występują duże różnice w masie dla trzech wariantów wypełnienia kompozytów, które średnio wynoszą: dla przypadku maksymalnego udziału żywicy 2998 g, dla żywicy spienionej 868 g i dla żywicy w postaci otoczki 1032 g. Można zatem wnioskować, iż redukcja udziału masy żywicy w całkowitej objętości kompozytu ma kluczowe znaczenie przy kształtowaniu masy kompozytu. Zastosowanie żywicy spienionej spowodowało ponad czterokrotne obniżenie całkowitej masy wyrobu kompozytowego, zaś powleczenie otoczką z żywicy nitek tworzących wzmocnienie bryły dzianej skutkuje zmniejszeniem masy kompozytu aż o 6,2 razy.

9. Przeprowadzono badania symulacyjne wytrzymałości kompozytów przestrzennych w środowisku programu ANSYS. Przyjęty model obliczeniowy był modelem otwartym uwzględniającym rzeczywiste wartości pomierzonego modułu Younga na bazie zaprojektowanych struktur dzianin. Obliczenia prowadzono dla procesu zginania w trzech układach podparcia oraz dla różnych zmiennych wejściowych ujmujących zarówno geometrię belki, parametry mechaniczne i typ obciążenia. Łącznie eksperyment numeryczny przeprowadzono dla 111 wariantów obliczeniowych. Optymalną strukturą jest belka kompozytowa z przegrodami skośnymi poddana procesowi zginania w układzie podparcia czteropunktowego, w wyniku którego uzyskano następujące wartości poszczególnych parametrów wytrzymałościowych: naprężenie zredukowane: 796,71 MPa, odkształcenie belki: 6,013 mm, masa belki: 124,71 g, współczynnik naprężenia zredukowanego do masy belki: 6,39 MPa/g oraz współczynnik odkształcenia do masy belki: 0,048 mm/g. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż optymalizację właściwości wytrzymałościowych kompozytu przeprowadzono w aspekcie budowy i parametrów strukturalnych dzianiny 3D wzmacniającej kompozyt.
10. Przeprowadzono badania empiryczne procesu zginania i ściskania przestrzennych kompozytów dzianych z wykorzystaniem techniki termowizyjnej, w trakcie których prowadzono rejestrację wartości temperatury na powierzchni obciążanych kompozytów. Przeprowadzono analizę korelacji pomiędzy zmianami wymuszającej siły obciążającej a zarejestrowanymi wartościami temperatury. W wyniku badań wytrzymałościowych ujmujących wykorzystanie techniki termowizyjnej zauważono, że na etapie wystąpienia pierwszych mikropęknięć i pęknięć struktury kompozytu zarejestrowano w obszarze destrukcji średni przyrost temperatury dla wszystkich badanych belek, który wynosi 10,25°C. Z punktu rozpatrywania całego cyklu obciążania temperatura średnia przyrosła o ponad 30,00°C w odniesieniu do wartości temperatury wyjściowej. Porównano rozkład izoterm zginanych belek kompozytowych z izochromami naprężeń głównych uzyskanych w badaniach symulacyjnych wykonanych w oparciu o metodykę elementów skończonych. Uzyskany efekt korelacji stanowi przesłankę do jakościowej analizy rozkładu pomierzonych naprężeń w zginanych elementach kompozytowych w oparciu o analizę map termicznych rozpatrywanych obiektów.
11. Przedstawiona architektura przestrzennych wyrobów dzianych i przesywanych podlega łącznie trzem zgłoszeniom patentowym: P-386074, P-386075 i P-402319, zaś maszyny do ich wytwarzania ujmuje patent udzielony: P-386073. Ponadto innowacyjne dziane struktury przestrzenne wraz z ich technologią zostały nagrodzone srebrnym medalem na Światowej Wystawie Innowacji, Badań Naukowych i Nowoczesnej Techniki Brussels Innova, „Eureka Contest 2010” oraz wyróżnione

dypłomem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Opracowana technologia jak i prowadzone badania zostały zaprezentowane na Międzynarodowej Konferencji Autex, na Międzynarodowym Kongresie Dziewiarskim oraz na 5 cyklicznych konferencjach wydziałowych. Rezultaty prowadzonych badań stanowiły także materiał 6 publikacji, w tym 4 znajdujących się na liście filadelfijskiej.

### Literatura

- [1] **Grębowski J.:** *Dzianiny techniczne otwierają nowe rynki*, Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra, Nr 1, 2004, ss. 24-27.
- [2] **Grębowski J.:** *Dziewiarska technika osnowowa do wytwarzania dzianin technicznych i ich obszar zastosowania*, Technik Włókienniczy, Nr 8, 1991, ss. 151-153.
- [3] **Grębowski J.:** *Nowoczesne osnowarki i wytwarzane na nich dzianiny techniczne. Cz. II*, Przegląd Włókienniczy, Nr 3, 2003, ss. 23-26.
- [4] **Grębowski J.:** *Nowoczesne osnowarki i wytwarzane na nich dzianiny techniczne. Cz. I*, Przegląd Włókienniczy, Nr 2, 2003, ss. 22-26.
- [5] **Linke M., Sarsour J., Stegmaier T., Planck H.:** *Textilien für den Umweltschutz – Beispiele aus der Forschung*, Melliand Textilberichte, No. 6, 2010, ss. 250-252.
- [6] *Cetex Chemnitzer Textilmaschinenentwicklung gmbH*, Melliand Textilberichte No. 9, 2006, s. 667.
- [7] **Legner M.:** *CMS-Flachstricktechnologie für technische Anwendungen*, Melliand Textilberichte, No. 9, 2006, ss. 635-636.
- [8] *Textiles for environmental protection-current examples from research*, Technical Textiles, No. 2, 2011.
- [9] *Pressless GmbH: Erfolgreich im Segment 3D-Textilien*, Melliand Textilberichte, No. 5, 2007, ss. 320-321.
- [10] *Neue Software für dreidimensionale Legungsdarstellung und – simulation*, Melliand Textilberichte, No. 11-12, 2008, ss. 456-457.
- [11] **Illing-Günther H., Helbig R., Arnold R., Erth H., Schiebel P., Puroil H., Herrmann A.:** *Textile preforms with a high level of pre-fabrication for fiber reinforced composites*, Melliand English, No. 10, 2008, ss. 113-114.
- [12] **Rumpf S.:** *Textile Peltier element out of modified plasma coated structures in spacer fabrics*, Melliand English, No. 9, 2008, ss. 96-97.
- [13] **Helbig F.:** *New dimensions for functional, regular 3D knitting*, Melliand English No. 10, 2006, ss. 153-155.
- [14] **Mayer K.:** *Maschinen für die nächste Generation*, Technische Textilien, No. 46, 2003, s. 263.
- [15] **Helbig F.:** *Geometric elements of regular 3D knitting*, Melliand English No. 3, 2007, pp. 25-26.
- [16] **Helbig F.:** *New dimensions for functional, regular 3D knitting*, Melliand English No. 10, 2006, p. 153.
- [17] **Comez L.:** *3D fibrin textiles for the biomedical sector*, Technical Textiles, No. 1, 2011.

- 
- [18] **Cyniak D., Czekalski J., Jackowski T., Kowalski J., Maj R.:** *Przędze mieszan-kowe trudnopalne przeznaczone na techniczne wyroby uszczelniające*, Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra, Nr 5, 2007, ss. 46-50.
- [19] **Chylewska B., Cyniak D., Czekalski J., Przybył K.:** *Możliwości wytwarzania przędz z włókien aramidowych*, Technologie, ss. 10-13.
- [20] **Ankudowicz W., Dopierała H., Słewa J.:** *Wpływ procesu pneumatycznego teksturo-wania na właściwości teksturowanych przędz szklanych*, Przegląd Włókienniczy, 1994, ss. 11-14.
- [21] **Czekalska E., Fortuniak K.:** *Nowe możliwości zastosowania włókien węglowych*, Techniczne wyroby włókiennicze, Nr 1, 1999, ss. 16-18.
- [22] **Wojciechowska E., Panek C.:** *Kevlar® – preferowany wariant w systemie ochrony osobistej*, Techniczne wyroby włókiennicze, Nr 2, 1999, ss. 41-42.
- [23] **Adamkiewicz P., Cynika D.:** *Włókna szklane i wyroby z nich wywarzane w zastosowaniu włókienniczym. Cz. II*, Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra, Nr 11, 2005, ss. 29-31.
- [24] **Adamkiewicz P., Cynika D.:** *Włókna szklane i wyroby z nich wywarzane w zastosowaniu włókienniczym. Cz. I*, Przegląd – Włókno, Odzież, Skóra, Nr 10, 2005, ss. 30-31.
- [25] **Redlich G., Czekalska E., Fortuniak K.:** *Zastosowanie przędz aramidowych do taśm przenośnikowych*, Przegląd Włókienniczy, 1993, ss. 81-82.
- [26] *Can carbon really replace steel and natural fibre replace glass*, Technical Textiles International, 2011.
- [27] *JEC Innovation Awards Program 2011*, Technical Textiles, No. 2, 2011.
- [28] *JEC Composites spreads its wings to cover the whole world*, Technical Textiles International, 2011.
- [29] *Increasing opportunities for technical textiles in composites*, Technical Textiles International, 2008, June, pp. 27-33.
- [30] **Mikołajczyk Z., Piekłak K., Golczyk A., Wiater Z.:** *Dziany wyrób przestrzenny*, zgłoszenie patentowe z dnia 12.09.2008 r., P – 386074.
- [31] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *New Generation of Structures in Warp-Knitted Distance Fabrics*, Międzynarodowa Konferencja AUTEX 2009, 26-28 maja 2009 r., CESME – Turcja.
- [32] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *Original Concept of a New Multicomb Warp-Knitting Machine for Manufacturing Spatial Knitted Fabrics*, Fibres & Textiles In Eastern Europe, Vol. 17, No. 3(74) 2009, pp. 76-80.
- [33] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *New Technology of Warp-Knitted Distance Fabrics*, XII Konferencja Naukowa Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Łódź, 2009, s. 4.
- [34] **Mikołajczyk Z., Piekłak K., Golczyk A., Wiater Z.:** *Dziany kolumienkowy wyrób przestrzenny*, zgłoszenie patentowe z dnia 12.09.2008 r., P – 386075.
- [35] **Mikołajczyk Z., Piekłak K., Golczyk A., Wiater Z.:** *Osnowarka do wytwarzania dzianin kolumienkowych przestrzennych*, patent z dnia 12.09.2008 r., P – 386073.
- [36] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *Multi-Comb Warp-Knitting Machine*, XIII Konferencja Naukowa Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Łódź, 2010, s. 4.

- [37] **Mikołajczyk Z., Piekłak K.:** *Przeszywana dzianina kolumnienkowa*, zgłoszenie patentowe z dnia 31.12.2012 r., P – 402319.
- [38] **Mikołajczyk Z., Piekłak K.:** *Innovative Structures and Technology of Spatial Warp-Knitted Fabrics*, 45 Międzynarodowy Kongres Dziewiarzy IFKT, 27-29 maja 2010 r., Ljubljana, Słowenia.
- [39] **Zagrajek T., Krzesiński G., Marek P.:** *Metoda elementów skończonych w mechanice konstrukcji – ćwiczenia z zastosowaniem systemu ANSYS*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006, s. 181.
- [40] **Rakowski G.:** *Metoda elementów skończonych – wybrane problemy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006, s. 154.
- [41] **Grądzki R.:** *Wprowadzenie do metody elementów skończonych*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002, s. 126.
- [42] **Rakowski G., Kacprzyk Z.:** *Metoda elementów skończonych w mechanice konstrukcji*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005, s. 452.
- [43] PN-EN ISO 13934-1. *Tekstyliia. Właściwości płaskich wyrobów przy rozciąganiu. Część 1: Wyznaczanie maksymalnej siły i wydłużenia względnego przy maksymalnej sile metodą paska.*
- [44] PN-EN ISO 527-1. *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Zasady ogólne.*
- [45] PN-EN ISO 527-4. *Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Warunki badań kompozytów tworzywowych izotropowych i ortotropowych wzmocnionych włóknami.*
- [46] PN-EN ISO 527-5. *Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Warunki badań kompozytów tworzywowych wzmocnionych włóknami jednokierunkowo.*
- [47] **Więcek B., De Mey G.:** *Termowizja w podczerwieni – podstawy i zastosowania*, PAK, Warszawa 2011, s. 372.
- [48] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *Strength Tests of 3D Warp-Knitted Composites with the Use of the Thermovision Technique*, *Fibres & Textiles In Eastern Europe*, Vol. 19, No. 5(88) 2011, pp. 100-105.
- [49] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *Analysis of the Stresses Distribution in the Spatial Knitted Composites Using the Thermovision Technique*, XIV Konferencja Naukowa Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów, Łódź, 2011, s. 6.
- [50] **Kopkowicz M.:** *Metody doświadczalne badań konstrukcji*, OWPRz, Rzeszów 2003, s. 152.
- [51] **Banasiak M.:** *Ćwiczenia laboratoryjne z wytrzymałości materiałów*, PWN, Warszawa 2000, s. 224.
- [52] **Piekłak K., Mikołajczyk Z.:** *New Generation of Structures in Warp-Knitted Distance Fabrics*, Międzynarodowa konferencja AUTEX 2009, 26-28 maja 2009 r., CESME – Turcja
- [53] **Brémond P.:** *New developments in Thermo Elastic Stress Analysis by Infrared Thermography*, IV Conferencia Panamericana de END, Buenos Aires – Octubre 2007, p. 11.

## **AN INNOVATIVE TECHNOLOGY OF THE SPATIAL WARP-KNITTED FABRICS – STRUCTURE AND PROPERTIES**

### **Summary**

In the beginning of the doctoral thesis was presented general trends in the development of technical textiles that contains both knitted fabrics, woven fabrics and plaited fabrics. The prepared analysis mainly based on the spatial textiles, that are mostly used in the composite systems.

The paper contains four main sections. The first one includes the building and the technology of spatial warp-knitted fabrics and 3D stitch combined fabrics. These fabrics create solids that in cross-section have basic plane figures with an even number of sides, like squares, hexagons, or with an odd number of sides like triangles, pentagons. The cross-sections of the knitted fabrics may also have more sophisticated shapes such as T-bars, double-T bars, channel bars and others, whose form is similar to the commonly used structural beams. The spatial knitted fabrics can be produced from different types of threads. The chapter also describes the concept of building of the multi-needlebar machine with an even and odd number of needle bars. The basic mechanisms and machine components were characterized. The loop forming process for the three- and four-needlebar machines were determined. The prototype of the four-needlebar machines were designed and constructed. All mechanisms of the machines are operated manually. The first solid of the knitted structure with the square cross-section were manufactured on this machine. The new generation of the spatial warp-knitted fabrics and 3D stitch combined fabrics will be applied in the reinforcement of light and high-strength composites.

