

Bezpieczne użytkowanie odzieży ostrzegawczej

– ocena degradacji fotochemicznej materiałów polimerowych

W artykule przedstawiono wyniki badań odporności wybranych materiałów tła odzieży ostrzegawczej na degradację pod wpływem promieniowania UV oraz koncepcję zastosowania barwników fotochromowych do indykacji degradacji tych materiałów. Zaprezentowano również konstrukcję oraz wyniki badań prototypowych indykatorów.

Warning clothing safe use

This article presents the results of a study on the resistance of selected background materials of warning clothing to UV radiation-based degradation. The construction and results of tests of UV photochromic indicators of degradation used in warning clothing are also discussed.

Wstęp

Według danych statystycznych [1] w 2008 r. liczba pracowników zatrudnionych w rolnictwie, łowiectwie, leśnictwie oraz budownictwie – czyli w większości na zewnętrznych stanowiskach pracy – wynosiła 2,98 mln. Praca w przestrzeni otwartej łączy się z ekspozycją na naturalne promieniowanie nadfioletowe, której intensywność oraz częstotliwość różni się znacznie w zależności od grupy zawodowej, a te wartości mają bezpośredni wpływ na poziom ryzyka zawodowego oraz czas degradacji stosowanych środków ochrony indywidualnej. Najliczniejsze spośród ekspozowanych na promieniowanie UV grup zawodowych to rolnicy produkcji roślinnej i ogrodnicy, a także robotnicy budowlani robót stanu surowego [2, 3].

Niektórzy pracownicy z wymienionych grup wyposażeni są w odzież ostrzegawczą wykonaną z materiałów polimerowych, charakteryzujących się ograniczoną odpornością na promieniowanie nadfioletowe. W wyniku procesów degradacji fotochemicznej polimerów zmieniają się ich właściwości fizyczne i chemiczne. W przypadku materiałów tła odzieży ostrzegawczej ekspozycja na promieniowanie nadfioletowe powoduje zmianę barwy materiału tła, tzw. blaknięcie materiału [4].

Utrata parametrów ochronnych odzieży ostrzegawczej jest szczególnie niebezpieczna dla jej użytkowników, ponieważ ogranicza znacznie ich widzialność na drodze, co może być przyczyną wypadków. Ponadto, proces zmiany barwy odzieży jest praktycznie niemożliwy do dostrzeżenia gołym okiem ze względu na relatywnie długi okres, w którym następuje oraz niewielki zakres zmian intensywności barwy. Powoduje to brak możliwości określenia czasu bezpiecznego użytkowania odzieży ostrzegawczej. Obecnie najczęściej stosowanym kryterium decydującym o wycofaniu tej odzieży jest jej uszkodzenie mechaniczne lub intensywne zabrudzenie niemożliwe do usunięcia.



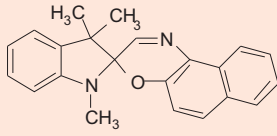
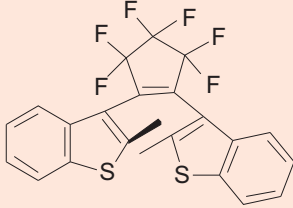
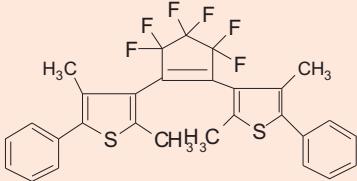
Fot. Diego Cervo/BigStockPhoto

Skutecznym rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie indykatorów, informujących pracowników o konieczności wycofania odzieży, która uległa procesowi degradacji fotochemicznej. Indykatory te będą informowały pracowników o przekroczeniu dopuszczalnego czasu użytkowania odzieży ostrzegawczej, utracie ich właściwości fotochromowych – zdolności do zmiany barwy podczas ekspozycji na promieniowanie słoneczne. W niniejszej publikacji przedstawiono koncepcje wytwarzania fotochromowych indykatorów procesów degradacji materiałów oraz wyniki badań laboratoryjnych modeli tych indykatorów.

Badane materiały

Do badań wytypowano materiały tła odzieży ostrzegawczej produkowane przez dwóch polskich producentów: dwie dzianiny poliestrowe (pierwsza o barwie fluorescencyjnej pomarańczowej, druga o barwie

Tabela 1. Zestawienie barwników fotochromowych przeznaczonych do konstrukcji indykatorów degradacji materiałów tła odzieży ostrzegawczej
 Table 1. Specification of photochromic dyes used in degradation indicators of background materials of warning clothing

| Symbol producenta | Nazwa barwnika | Wzór chemiczny |
|-------------------|---|---|
| T1259 | 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyl[2,1-b][1,4]oksazyna |  |
| B2287 | 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten |  |
| B2629 | 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten |  |

fluorescencyjnej żółtej) oraz dwie tkaniny poliestrowo-bawełniane (o takich samych kolorach).

Do konstrukcji indykatorów procesów degradacji wytypowano barwniki fotochromowe z grupy spirooksazyn oraz diaryloetenów, których czystość, według deklaracji producenta, wynosiła powyżej 97%. Do wytworzenia indykatorów wykorzystano octan etylu jako rozpuszczalnik oraz polistyren jako nośnik polimerowy. Zestawienie barwników zastosowanych do konstrukcji indykatorów podano w tabeli 1.

Materiały tła odzieży ostrzegawczej

W celu ustalenia odporności wybranych materiałów