The next chapter presents a geometric – structural model of the spatial warp-knitted fabrics based on the basic structure of the fabric in the form of a rectangular prism. The model of the 3D fabric is the sum of the parameters of the componential models: a model of the external layers and a model of the internal layers. An algorithm of the structural and technological design was developed. The algorithm contains the structure of the knitted fabric and based on its composite structure. The algorithm is built from four sections: the threads parameters, the basic parameters of the knitted fabrics, the structural and physical parameters of knitted fabrics and the parameters of the „knitted composites”. Nearly 450 mathematical relationships that describe the parameters of the fabric and the composite were formulated. These mathematical relationships were used to create a worksheet to simulate the geometric – structural parameters.

The next chapter includes computer modeling of the mechanical properties of the „spatial knitted composites”. The simulations were performed in the ANSYS environment, based on the finite element method. The object of the research was a composite beam in the form of a thin-walled prism.

The computational model was an "open model" based on the real values of the Young's modulus, that were measured on a testing machine, assuming that the model has anisotropic properties. The simulations were carried out in the three different systems of support, which means in the two-, three- and four-point support system. In the calculations were changed: the internal layer geometry of the beam, the thickness of the external and the internal layers, the number and the distance between the perpendicular barriers, the construction of the barrier, the measured value of the Young's modulus and the value of the loading force. The total sum of the computational variants was 111.

The last chapter includes an analysis of the strength properties of the spatial composites based on the infrared technique. The experimental research was carried out by three-, or four-point bending process and compression process of the composite beams. The composite beams were made from the fabrics from the glass fibers strengthened by an epoxy resin. The experiment was carried out on the measuring position equipped with two cameras: an infrared camera used for the registration of the thermal images and a digital camera. The recorded results of force and temperature on the surface of the composite were used to analyze changes of the exciting force and the temperature as a function of time.

The building and the technology of the spatial warp-knitted fabrics and 3D stitch combined fabrics were awarded with a silver medal at the World Exhibition „Eureka Contest 2010”. They are also the object of one patent and three patent applications, six publications and a few oral presentations.



**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 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ).*

*Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego zastosowane związki aktywne zmieniały swoją barwę. Na podstawie zależności zmiany intensywności barwy w funkcji zaabsorbowanej energii promieniowania (UVA, UVB, UVC,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ), 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  $10 \text{ g/dm}^3$  TTC lub  $10 \text{ g/dm}^3$  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  $10 \text{ g/dm}^3$  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  $10 \text{ g/dm}^3$  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.

## 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 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ).

Pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego zastosowane związki aktywne zmieniały swoją barwę. Na podstawie zależności zmiany intensywności barwy w funkcji zaabsorbowanej energii promieniowania (UVA, UVB, UVC,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ), 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 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  $10 \text{ g/dm}^3$  TTC lub  $10 \text{ g/dm}^3$  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  $10 \text{ g/dm}^3$  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  $10 \text{ g/dm}^3$  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 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ), 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.

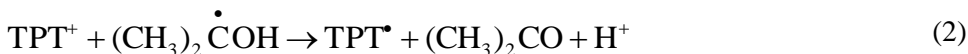
Techniki radiologiczne wciąż się rozwijają, wkraczając w wiele specjalności medycznych i przemysłowych. Tematyka dozymetrów do pomiarów promieniowania jonizującego i ultrafioletowego jest dobrze opisana w literaturze i łączy w sobie takie dziedziny nauki, jak: chemia, chemia polimerów, chemia i fizyka 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 trifenylo-tetrazoliny, *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 zmiataacza rodników  $\cdot\text{OH}$ , np. alkoholu tert-butyloвого (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. trifenylo-tetrazolinowego [2].

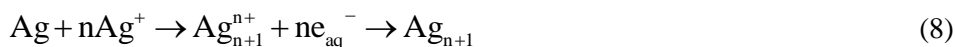


Obecność rodników  $\cdot\text{OH}$  w roztworze nie ma związku z tworzeniem się formazanów, a co za tym idzie ze zmianą barwy na skutek oddziaływania promieniowania wysokoenergetycznego. Hipoteza ta zakłada, iż rodnik hydroksylowy wykazuje większe powinowactwo w stosunku do pierścienia benzenowego przy węglu pierścienia tetrazoliny. W odtlenionych roztworach NBT (kwaśnych i alkalicznych) zawierających tBuOH tworzą się jony  $\text{NBT}^+$ . 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].

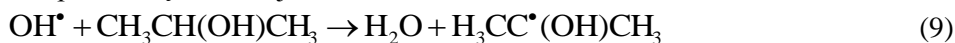
W przypadku natlenionych roztworów z niskim stężeniem tetrazoliny, powstaje rodnik nadtlenowy  $RCH(OH)O_2^*$ , który hamuje lub uniemożliwia powstawanie formazanu. Wodne roztwory TTC i agaru wykorzystuje się także do pomiaru dawek promieniowania powyżej 120 kGy [11]. Nasycone tlenem i argonem roztwory 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  $\text{Ag}^+$  następuje redukcja do postaci Ag.



Atomy srebra powstające w wyniku redukcji jonów  $\text{Ag}^+$  z hydratowanymi elektronami są silnymi donorami elektronów i charakteryzują się dużą reaktywnością w stosunku do niektórych substancji nieorganicznych i organicznych (np.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  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  $\text{Ag}^+$  do  $\text{Ag}^0$ , 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]. Czułość 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  $250 \text{ g/m}^2$ , grubości 0.68 mm, zapełnieniu osnową 220/dm i zapełnieniu 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 <sub>3</sub> [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, nieprzezroczystego wzoru na białym tle, który wykonano w programie Photoshop CS 8.0 (Adobe Systems Inc., USA), a następnie wydrukowano ten wzór na przezroczystej 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  $500 \text{ mJ/cm}^2$  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 całkowitej 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 zachowują po praniu swoją funkcjonalność. W tym celu wybrane próbki naświetlone dawkami promieniowania UV (0-10 J/cm<sup>2</sup>), 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 cm<sup>3</sup> roztworu bez użycia metalowych kulek w 40°C w czasie 30 min (Mathis, Szwajcaria). Stężenie niejonowego środka powierzchniowoczynnego w roztworze piorącym wynosiło 1 g/dm<sup>3</sup> (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*):

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

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<sub>3</sub> 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 cm<sup>3</sup> 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<sub>3</sub>. 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 cm<sup>3</sup> zdeminalizowanej 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 zaszczepiono 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

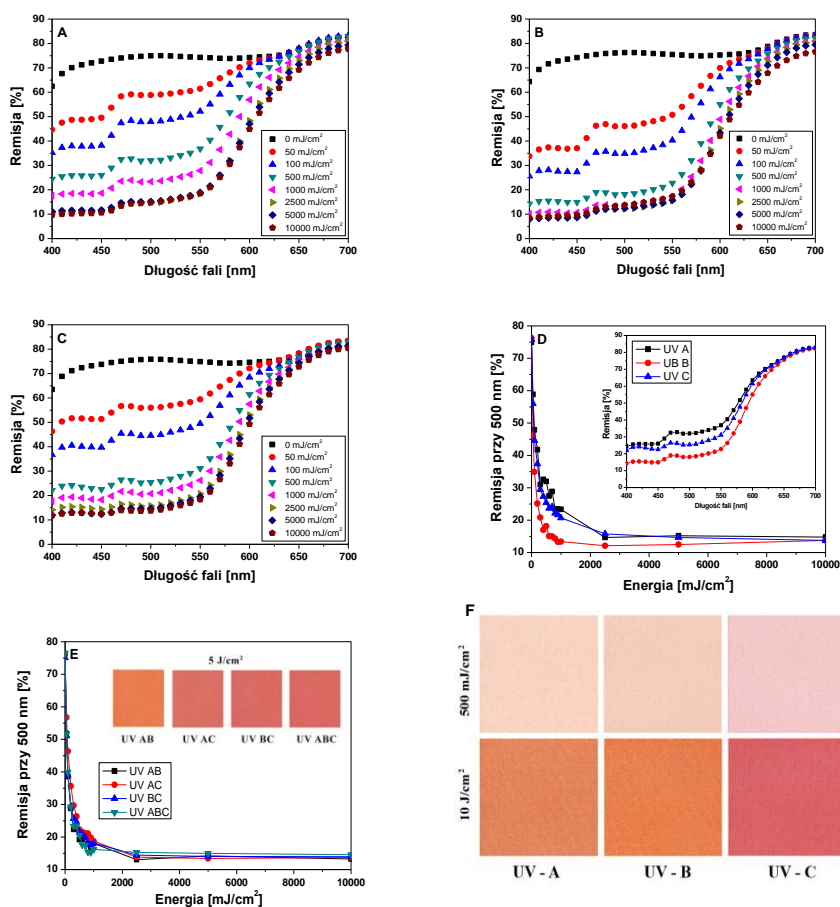
Do analizy powierzchni modyfikowanych układów dozymetrycznych zastosowano elektronową mikroskopię skaningową (*ang. Scanning Elektron Microscopy – SEM*). Badania zostały wykonane w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydziału Chemicznego PŁ (dr hab. inż. Małgorzata Szynkowska, prof. PŁ oraz dr inż. Aleksandra Pawlaczyk). Do oceny powierzchni próbek modyfikowanych solami tetrazoliny i lateksami zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy S-4700 Hitachi (Japonia). W celu wyostżenia 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  $500 \text{ mJ/cm}^2$  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 ( $500 \text{ mJ/cm}^2$ ), 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. Próbki 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.

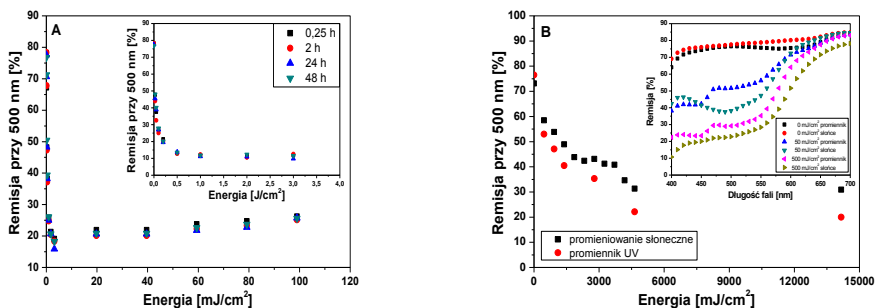


Rys. 1. Remisja próbek TTC-PA napromienionych różnymi podzakresami promieniowania UV. A: UVA; B: UVB; C: UVC. Zależność remisji od zaabsorbowanej energii D: dla pojedynczego podzakresu (wklejka: porównanie remisji próbek TTC-PA napromienionych różnymi podzakresami UV) oraz E: dla pola mieszanego (wklejka: porównanie uzyskanych barw próbek przy 5 J/cm<sup>2</sup>). Różnice w barwie próbek modyfikowanych 10 g/dm<sup>3</sup> TTC po napromienieniu 500 mJ/cm<sup>2</sup> i 10 J/cm<sup>2</sup> (F)

Powyżej 2 J/cm<sup>2</sup> 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. Próbkę TTC-BAW napromienianą 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 napromienionych światłem słonecznym i za pomocą promienników UV przy dawkach 0, 50 i  $500 \text{ mJ/cm}^2$  [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 $\text{mJ/cm}^2$			1,8 $\text{mJ/cm}^2$ (60 min)			216 $\text{mJ/cm}^2$ (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

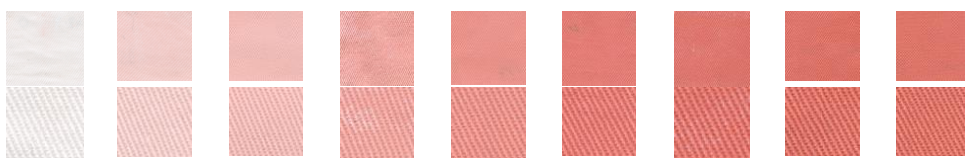


zaobserwowane zmiany barwy w poszczególnych podzakresach UV, ograniczony dostęp do promienników UVA i UVB, zdecydowano, że do dalszych badań przemian składników aktywnych dozymetrów włókienniczych wybrano UVC.

## 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.

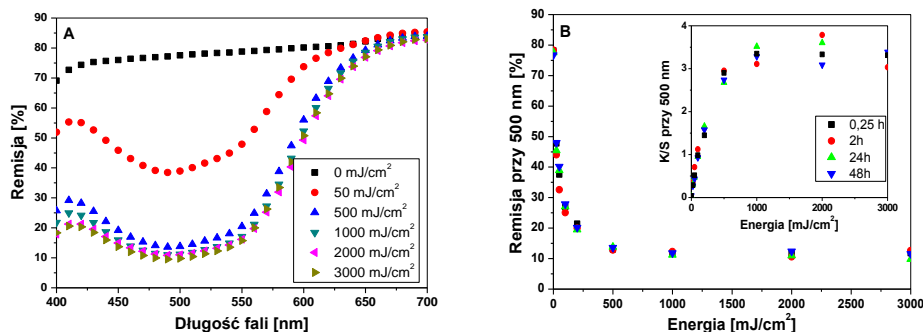
Próbki bawełniane zadrukowane pastą drukarską zawierającą TTC zmieniają swoje zabarwienie na skutek napromieniania UV, a intensywność czerwonej barwy zależy od wielkości zaabsorbowanej energii. Podobnie jak w przypadku próbek napawanych roztworem TTC barwa nabiera głębi wraz ze wzrostem pochłoniętej 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<sup>2</sup>). Pierwsza linijka: próbki widziane gołym okiem; druga linijka: powiększenie  $\times 5$  ukazujące układ osnowy i wątku [52]

Na rysunku 4 przedstawiono zmiany emisji światła w zależności od zaabsorbowanej energii UV. Spektrum emisji 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<sup>2</sup>. Przy dawkach z zakresu 1-3 J/cm<sup>2</sup> nie obserwujemy zmian w emisji, 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 utwalenie drukowanego dozymetru tekstylnego. Próbkki suszone w różnych przedziałach czasu od 0,25 do 48 godzin nie wykazują znaczących zmian w remisji światła oraz współczynnika K/S (rysunek 4B).



Rys. 4. Spektrum remisji drukowanych próbek bawełnianych napromienionych UV (drukowane próbki suszono w temperaturze 40°C przez 24 godziny) – A. Zależność remisji 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]

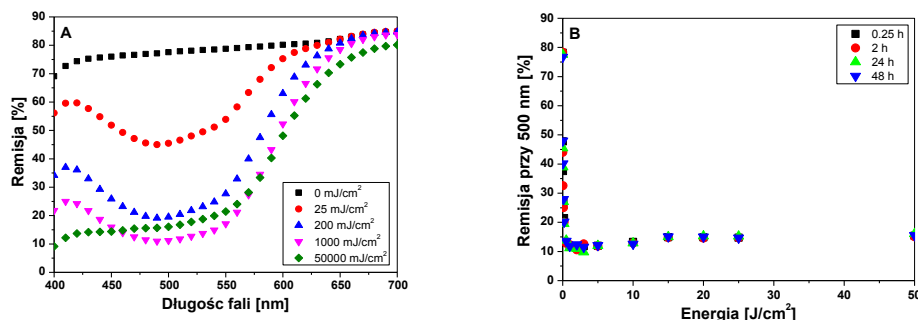
W tabeli 3 porównano barwę napromienionych i nienapromienionych próbek, które były suszone w różnych przedziałach czasu. W przypadku próbki nienapromienionej widać, że czas suszenia nie ma wpływu na zmianę zabarwienia. Próbki napromienione są stabilne i także nie wykazują zmiany barwy w zależności od 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 <sup>2</sup>			1 J/cm <sup>2</sup>		
		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 remisji światła od zaabsorbowanej energii przedstawiono na rysunku 5. Mimo, że w przedziale dawek 1-50 J/cm<sup>2</sup> przy wybranej długości fali 500 nm nie widać żadnych istotnych zmian (rysunek 5B), na rysunku 5A kształt spektrum remisji zmienia

się. Zmiana ta jest widoczna bezpośrednio, jako zmiana obserwowanej barwy (tabela 4). Powyżej  $10 \text{ J/cm}^2$  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 <sup>2</sup>			1 J/cm <sup>2</sup>			50 J/cm <sup>2</sup>		
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

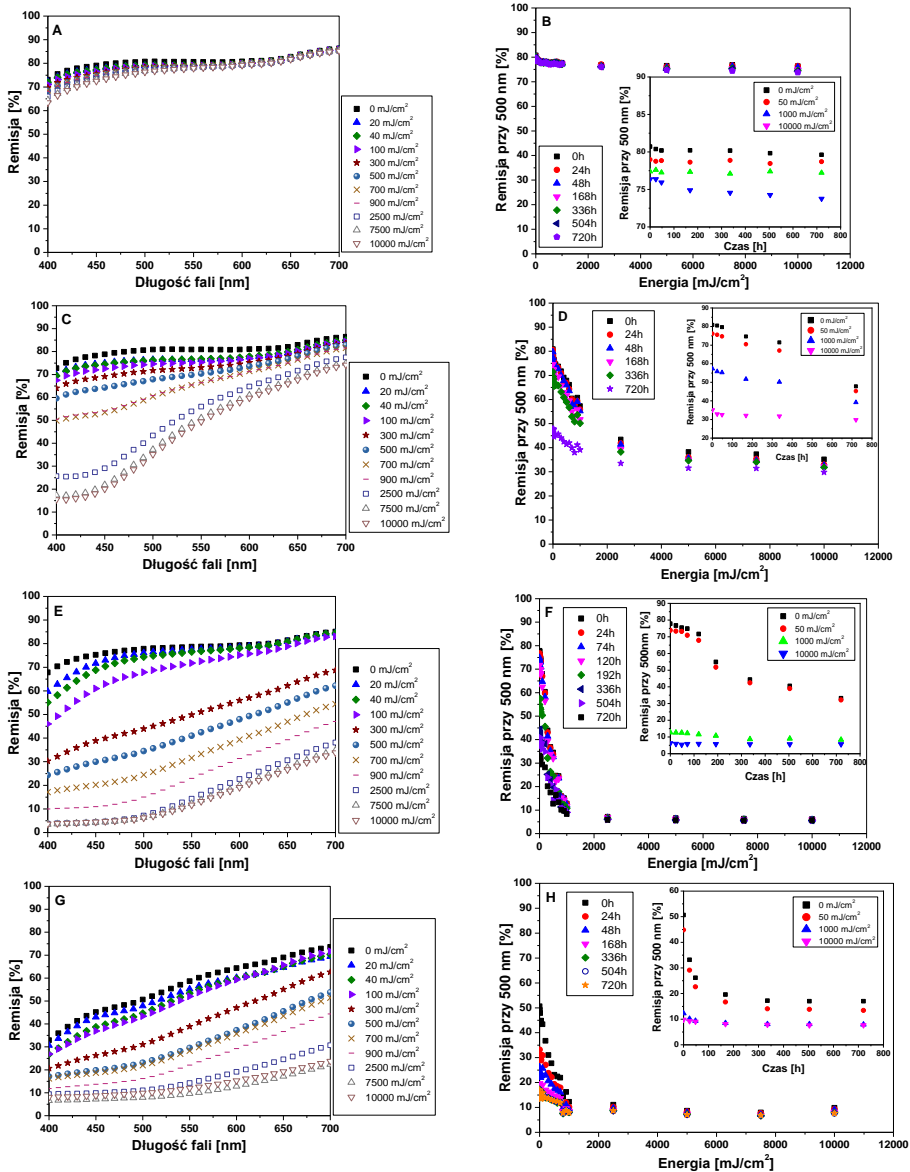


Rys. 6. Zdjęcia bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC po napromienianiu UV o dawce  $1 \text{ J/cm}^2$  oraz (A) oraz  $50 \text{ J/cm}^2$  (B) [52]

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 zabsorbowanej 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 remisji 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/cm<sup>2</sup>. Przy najniższym stężeniu azotanu srebra remisja zmienia się w zakresie 400-575 nm, co potwierdza formowanie się barwnego produktu na tkaninie. Przy wyższych stężeniach zmiana remisji jest widoczna w całym zakresie długości fali. Podobnie jak w przypadku użycia soli tetrazoliny spadek remisji 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 remisji nienapromienionych próbek bawełnianych, widać, że wyższe stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej powoduje spadek wartości remisji w szerokim zakresie długości fal. Efekt ten jest szczególnie widoczny przy 10% (ww.) stężeniu azotanu srebra, gdzie wartość remisji 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/cm<sup>2</sup>. Istotne jest, że konwersja soli srebra pod wpływem napromienienia zależy od zaabsorbowanej energii. Pełne nasycenie barwy widać już przy 2,5 J/cm<sup>2</sup>, a większe dawki nie powodują istotnych zmian w intensywności próbek.

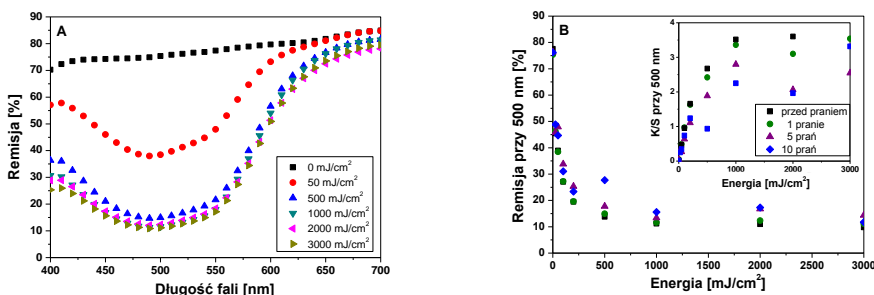
Stwierdzono, że mniejsze stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej zapewnia większą stabilność próbek w czasie. Ponadto, jeśli próbka zaabsorbuje wysoką dawkę promieniowania UV jest bardziej stabilna w porównaniu do próbek nienapromienionych oraz napromienionych małą dawką UV. Próbki napromienione dawkami 1-10 J/cm<sup>2</sup> są bardzo stabilne w czasie (od napromienienia do 30 dni), natomiast te napromienione 50 mJ/cm<sup>2</sup> 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<sub>3</sub> o stężeniu: (A, B): 0,01% (ww.); (C, D): 0,1% (ww.); (E, F): 1% (ww.) oraz (G, H): 10% (ww.) AgNO<sub>3</sub> [39]

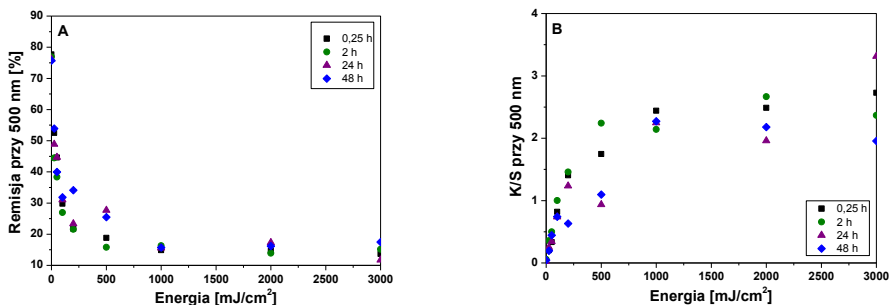
### 5.3. Odporność druku filmowego na pranie

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. Próbki po praniach nie były prasowane, a powstające w ten sposób zagniecenia i nierówności wpływają na pomiary emisji światła.



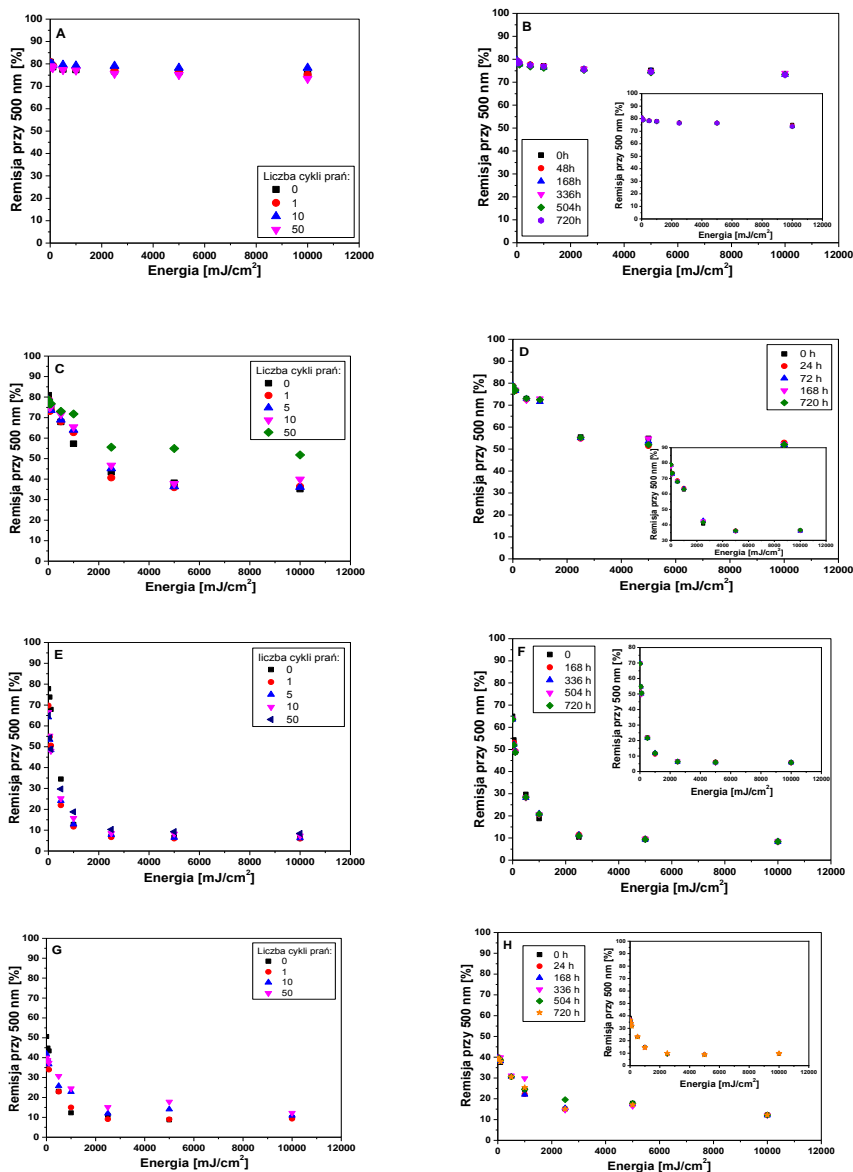
Rys. 9. Wpływ czasu suszenia na emisję światła (A) oraz K/S (B) dla napromienionych próbek bawełnianych modyfikowanych TTC po 10 cyklach prania [52]

Podobnie jak w przypadku próbek napawanych roztworem TTC maksymalne nasycenie czerwonej barwy, obserwujemy przy dawkach powyżej  $500 \text{ mJ/cm}^2$ . 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					
			$0 \text{ mJ/cm}^2$			$1000 \text{ mJ/cm}^2$		
			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.



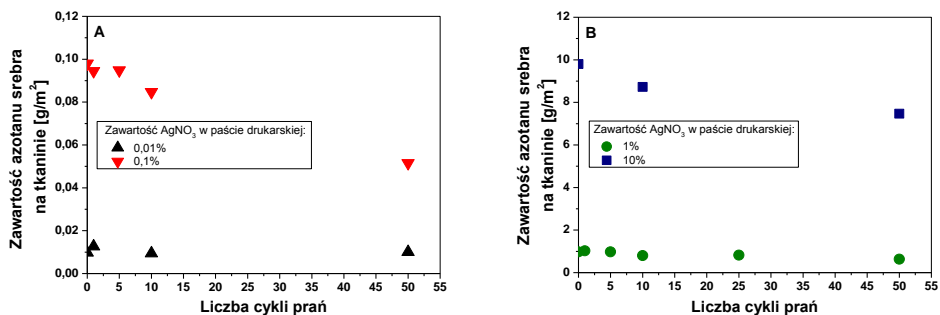
Rys. 10. Próbkki drukowane pastą zawierającą  $\text{AgNO}_3$  o stężeniu: A, B: 0,01% (ww.); D: 0,1% (ww.); F: 1% (ww.) oraz H: 10% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . Lewa kolumna: remisja światła przy 500 nm w zależności od zabsorbowanej energii UV bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą azotan srebra o stężeniu: (A, B): 0,01% (ww.); (C, D): 0,1% (ww.); (E, F): 1% (ww.) oraz (G, H): 10% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . Liczbę cykli prania przedstawiono na wykresach. Próbkki mierzone 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 emisję 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 emisji 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%  $\text{AgNO}_3$  w paście. Wyniki potwierdzają, że większość wykończenia zostaje na próbce po 50 cyklach prania. Bardzo niskie stężenie azotanu srebra w paście drukarskiej (0,01%  $\text{AgNO}_3$ ) powoduje małe zmiany w emisji 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%  $\text{AgNO}_3$ . 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  $^{107}\text{Ag}$  oraz  $^{109}\text{Ag}$ . 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%  $\text{AgNO}_3$ . Różnica w wartościach WFI z analizy półilościowej

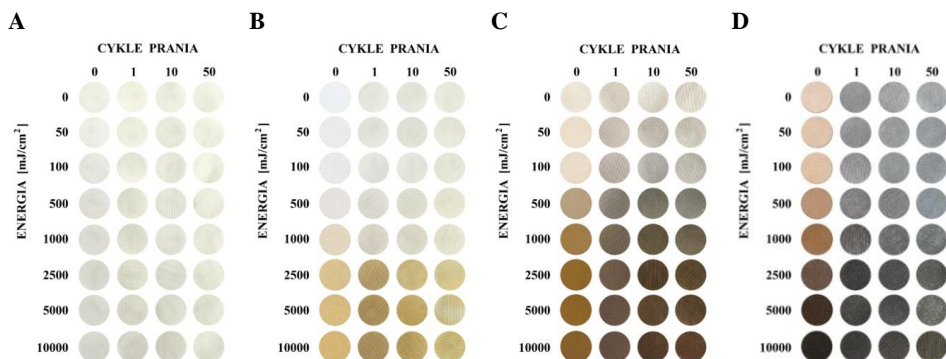
i ilościowej może wynikać z zastosowanej metody pomiarowej. W przypadku ilościowego ICP–TOF–MS cała próbka poddana jest analizie (próbka zostaje zmineralizowana), a co za tym idzie badane są także głębsze warstwy próbki, w których niezredukowana postać  $\text{AgNO}_3$  może być usuwana w procesie prania. W przypadku techniki półilościowej oceniane są tylko wierzchnie 1-3 warstwy próbki, podobnie jak w przypadku wyliczeń WFI na podstawie pomiarów remisji światła.



Rys. 11. Zawartość azotanu srebra na pranych bawełnianych próbkach drukowanych pastą zawierającą A: 0,01% oraz 0,1%; B: 1 oraz 10%  $\text{AgNO}_3$  [39]

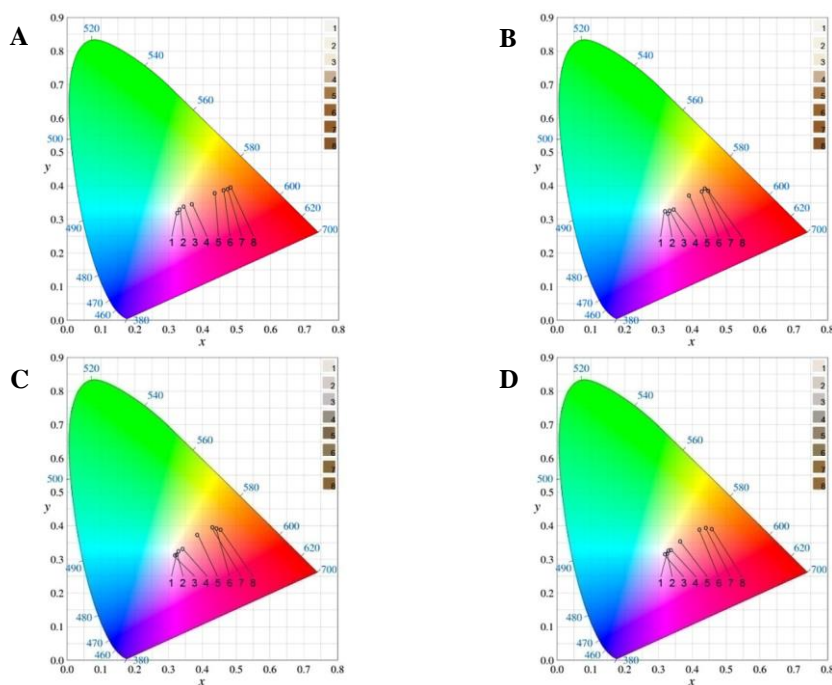
## 5.4. Substancja aktywna jako kolorant

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.)  $\text{AgNO}_3$  przedstawiono na rysunku 13 [39]

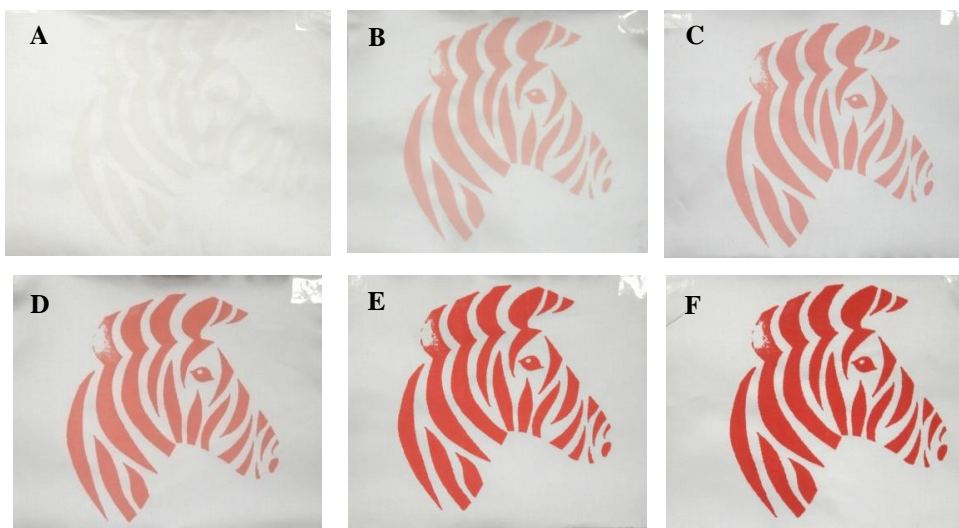
Jak widać dozymetry zmieniają swoją barwę, a jej intensywność zależy od stężenia  $\text{AgNO}_3$  oraz od zaabsorbowanej dawki promieniowania. W przypadku pranych próbek barwa oraz intensywność zależą od liczby cykli prania (rysunek 13). Dla stężeń azotanu srebra z zakresu 0,01-1% (ww.) widać pełną gamę odcieni brązów. Przy stężeniu 1%, zwłaszcza dla próbek po praniu, można zauważyć też odcienie szarości. Przy wyższych stężeniach  $\text{AgNO}_3$  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.



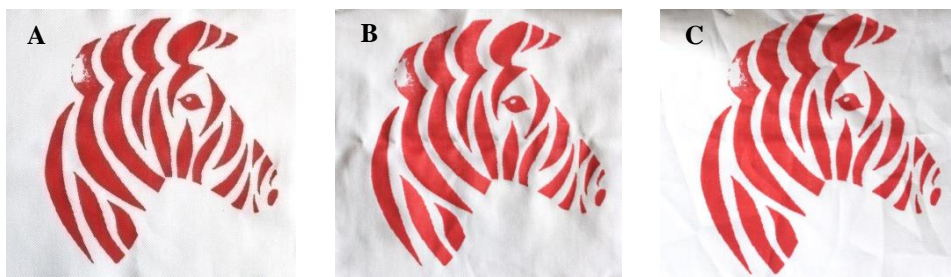
Rys. 13. Analiza barwy próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.)  $\text{AgNO}_3$  (przestrzeń barwna CIELAB). A: przed praniem; B: po 1 praniu; C: po 10 praniach oraz D: po 50 praniach. Poszczególne cyfry na wykresach oznaczają dawki UVC: 1: 0; 2: 0,05; 3: 0,1; 4: 0,5; 5: 1; 6: 2,5; 7: 5 oraz 8: 10  $\text{J/cm}^2$  [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  $500 \text{ mJ/cm}^2$  obserwujemy nasycenie barwy, które nie zmienia się znacząco podczas dłuższej ekspozycji. Drukowane próbki napromienione dawką  $1 \text{ J/cm}^2$  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.

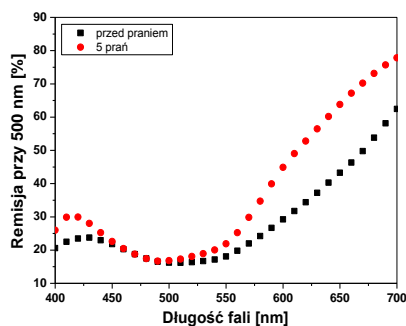


Rys. 14. Wzór zebry na tkaninie bawełnianej drukowanej pastą zawierającą  $10 \text{ g/dm}^3$  TTC: wzmocnienie czerwonej barwy na skutek napromienienia za pomocą promieniowania UVC: A: 0; B: 25; C: 50; D: 100; E: 500; F:  $1000 \text{ mJ/cm}^2$  [52, 55]



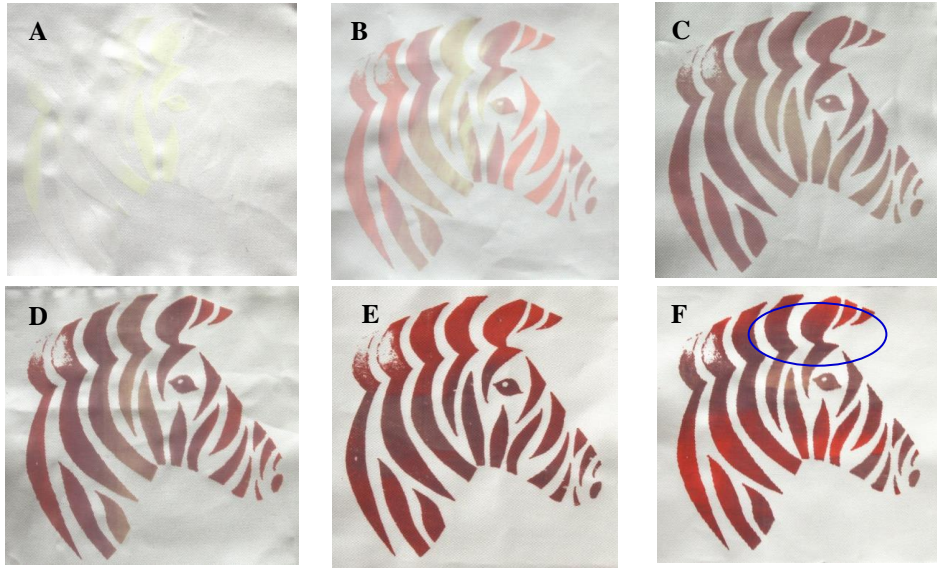
Rys. 15. Odporność na pranie bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC; A: 0; B: 1 oraz C: 5 cykli prania (próbki napromieniono UVC:  $1000 \text{ mJ/cm}^2$ ). Próbkki nie były prasowane po praniu [52, 55]

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).



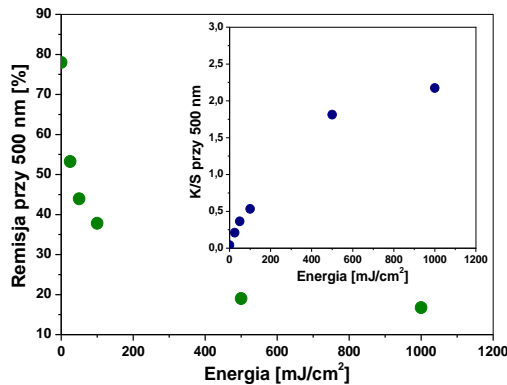
Rys. 16. Porównanie spektrum emisji bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą TTC przed i po 5 cyklach prania (próbki napromieniono UVC:  $1 \text{ J/cm}^2$ ) [52]

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  $\text{mJ/cm}^2$  [52]

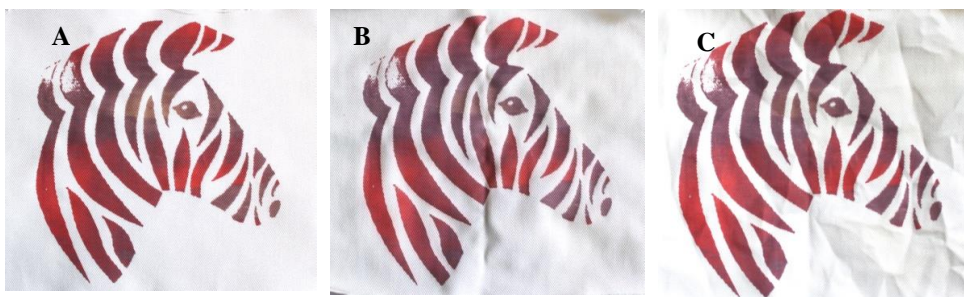
Zażółcenie pasty drukarskiej wynika z barwy roztworu NBT. Promieniowanie UV spowodowało równoczesne pojawienie się zabarwienia obu past, których intensywność wzrastała na skutek zaabsorbowanej energii (rysunek 17B-F). Aby wyznaczyć remisję światła dla obu barw, wszystkie pomiary wykonano w górnej części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



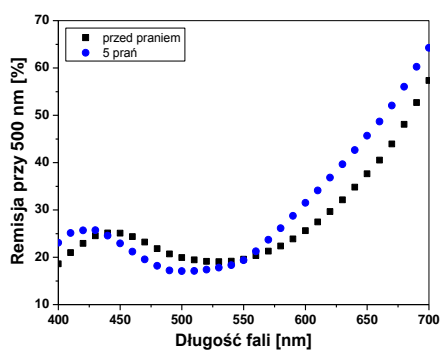
Rys. 18. Remisja oraz K/S dla próbek bawełnianych ze wzorem zebry. Pomiar został wykonany w górnej części wzoru dla obu kolorów [55]



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  $1 \text{ J/cm}^2$ ) próbek drukowanych na pranie: A: 0; B: 1 oraz C: 5 cykli prań. Próbki nie były prasowane po praniu [52]



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

W przypadku zastosowania pasty drukarskiej z azotanem srebra wybrano wzór, który miał naśladować konstrukcję fartucha ochronnego. Poszczególne obszary zadrukowano pastami o różnym stężeniu  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Ag}^+$  pod wpływem

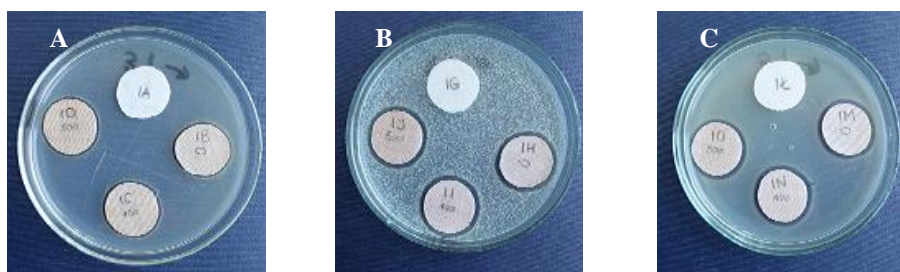
promieniowania UV może służyć do wykonania fartuchów ochronnych ze względu na absorpcję promieniowania. Ubrania te posiadałyby także działanie antymikrobowe.



Rys. 21. Fotografia przykładowego ubrania ochronnego: A: bawełniane ubranie po drukowaniu; B: to samo ubranie po napromienieniu UVC ( $5 \text{ J/cm}^2$ ) 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%  $\text{AgNO}_3$ . Próbkki napromieniano różnymi dawkami: zgodnie z ruchem wskazówek zegara: próbka kontrolna (tkanina bez modyfikacji); nienapromieniona bawełniana próbka z  $\text{AgNO}_3$ ; napromieniona UV ( $100 \text{ mJ/cm}^2$  oraz  $500 \text{ mJ/cm}^2$ ) próbka drukowana  $\text{AgNO}_3$ . A: test na *E. coli*; B: *B. subtilis* oraz C: *S. aureus* [39]



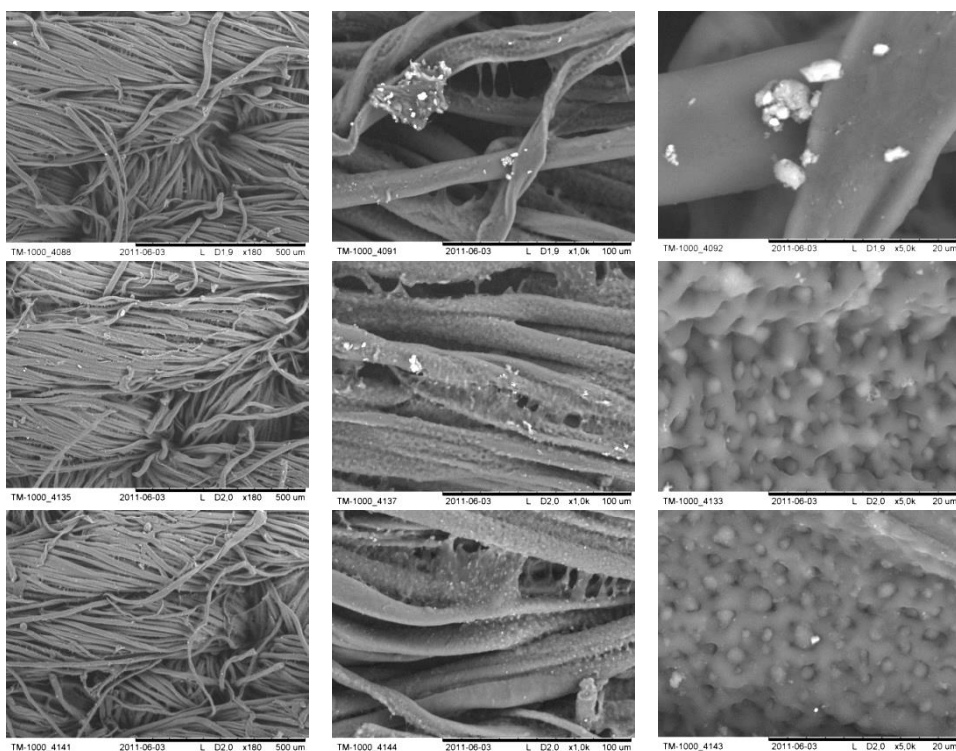
Analiza mikrobiologiczna wykazała, że wszystkie próbki hamują proliferację bakterii zarówno przed jak i po 10 cyklach prania. Większość próbek nie traci własności funkcyjnych nawet po 50 cyklach prania. Tylko próbki zadrukowane pastą zawierającą 0,01-0,1% (ww.) azotanu srebra po 50 cyklach prania nie 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.)  $\text{AgNO}_3$  w obecności *Bacillus subtilis* oraz dla próbek o stężeniu 0,01-10% (ww.)  $\text{AgNO}_3$  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).

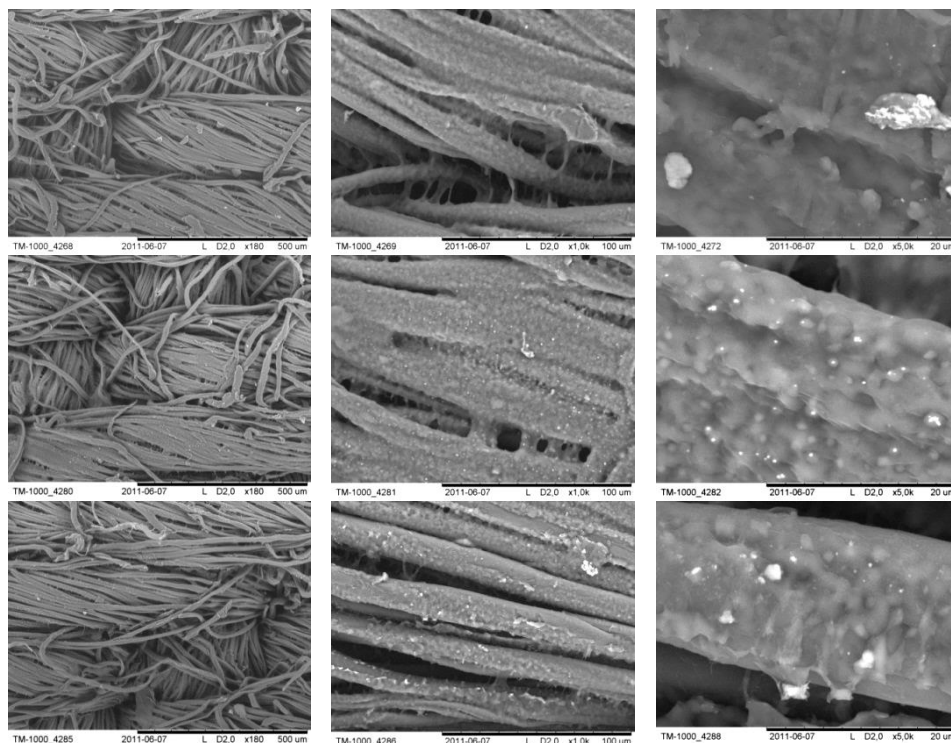
Proces prania to złożone zjawisko fizyczno-chemiczne, które zależy m.in. od czynników mechanicznych, chemicznej kompozycji roztworów piorących oraz od czasu i temperatury cyklu. Na efektywność procesu prania największy wpływ ma zwilżalność pranego wsadu. W celu zmniejszenia napięcia międzyfazowego stosuje 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  $\text{AgNO}_3$ , zostały napromienione UV o dawce 0-10  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Na rysunkach 23-26 przedstawiono zdjęcia SEM próbek napromienionych dawką 10  $\text{J}/\text{cm}^2$  odpowiednio przed praniem oraz po 1 i 50 cyklu prania. Próbki drukowane pastą zawierającą 0,01% (ww.) azotanu srebra przedstawiono na rysunku 23.



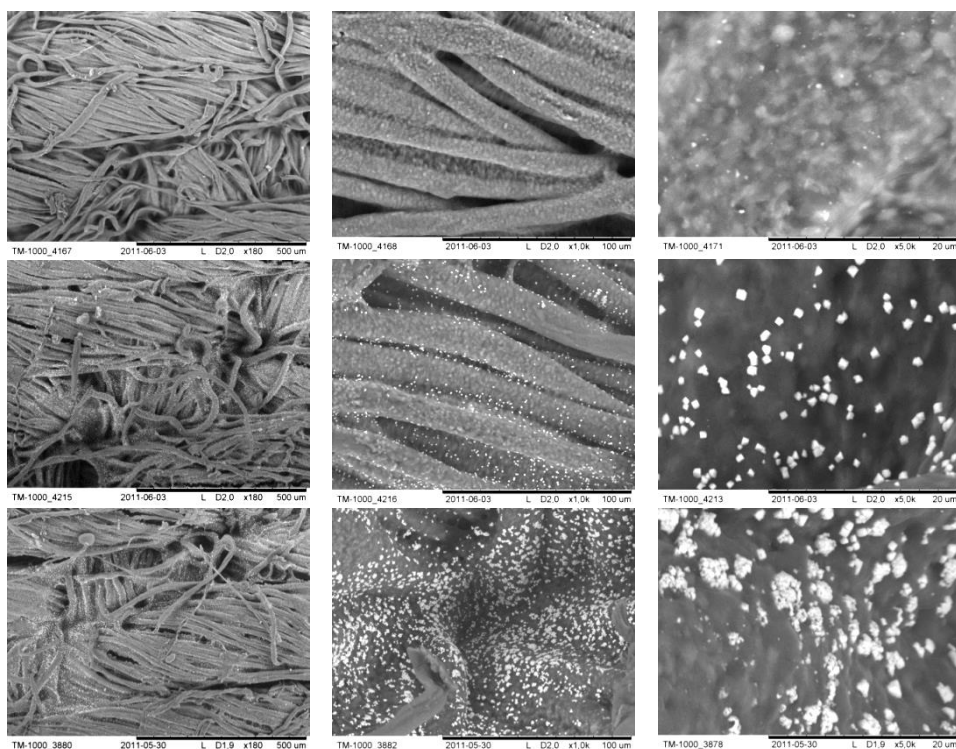
Rys. 23. Zdjęcia SEM napromienionych UV ( $10 \text{ J/cm}^2$ ) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 0,01% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej):  $\times 80$ ;  $\times 1000$  oraz  $\times 5000$  [39]

Zaobserwowano, że ani liczba cykli prąń, 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 przyłączone do włókna występują sporadycznie. Powierzchnia bawełnianych próbek drukowanych pastą zawierającą 0,1% (ww.) azotanu srebra ma podobną morfologię do próbek opisanych powyżej (rysunek 24).



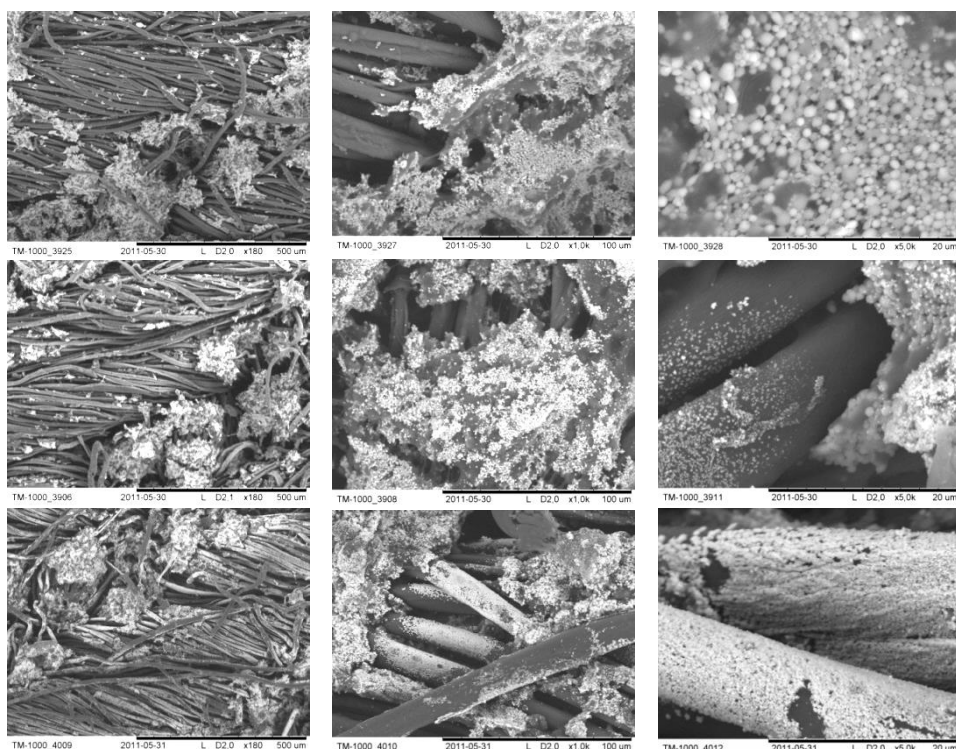
Rys. 24. Zdjęcia SEM napromienionych UV ( $10 \text{ J/cm}^2$ ) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 0,1% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . Pierwsza linijka: przed praniem; druga linijka: po 1 praniu oraz trzecia linijka: po 50 praniach. Powiększenie (od lewej do prawej):  $\times 80$ ;  $\times 1000$  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.)  $\text{AgNO}_3$  według określonej procedury.



Rys. 25. Zdjęcia SEM napromienionych UV ( $10 \text{ J/cm}^2$ ) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 1% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . 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 wątku. 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 ( $10 \text{ J/cm}^2$ ) próbek bawełnianych drukowanych pastą zawierającą 10% (ww.)  $\text{AgNO}_3$ . 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* i *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] **Haq 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 CO<sub>2</sub>- and O<sub>2</sub>-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 <sup>192</sup>Ir 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., Szaśiadek E., Kolodziejczyk M., Komasa J., Adamus A., Maniukiewicz W., Pawlaczyk A., Szyrkowska 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.:**  *$\gamma$ -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., Szaśiadek E.:** *Textile UV detector with 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride as an active compound.* Radiat. Meas., 46, 2011a, 510-526.
- [51] **Kozicki M., Szaśiadek 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., Szaśiadek E.:** *UV-assisted screen-printing of flat textiles.* Color. Tech., 128, 2012a, 251-260.
- [53] **Kozicki M., Szaśiadek 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] **Szaśiadek 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., Szaśiadek E.:** *Scanning of flat textile-based radiation dosimeters: influence of parameters on quality of results.* Radiat. Meas., 58, 2013, 87-93.

- [56] **Szaśiadek 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., Szykowska 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 tetrazolium 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 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ).

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.



**EWA SKRZETUSKA**

**Wydział Technologii Materiałowych  
i Wzornictwa Tekstyliów  
Politechniki Łódzkiej**

**BADANIA NAD WYTWORZENIEM  
FUNKCJONALNYCH NANOMATERIAŁÓW  
W POSTACI DYSPERSJI WODNYCH I ICH  
DEPOZYCJĄ NA PODŁOŻA TEKSTYLNE**

Promotor: **prof. dr hab. inż. Barbara Lipp-Symonowicz**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Stefan Brzeziński**  
**dr hab. inż. Stefan Boryniec**  
**dr hab. inż. Zbigniew Stempień**

*W pracy skoncentrowano się na opracowaniu materiałów drukarskich w postaci wodnych dyspersji nanocząstek, nadających tekstyliom właściwości wielofunkcyjne- bakteriostatyczne, antystatyczne i sensoryczne. Podjęto próbę opracowania procedur wytworzenia nanomateriałów o wymienionych właściwościach w postaci dyspersji wodnych, przydatnych do aplikacji w druku cyfrowym i filmowym. Analizując, na podstawie doniesień literaturowych, możliwości wielofunkcyjnej aktywności nanomateriałów, w pracy uwagę skoncentrowano na dyspersjach wodnych: polipirolu, kompleksu polipirolu i dibutyrylochityny oraz na dyspersji wodnej nanorurek węglowych. W celu weryfikacji przydatności, w zastosowanych technikach druku, otrzymane dyspersje wodne charakteryzowano pod kątem właściwości istotnych dla uzyskania dobrych efektów jakościowych wydruków, takich jak: wielkość zdyspergowanych cząstek, lepkość kompozycji aplikowanych na podłoże tekstylne, zwilżalność podłoża tekstylnego, zawartość substancji czynnej w nadruku oraz trwałość jej związania z podłożem. Przedstawione w pracy wyniki badań i wyprowadzone wnioski mogą stanowić podstawę do opracowania produktów tekstylnych o wielofunkcyjnej aktywności z wykorzystaniem technik drukarskich. Stanowiąc mogą również źródło informacji do kontynuacji badań nad funkcjonalizacją podłoży tekstylnych.*

## 1. WPROWADZENIE

Richard Feynman w 1959 r. na zjeździe American Physical Society w Kalifornii stwierdził, że „w skali atomowej mamy nowe rodzaje sił i nowe rodzaje możliwości, nowe rodzaje efektów”. Mówił o problemie manipulowania przedmiotami w małej skali. Udowodnił, że zmniejszenie przedmiotów jest możliwe. Dało to impuls do rozpoczęcia badań w zakresie nanotechnologii [1].

Kluczem do zrozumienia potęgi i potencjału nanotechnologii są diametralnie odmienne, ciekawe właściwości materii przejawiane w nanoskali. Opracowanie technologii nowych materiałów na poziomie molekularnym jest tematem niezwykle obiecującym. Przyczyniło się to do dynamicznego rozwoju nanotechnologii jako dziedziny nauki i wywiera aktualnie znaczący wpływ na innowacyjność różnego rodzaju produktów oraz tworzenie produktów nowych o zwielokrotnionych właściwościach i funkcjach specjalnych.

Zastosowanie nanododatków umożliwia zwiększenie funkcjonalności tekstyliów np.: bioaktywności, sensoryczności, antystatyczności bez jednoczesnego pogarszania funkcji już posiadanych. Wyroby włókiennicze, poprzez nadanie im odpowiedniej czynności bioaktywnej, mogą hamować rozwój elementów chorobotwórczych i przyczyniać się do ograniczania źródeł wielu chorób, m.in. grzybic oraz schorzeń atopowych [2].

Na przełomie ostatnich lat jest widoczny wzrost zainteresowania technologiami zmierzającymi do nadania tekstyliom zespołu specyficznych właściwości, tj. wytworzenia tzw. inteligentnych materiałów włókienniczych.

Popyt na nowe aplikacje w dziedzinie inteligentnych tekstyliów, służących do monitorowania zdrowia prowadzi do rozwoju nowych technik ich wytwarzania, miniaturyzacji oraz osadzania elektroniki, optyki i czujników w gotowych wyrobach [3-8].

Rozwój nowych czujników tekstylnych stwarza możliwości w zakresie wytwarzania różnych rodzajów sensorów. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się czujniki drukowane.

Technologia druku z powodzeniem została zaimplementowana do przemysłu tekstylnego, umożliwiając wytwarzanie wielofunkcyjnych wyrobów odzieżowych. Z użytkowania tekstyliów inteligentnych płynie wiele korzyści sprzecznych się do możliwości monitorowania reakcji organizmu człowieka na wiele bodźców i czynników. Proces ten można realizować na drodze nanoszenia na powierzchnię wyrobu tekstylnego substancji funkcjonalizującej w sposób fragmentaryczny na przykład w postaci dyspersji wodnych nanomateriałów przy użyciu druku cyfrowego, jak również technik druku tradycyjnego.

Druk cyfrowy na tekstyliach daje możliwość bardzo precyzyjnego nadruku wzoru w dowolnym układzie. Ze względu na brak dodatkowych kosztów związanych z przygotowaniem materiałów i urządzeń do drukowania, bezpośredni druk cyfrowy pozwala na nanoszenie na tekstylia złożonych wzorów

w krótkich seriach, w bardzo krótkim czasie, prosto z pliku komputerowego. Technologia jest ekologiczna ze względu na bardzo małe zużycie substancji drukarskich [9-11].

Autorka w swojej pracy założyła, że zastosowanie nanomateriałów o właściwościach bakteriostatycznych i antystatycznych w postaci dyspersji wodnych, w odniesieniu do tekstyliów, może stanowić podstawę opracowania nowych materiałów drukarskich np. wielofunkcyjnych atramentów.

Jako czynnik funkcjonalny zastosowała wodną dyspersję nanorurek węglowych AquaCyl AQ0101, dyspersję polipirolową oraz dyspersję polipirolowodibutyrylochitynową, przystosowane w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej do formowania ścieżek elektroprzewodzących metodą druku filmowego oraz druku cyfrowego. Założyła, że uzyskane ścieżki elektroprzewodzące będą czułe na bodziec mechaniczny, chemiczny i termiczny. Modyfikacje wytworzonych dyspersji wodnych miały na celu uzyskanie kompozycji drukujących bi-funkcyjnych – elektroprzewodzących, sensorycznych i bakteriostatycznych, co jest niezwykle ważne w przypadku zastosowań sensorów w materiałach medycznych, stykających się z ludzkim ciałem.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Głównym celem pracy było uzyskanie nadruku, nadającego tekstyliom właściwości antystatyczne, antybakteryjne i sensoryczne, z wykorzystaniem wodnych dyspersji nanomateriałów o właściwościach przewodzących. Jako bazę do nadruków przewodzących, w pracy zastosowano wodną dyspersję nanorurek węglowych o nazwie handlowej AquaCyl (AQ0101) firmy Nanocyl, pirol zakupiony w firmie Sigma Aldrich oraz dibutyrylochitynę (DBC) syntetyzowaną w Politechnice Łódzkiej zgodnie z Patentem Polskim 169077 B1 1996 [12].

### 2.1. Materiały podstawowe

Głównym materiałem użytym w pracy był polipirol w postaci dyspersji wodnej nanocząstek wytworzony w procesie domieszkowanej reakcji polimerizacji pirolu. Pirol to heterocykliczny, aromatyczny związek chemiczny o wzorze sumarycznym  $C_4H_5N$ , charakteryzujący się 98% stopniem czystości. Jego gęstość wyznaczona w temp. 25°C, wynosiła 0.967 g/mL, a masa molowa 67.09 g/mol. Zastosowany pirol na wstępie był destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem [13].

Drugim użytym materiałem był polimer, będący estrową pochodną chitynydibutyrylochityna. Polimer ten został otrzymany w Politechnice Łódzkiej z chityny pochodzenia krylowego, wytworzonej przez Morski Instytutu Rybacki

w Gdyni. Zastosowana dibutyrylochityna charakteryzowała się masą molową 93000 g/mol i lepkością istotną 1.4 dl/g w roztworze dwumetyloacetamidu w temp. 25°C [13].

Ostatnim podstawowym materiałem była wodna dyspersja nanorurek węglowych o nazwie handlowej AquaCyl (AQ0101). Dyspersja ta zawierała od 0.5 do 1.5% MWCNT serii Nanocyl®7000, charakteryzujących się czystością ok. 90%, przeciętną średnicą nanorurek 9.5 nm oraz średnią długością około 1.5  $\mu\text{m}$ .

## 2.2. Materiały pomocnicze

W procesie polimeryzacji pirolu i modyfikacji nanorurek węglowych użyto domieszki anionowe (70% roztwór kwasu dodecylobenzenosulfonowego w izopropanolu) oraz utleniacz (nadsiarczan amonu).

Dobór związków opierał się na założeniu niepowodowania zakłóceń w procesie polimeryzacji oraz uzyskaniu właściwości wielofunkcyjnych wytworzonych atramentów.

Kwas dodecylobenzenosulfonowy jest półproduktem stosowanym w chemii gospodarczej do otrzymywania alkilobenzenosulfonianu sodu, detergentu stosowanego w szamponach i innych środkach czystości. Otrzymuje się go w procesie sulfonowania aliklobenzenów. Jego masa molowa mierzona w temperaturze 25°C wynosi 326.49 g/mol, a gęstość 0.992 g/mL [13,14]. Ponadto hamuje rozwój bakterii gram dodatnich i jest powszechnie stosowany w dermatologii [13,15].

Nadsiarczan amonu to sól amonowa kwasu siarkowego, posiadająca silne właściwości utleniające. Jest inicjatorem wolnych rodników. Jego wodne roztwory mają odczyn kwaśny. Masa molowa nadsiarczanu amonu wynosi 228 g/mol. Jest używany w przemyśle kosmetycznym oraz jako odczynnik laboratoryjny [14].

Jako inne substancje pomocnicze użyte były środki tzw. wiążące. Zostały przeprowadzone prace badawcze związane z doбором tych środków w celu uzyskania odpowiednich właściwości drukarskich dyspersji zastosowanych nanomateriałów i odpowiedniej trwałości wydruków. Jako środek wiążący, wytypowano alifatyczny akrylan uretanu o nazwie handlowej Ebecryl 2002 firmy Cytec, ulegający procesowi sieciowania pod wpływem promieniowania UV w obecności fotoinicjatora – Esacure DP250 produkt firmy Lamberti. Wybór Ebecryl 2002 został podyktowany informacją, że jest on wykorzystywany jako spoiwo do farb przeznaczonych do drukarek atramentowych oraz w procesie barwienia pigmentowego na podłożach bawełnianych, wiskozowych, wełnianych i poliestrowych. Jego masa molowa wynosi 2500 g/mol, lepkość w roztworze wodnym 25000 mPa·s, mierzona w temperaturze 25°C, a gęstość 1.1 g/cm<sup>3</sup> [13,16].

Esacure DP 250 jest stabilną wodną emulsją opartą na ok. 32% mieszaninie aktywnych fotoinicjatorów, takich jak: 2,4,6-trójmetylobenzoilodwufenylofosfino tlenek,  $\alpha$ -hydroksyketony, pochodne benzofenonu [13,16].



Opisane substancje służyły do wytworzenia oraz optymalizacji właściwości uzyskanych atramentów, jak również do modyfikacji podłoży tekstylnych, na które były наносzone atramenty w celu poprawy stopnia ich związania z podłożem.

### 2.3. Materiały tekstylne

W pracy doktorskiej stosowano podłoża tekstylne o różnym składzie surowcowym i różnych splotach. W artykule przedstawiono wyniki badań dla tkaniny bawełnianej oraz dzianiny z jedwabiu poliamidowego i lycry. Charakterystykę właściwości fizycznych wybranych podłoży tekstylnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka użytego w badaniach materiału tekstylnego

Skład surowcowy	Skład procentowy %	Splot	Masa powierzchniowa g/m <sup>2</sup>	Grubość mm	Gęstość pozorna kg/m <sup>3</sup>
Bawełna	100	Diagonalny	206.3	0.41	503.17
PA/PU*	64/36	Trzygielnicowy	245.0	0.41	597.56

\*ściskość rządkowa 658.8 (l.rz/dm), a ścisłość kolumnienkowa 249.1 (l.k/dm).

### 2.4. Charakterystyka pasty i stosowanej techniki drukowania

Wytworzenie materiału kompozytowego o właściwościach antystatycznych z pirolu, polegało na sporządzeniu wodnego roztworu domieszki anionowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego (DBSA) (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H) w izopropanolu oraz roztworu wodnego utleniacza – nadsiarczanu amonu (APS).

Roztwór domieszki anionowej, umieszczono w reaktorze termostatowanym w temperaturze 0°C. Następnie w trakcie energicznego mieszania, przy użyciu mieszadła magnetycznego, powoli dodawano pirol oraz małymi porcjami roztwór wodny utleniacza. Proces polimeryzacji prowadzono w temperaturze 0°C w czasie 7 godzin. Otrzymano materiał kompozytowy w postaci funkcjonalnej dyspersji wodnej. Proces przerywano przez dodanie metanolu do środowiska reakcji.

Przygotowanie materiału o właściwościach bakteriostatycznych i antystatycznych, z pochodnej chityny i polipirolu, polegało na wieloetapowym działaniu. Najpierw sporządzono roztwór dibutyrylochityny w 70% roztworze kwasu dodecylobenzenosulfonowego w izopropanolu, a następnie wodny roztwór domieszki anionowej – kwasu dodecylobenzenosulfonowego oraz roztwór wodnego utleniacza – nadsiarczanu amonu. Roztwór domieszki anionowej umieszczono w reaktorze termostatowanym w temperaturze 0°C. Tak przygotowany roztwór umieszczono na mieszadle magnetycznym i w trakcie energiczne-

go mieszania dodawano pirol oraz bardzo małymi porcjami, sporządzony uprzednio, roztwór dibutyrylochityny schłodzony do temperatury 0°C. Dalej proces polimeryzacji prowadzono tak, jak w przypadku polipirołu. Tak sporządzoną kompozycję atramentową poddano filtracji w celu usunięcia powstałych ewentualnych aglomeratów.

Otrzymanie atramentu antybakteryjnego i antystatycznego z AquaCylu polegało na wprowadzeniu do AquaCylu 10% (objętościowo) dodatku kwasu dodecylobenzenosulfonowego (DBSA). Tak sporządzony atrament poddawany był filtracji w celu usunięcia powstałych aglomeratów. Filtracja przebiegała pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu filtra o wielkości porów 0,45 µm.

Kompozycje atramentowe uzyskane w powyższy sposób były наносzone na tkaniny w połączeniu z kompozycją sieciującą, zawierającą fotoinicjator (10% Esacure DP250 w objętości) oraz alifatyczny akrylan uretanu (0,7% Ebecryl 2002 w objętości). Zmodyfikowane kompozycje atramentowe po połączeniu z kompozycją sieciującą mieszano w czasie 30 minut mieszadłem magnetycznym, a następnie nadrukowywano na podłożach tekstylnych. Tak przygotowane wydruki poddano procesowi sieciowania przy użyciu promiennika (lampy UV firmy Philips o mocy 2100 W, o długości roboczej 195 mm). Stosowano promieniowanie UV-C 335 W. Dawka promieniowania wynosiła 3,5 J/cm<sup>2</sup> [13].

## 2.5. Metody badań

Przewodnictwo elektryczne zadrukowanych tkanin charakteryzowano przez pomiar rezystancji powierzchniowej zgodnie z normą EN 1149-1:2008 – Odzież ochronna. Właściwości elektrostatyczne, Metoda badania rezystywności powierzchniowej. Badania wykonano bezpośrednią metodą elektrometryczną. Układ elektrod z badaną próbką umieszczano na ekranie Faradaya. Utrzymywano stałe warunki kondycjonowania i badania próbek: temperaturę 23°C, RH = 25%.

Według normy EN 1149-1:2008 właściwości elektrostatyczne spełniają materiały jednorodne, wykazujące rezystywność powierzchniową poniżej  $2,5 \times 10^9 \Omega$ .

Ocenę aktywności antybakteryjnej zadrukowanych tkanin badano na płytkach z hodowlą agarową. Oceniano zachowanie bakterii w strefie kontaktu między agarem a próbką roboczą i określono strefy hamowania dookoła próbki. Ocena aktywności antybakteryjnej polegała na obserwacji zjawiska wzrostu bakterii lub jego braku w strefie kontaktu między agarem a próbką roboczą i ewentualnym określeniu strefy hamowania wzrostu dookoła próbki roboczej.

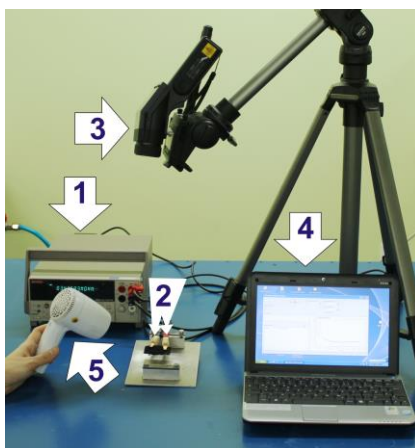
Ocena antybakteryjnego efektu badanej próbki była zgodna z danymi zawartymi w tabeli 2.

Tabela 2. Założenia oceny antybakteryjnego efektu badanej próbki [EN ISO 20645:2006]

Strefa hamowania mm Średnia wartość	Wzrost bakterii na pożywce pod próbką roboczą	Opis	Ocena
>1	Brak	Strefa hamowania wzrostu powyżej 1 mm, brak wzrostu	Dobry efekt
1-0	Brak	Strefa hamowania wzrostu do 1 mm, brak wzrostu	Dobry efekt
0	Brak	Brak strefy hamowania wzrostu, brak wzrostu	Dobry efekt
0	Słaby	Brak strefy hamowania wzrostu, tylko niektóre kolonie ograniczone, wzrost prawie całkowicie wstrzymany	Ograniczona efektywność
0	Średni	Brak strefy hamowania wzrostu, wzrost obniżony do połowy w porównaniu do kontrolnego	Niewystarczający efekt
0	Silny	Brak strefy hamowania wzrostu, brak obniżenia wzrostu w porównaniu do kontrolnego, lub tylko lekkie obniżenie wzrostu	Niewystarczający efekt

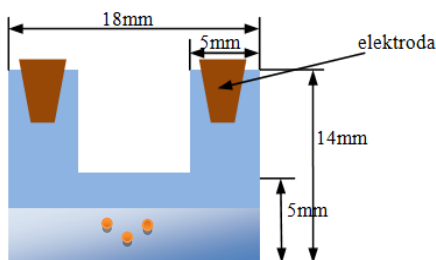
Pomiary własności sensorycznych na opary cieczy, zmiany temperatury oraz odkształcenia były prowadzone z wykorzystaniem stanowiska skonstruowanego w Katedrze Materiałoznawstwa, Towaroznawstwa i Metrologii Włókienniczej, wyposażonego dodatkowo w pirometr Optris Laser SIGHT – fot. 1.

Stanowisko składa się z multimetru Keithley (1), połączonego z elektrodami pomiarowymi (2). W odległości 50 cm od próbki na statywie był umieszczony pirometr firmy Opti (3). Dzięki połączeniu pirometru i multimetru z komputerem (4) była możliwa jednoczesna rejestracja wyników badań tzn. zmian temperatury i rezystancji. Podwyższanie temperatury było możliwe dzięki zastosowaniu źródła ciepła (5). Właściwości sensoryczne tkanin na bodziec termiczny były badane w zakresie zmian temperatury 20-70°C. Dla każdej próbki o wymiarach 1,5 cm x 4 cm, były przeprowadzone co najmniej cztery cykle chłodzenia i ogrzewania.



Fot. 1. Układ pomiarowy do badania czujników tekstylnych na bodziec termiczny: 1 – multimetr Keithley, 2 – elektrody pomiarowe, 3 – pirometr Opti, 4 – komputer, 5 – źródło ciepła [17]

Badania sensoryczności na obecność cieczy organicznych przeprowadzono w tym samym układzie pomiarowym co badania sensoryczności na bodziec termiczny. W przypadku badań czułości na oddziaływanie cieczy próbka została wycięta w kształcie litery U (rys. 1). Dolna część próbki była zanurzana w cieczy do 2/3 wysokości od podstawy, co miało zapobiegać dostawaniu się cieczy do elektrod.



Rys. 1. Schemat przygotowania próbki do badania czułości na oddziaływanie cieczy organicznych [13]

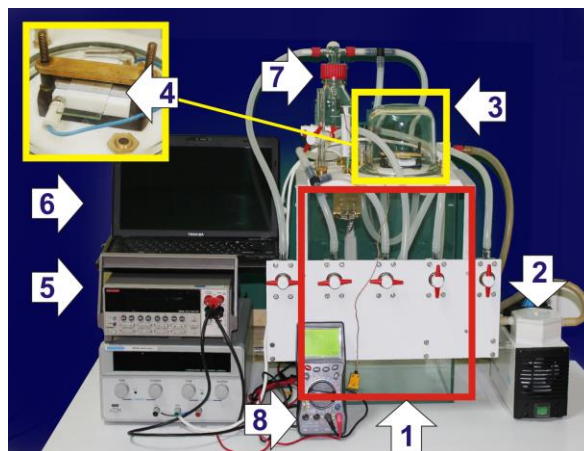
Badania sensoryczności na obecność par rozpuszczalników przeprowadzono w laboratoryjnym układzie pomiarowym – fot. 2. Stanowisko umożliwia pomiar wilgotności oraz temperatury atmosfery panującej w układzie oraz wytworzenie i wprowadzenie w układ pomiarowy par cieczy o określonym stężeniu. Układ pomiarowy składa się z akwarium służącego jako komora gazowa (1), pompy do mieszania oparów gazów (2), komory pomiarowej (3) zawierającej elektrody pomiarowe (4) podłączone do multimetru Keithley (5), sprzężonego z kom-

puterem. Komora gazowa jest używana do odparowania odpowiedniej ilości rozpuszczalnika. Ilość rozpuszczalnika, którą należy odparować w komorze gazowej, aby uzyskać założone stężenie równe np. 100 ppm, jest obliczana zgodnie ze wzorem (1)

$$Y = \frac{X \times M}{24.45}; \quad M = Y \times V \quad (1)$$

gdzie: Y – gęstość  $\text{mg/m}^3$ ,  
 X – parts per million,  
 M – masa cząsteczkowa,  
 V – objętość  $\text{m}^3$ .

Wewnątrz komory gazowej znajduje się termometr i czujnik wilgoci, dzięki czemu jest możliwe uzyskanie jednakowych warunków pomiarowych na poziomie  $23^\circ\text{C}$  i 25% Rh. Po odparowaniu rozpuszczalnika w komorze gazowej, opary przy użyciu pompy są przekazywane do komory pomiarowej, w której jest umieszczona badana próbka o wymiarach 2 cm x 4 cm, umieszczona na elektrodach pomiarowych. Właściwości sensoryczne podłoży tekstylnych były badane na opary różnych rozpuszczalników na podstawie rejestracji zmian rezystancji.



Fot. 2. Układ pomiarowy do badania czujników tekstylnych na opary cieczy:  
 1 – komora gazowa o objętości  $0,024 \text{ m}^3$ , 2 – pompa, 3 – komora pomiarowa,  
 4 – elektrody pomiarowe, 5 – multimetr Keithley, 6 – komputer, 7 – układ  
 zapewniający określoną wilgotność środowiska, 8 – termometr [17]

Czułość zadrukowanych dzianin funkcjonalizowanych na bodziec mechaniczny (odkształcenia sprężyste) oceniano na podstawie zmian rezystancji, jakie wywoływał zastosowany bodziec. Kinetyka zmian rezystancji pod wpływem zastosowanego bodźca była rejestrowana przy użyciu multimetru cyfrowego

firmy Keithley (fot. 3). Badania przeprowadzono przy sprzężeniu multimetru z maszyną wytrzymałościową Instron, stosując odległość między zaciskami  $l = 20$  mm, szerokość próbki 10 mm, stałą prędkość rozciągu, wynoszącą 2 mm/min.



Fot. 3. Stanowisko do badania czułości na odkształcenia mechaniczne [6]

### 3. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań oceny właściwości funkcjonalnych zadrukowanych podłoży tekstylnych oraz oceny ich trwałości po procesie wielokrotnego prania przedstawiono w poniższych tabelach.

W tabeli 3 zestawiono wyniki badań przewodnictwa elektrycznego zadrukowanych podłoży tekstylnych.

Tabela 3. Wyniki badań rezystywności powierzchniowej i skłonności do elektryzacji podłoży tekstylnych metodą indukcyjną

Wariant	Rodzaj podłoża	Rezystywność powierzchniowa, $\Omega$		Czas półzaniku ładunku $t_{50\%}$ , s	Współczynnik ekranowania S
		Przed praniem	Po praniu 25x		
Bez nadruku	Bawełna	$8.7 \cdot 10^{11}$	$8.6 \cdot 10^{11}$	10.85	0.02
	PA/PU	$4.7 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{12}$	31.17	0.01
Polipirol+kompozycja sieciująca	Bawełna	$6.6 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^6$	<0.01	0.78
Polipirol+dibutyrylochityna+kompozycja sieciująca	Bawełna	$5.6 \cdot 10^6$	$4.6 \cdot 10^7$	<0.01	0.95
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Bawełna	1666	1689	<0.01	0.81
	PA/PU	168	384	<0.01	0.82

Analiza wyników badań wskazuje, że na właściwości przewodzące zadrukowanych podłoży ma wpływ rodzaj surowca podłoża tekstylnego, jego ścisłość i chropowatość. Dżianina poliamidowo-poliuretanowa jest bardziej gładka i mniej włoskowata niż tkanina bawełniana. Wydruki uzyskane na dzianinie charakteryzują się lepszymi właściwościami przewodzącymi niż wydruki na tkaninie bawełnianej, co może wiązać się ze zwiększoną adhezyjnością pasty drukarskiej z włóknem bawełny.

Dobór warunków napromieniowania oraz składu ilościowego mieszaniny sieciującej UV opierał się na założeniu niewystępowania pod ich wpływem destrukcji tworzywa włókien, składających się na wyrób tekstylny i nie pogorszenia właściwości przewodzących.

W tabeli 4 i 5 zestawiono wyniki badań oceny aktywności antybakteryjnej otrzymanych wydruków na podłożach tekstylnych przed i po procesie prania.

Tabela 4. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych wydruków uzyskanych dla różnych kompozycji atramentowych modyfikowanych mieszaniną sieciującą UV (Ebecryl 2002+Esacure DP250) dla bakterii *E. coli* (gram-), na tekstyliach o różnym składzie surowcowym











Wariant	Rodzaj podłoża	Strefa hamowania bakterii mm		
		Przed praniem	Po 25 cyklach prania	Obraz próby przed praniem
Bez nadruku	Bawełna	0.0	0.0	
Polipirol+ kompozycja sieciująca	Bawełna	0.5	0.0	
Polipirol+ dibutyrylochityna+ kompozycja sieciująca	Bawełna	2.0	1.0	
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Tkanina BAWEŁNA	0.5	0.5	
	Dżianina „Wefloc”	0.5	0.5	

Tabela 5. Wyniki badań właściwości antybakteryjnych wydruków uzyskanych dla różnych kompozycji atramentowych modyfikowanych mieszaniną sieciującą UV (Ebecryl 2002+Esacure DP250) dla bakterii *B. subtilis* (gram+), na tekstyliach o różnym składzie surowcowym

Wariant	Rodzaj podłoża	Strefa hamowania bakterii mm		
		Przed praniem	Po 25 cyklach prania	Obraz próby przed praniem
Bez nadruku	Bawełna	0.0	0.0	
Polipirol+ kompozycja sieciująca	Bawełna	1.5	0.5	
Polipirol+ dibutyrylochityna+ kompozycja sieciująca	Bawełna	7.0	5.0	
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	Tkanina BAWĘLNA	7.0	4.5	
	Dzianina „Wefloc”	6.0	5.0	

Wyniki badań mikrobiologicznych dla kompozycji atramentowych na bazie polipirolu wskazują, że uzyskane atramenty wykazują strefy zahamowań dla bakterii gram dodatnich oraz dla gram ujemnych. Strefy zahamowań dla bakterii gram dodatnich są wyraźnie większe. Można również zauważyć, że uzyskany efekt antybakteryjny jest trwały.

W trakcie badań zaobserwowano, że wraz z dodatkiem dibutyrylochityny (DBC) w procesie polimeryzacji pirolu rosła strefa zahamowań wzrostu bakterii.

Komercyjne atramenty zawierające nanorurki węglowe, nie spełniają założonych w pracy funkcji antystatyczności i bakteriostatyczności. Bi-funkcyjność atramentów uzyskano poprzez dodatek do dyspersji nanorurek kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Wyniki badań sensoryczności na obecność cieczy organicznych przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, opisano na rysunku 1 i zestawiono w tabeli 6.



Tabela 6. Wyniki badań współczynnika sensoryczności różnych cieczy, dla wydruków uzyskanych z wybranych kompozycji atramentowych na tkaninie bawełnianej

Ciecze		Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$		
		%		
		Polipirol+ kompozycja sieciująca	Polipirol+ dibutyrylochityna + kompozycja sieciująca	Aquacyl+ kompozycja sieciująca+ DBSA
Polarne protonowe	Metanol	100	38	68
	Etanol	99	42	77
Polarne aprotonowe	Aceton	59	20	83
	Acetonitryl	97	21	42
Apolarne	Toluen	47	11	63
	Benzen	16	3,5	86

Zebrane w tabeli 6 wartości współczynników sensoryczności są średnią z 25 pomiarów. Jak wynika z wartości współczynnika sensoryczności, zawartych w tabeli 6, szczególną wrażliwością sensoryczną na działanie wytypowanych w badaniach cieczy charakteryzują się wydruki kompozycjami na bazie nanorurek węglowych oraz polipirolu. Dodatek dibutyrylochityny do polipirolu powoduje osłabienie działania sensorycznego badanych wydruków. Analizując wyniki badań czułości sensorycznej zadrukowanych tekstyliów kompozycjami polipirolowymi na bodźce chemiczne w postaci cieczy, można zauważyć, że inaczej reagują one na ciecze polarne i niepolarne. Wynika to prawdopodobnie z faktu występowania wiązań sprzężonych w strukturze polipirolu oraz jego polarności.

Wyniki badań sensoryczności nadruków na wybranym podłożu tekstylnym na obecność par cieczy organicznych, przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na opary cieczy wydruków uzyskanych dla wybranych kompozycji atramentowych, na tkaninie bawełnianej

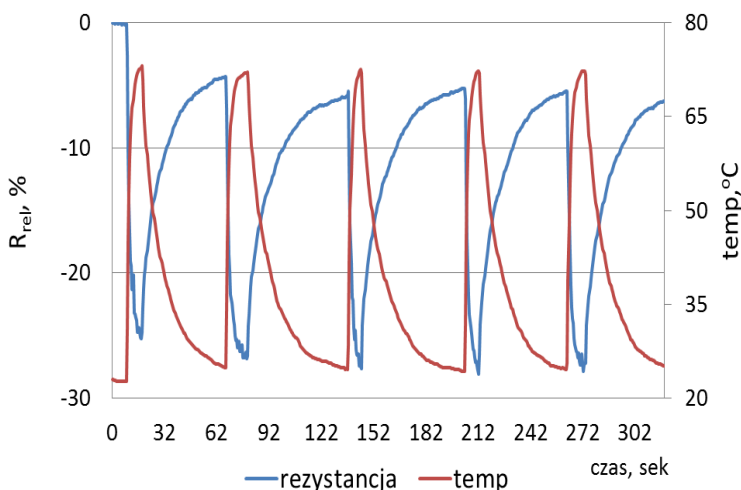
Opary cieczy		Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$		
		%		
		Polipirol+ kompozycja sieciująca	Polipirol+ dibutyrylochityna + kompozycja sieciująca	Aquacyl+ kompozycja sieciująca+ DBSA
Polarne protonowe	Metanol	41	9	37
	Etanol	71	18	11
Polarne aprotonowe	Aceton	21	9	38
	Acetonitryl	35	14	14
Apolarne	Toluen	35	4	10
	Benzen	15	3.5	32

Z wartości zestawionych w tabeli 7 wynika, że szczególną wrażliwością sensoryczną na działanie oparów cieczy organicznych wykazywały się wydruki wykonane kompozycjami na bazie nanorurek węglowych i polipirolową.

Wyniki badań sensoryczności na bodziec termiczny przeprowadzone w laboratoryjnym układzie pomiarowym, zestawiono w tabeli 8 oraz na rys. 2. Próbkę były poddawane ciągłej ocenie zmian rezystancji i temperatury. Badania zostały przeprowadzone w sposób cykliczny.

Tabela 8. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na bodziec termiczny wydruków uzyskanych dla wybranych kompozycji atramentowych na tkaninie bawełnianej

Wariant	Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$ %
Polipirol+kompozycja sieciująca	41
Polipirol+dibutyrylochityna+kompozycja sieciująca	27
Aquacyl+kompozycja sieciująca+DBSA	53



Rys. 2. Zależność współczynnika sensoryczności od temperatury dla kompozycji atramentowej polipirolowo-dibutyrylochitynowej na tkaninie bawełnianej

Na prezentowanym wykresie są pokazane cykliczne pomiary sensoryczności dla próbek ogrzewanych i chłodzonych.

Wyniki badań zawarte w tabeli 8 prezentują średnią wartość współczynnika sensoryczności obliczonego na podstawie danych zbiorczych pięciu powtórzeń, każdego cyklu ogrzewania i chłodzenia. Analizując wyniki badań na bodziec termiczny, można zauważyć, że dodatek dibutyrylochityny wpływa negatywnie na czułość sensoryczną wydruków.

Należy zauważyć, że wyniki badań reakcji sensorycznych zadrukowanych podłoży tekstylnych, w pomiarach cyklicznych zachowują wyjściową wartość wskaźnika sensoryczności w każdym cyklu pomiarowym.

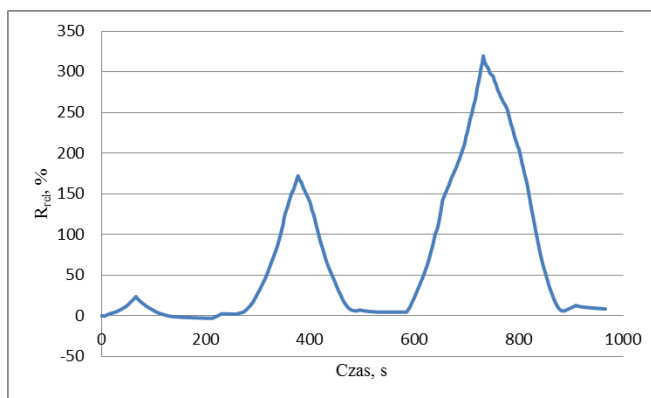
Kolejnym etapem badań właściwości sensorycznych było ocenienie sensoryczności wydruków na bodziec mechaniczny. Jako podłoże tekstylne przyjęto dzianinę. Czułość sensoryczną zadrukowanych dzianin na odkształcenia sprężyste oceniano na podstawie zmian rezystancji, jakie wywoływał czynnik mechaniczny (tabela 9).

Tabela 9. Wyniki badań współczynnika sensoryczności na bodziec mechaniczny wydruków uzyskanych z kompozycji atramentowej AquaCyl na podłożu dzianym

	Dzianina zadrukowana w stanie swobodnym			Dzianina zadrukowana w stanie rozciągniętym		
Siła N	0.40	1.07	2.66	0.46	0.99	1.74
Wydłużenie mm	2	4	6	2	4	6
Współczynnik sensoryczności $R_{rel}$ %	28	176	324	5,7	51	162

W przypadku badania czułości sensorycznej na bodziec mechaniczny wybrano dzianiny rewersyjne, które nie ulegają stałym odkształceniom w szerokim zakresie deformacji. Wydruki zostały wykonane z wykorzystaniem kompozycji atramentowej nanorurek węglowych z dodatkiem alifatycznego akrylanu uretanu dzięki czemu nie ulegają one pękaniu. Pozwala to uzyskać wielokrotną powtarzalność przy cyklicznym oddziaływaniu odkształceń sprężystych.

Analizując wyniki zawarte w tabeli 9, zaobserwowano, że dzianiny zadrukowane w stanie swobodnym charakteryzują się dużo wyższym współczynnikiem sensoryczności niż dzianiny zadrukowane w stanie rozciągniętym.



Rys. 3. Reakcja sensoryczna na czynnik mechaniczny dzianiny zadrukowanej w stanie swobodnym kompozycją AquaCyl w procesach cyklicznego rozciągania-odprężania  $\Delta l_1 = 2$  mm,  $\Delta l_2 = 4$  mm,  $\Delta l_3 = 6$  mm

Na podkreślenie zasługuje fakt, że wyniki badań rezystancji oraz badań w zakresie odkształceń rewersyjnych są powtarzalne. Zadrukowane dzianiny obciążane siłą kierunkową ze stałą prędkością wykazują równocześnie wzrost odkształcenia i rezystancji elektrycznej. Charakter wzrostu rezystancji jest liniowy.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż wraz ze zmianą odkształceń materiału zmienia się proporcjonalnie rezystancja, co pozwala na wykorzystanie tak zadrukowanych dzianin jako sensorów rezystancyjnych.

## 4. WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań dowodzą, iż uzyskano kompozycje atramentowe w postaci dyspersji wodnych z odpowiednich substancji funkcjonalnych takich, jak: polipirol, polipirol w kompozycji z dibutyrylochityną oraz nanorurki węglowe.

Otrzymane kompozycje atramentowe naniesione na podłoża tekstylne technikami drukarskimi, nadają tekstyliom właściwości funkcjonalne, co umożliwia ich wykorzystanie do wytworzenia produktów o specyficznym zastosowaniu. Produktów o zwiększonym przewodnictwie elektrycznym, produktów o właściwościach antybakteryjnych oraz reagujących na różne bodźce zewnętrzne. Produkty te mogą być wykorzystane zarówno w warunkach życia codziennego, jak również w określonych działach techniki oraz medycyny.

Możliwe to było dzięki kompleksowo przeprowadzonej analizie właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych kompozycji atramentowych, istotnych z punktu widzenia ich aplikacji technikami drukarskimi na podłoża tekstylne, jak również uwarunkowania efektów ich funkcjonalności i trwałości związania z podłożem.

## Literatura

- [1] **Hochella Jr.M.F.:** *There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry.* *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 66/5, 2002, 735-743.
- [2] **Ornat M., Malinowska G., Brzeziński S., Kowalski M.:** *Antialletgische Textilien Schutzund Gebrauchs-Eigenschaften.* *Textilvetedlung*, 16/5-6, 1998, 98-101.
- [3] **Tang S.L.P.:** *Recent developments in flexible wearable electronics for monitoring applications.* *Transactions of the Institute of Measurement and Control* 29, 2007, 283-300.
- [4] **Marculescu D., Marculescu R., Zamora N.H., Stanley-Marbell P., Khosla P.K., Park S., Jayaraman S., Jung S., Lauterbach C., Weber W., Kirstein T., Cottet D., Grzyb J., Troster G., Jones M., Martin T., Nakad Z.:** *Electronic textiles: A platform for pervasive computing.* *Proceedings of the IEEE* 91, 2003, 1995-2018.
- [5] **Furtak N.T., Skrzetuska E., Krucińska I.:** *Development of Screen-Printed Breathing Rate Sensors.* *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 21, 6(102), 2013, 84-88.
- [6] **Krucińska I., Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W.:** *Prototypes of Carbon Nanotube-Based Textile Sensors Manufactured by the Screen Printing Method.* *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 20, 2(91), 2012, 79-83.
- [7] **Catrysse M., Puers R., Hertleer C., Van Langenhove L., van Egmond H., Matthys D.:** *Towards the integration of textile sensors in a wireless monitoring suit.* *Sensors and Actuators A-Physical* 114, 2004, 302-311.
- [8] **Clemens F., Wegmann M., Graule T., Mathewson A., Healy T., Donnelly J., Ullsperger A., Hartmann W., Papadas C.:** *Computing fibers: A novel fiber for intelligent fabrics?* *Advanced Engineering Materials* 5, 2003, 682-687.
- [9] **Freitas R.A. Jr.:** *Nanotechnology, Nanomedicine and Nanosurgery.* *International Journal of Surgery*, 3(4), 2005, 243-246.
- [10] **Teodorczyk J., Teodorczyk A., Michałowski W.:** *Druk cyfrowy na materiałach tekstylnych.* *Przegląd włókienniczy*, 2/2004, 13-15.
- [11] **Kamiński B.:** *Cyfrowy prepress, drukowanie i procesy wykończeniowe.* Wydanie II, Translator s.c., Warszawa 2001.
- [12] Opis patentowy **Szosland L., Janowska G.:** *Sposób wytwarzania dibutyrylochityny.* Patent PL 169077 B1 1996.
- [13] **Skrzetuska E.:** Rozprawa doktorska nt. *Badania nad wytworzeniem funkcjonalnych nanomateriałów w postaci dyspersji wodnych i ich depozycją na podłoża tekstylne.* Łódź 2013.
- [14] **Tong H., Bischoff M., Nies L., Applegate B., Turco R.F.:** *Impact of fullerene (C60) on a Soil Microbial Community.* *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007, 2985-2991.
- [15] **Gupta A.K., Nicol K.:** The use of sulfur in dermatology, *Journal of drugs in dermatology*, 8-9, 2004, 427-431.
- [16] **El-Molla M.M.:** *Synthesis of polyurethane acrylate oligomers as aqueous UV-curable.* *Dyes and Pigments (Elsevier)*, 74, 2007, 371-379.
- [17] **Skrzetuska E., Urbaniak-Domagala W., Lipp-Symonowicz B., Krucińska I.:** *Giving Functional Properties to Fabrics Containing Polyester Fibres from Poly (Ethylene Terephthalate) with the Printing Method.* *Polyester.* InTech, 2012, 339-356.

## **RESEARCH ON ELABORATION OF FUNCTIONAL NANOMATERIALS IN THE FORM OF AQUEOUS DISPERSIONS AND THEIR DEPOSITION ONTO TEXTILE SUBSTRATES**

### **Summary**

The aim of this study was to development of printing materials in the form of aqueous dispersions of nanoparticles, giving multifunctional properties to textiles: bacteriostatic, antistatic and sensory. It was attempted to develop procedures for production of nanomaterials' possessing with the aforementioned properties in the form of aqueous dispersions applicable in digital and screen printing. After analyzing the literature concerning the potential for multifunctional activity of nanomaterials, the attention was focused on the research of aqueous dispersions of: polypyrrole, polypyrrole and dibutylchitin complex, as well as on aqueous dispersion of carbon nanotubes. Analyzing the efficiency of the manufactured aqueous dispersions of nanomaterials in the range of giving the assumed multifunctional properties to textiles the quality, and durability of the obtained printouts, in the research of the modification process the aqueous dispersions of nanomaterials and the textile matrix was additionally taken into consideration, while using several properly selected auxiliary substances. The results of research and conclusions presented in this work can provide the basis for the development of multifunctional activity textile products with the use of printing techniques. They may also constitute a source of information for further research concerning functionalization of textile substrates.

ISSN 0076-0331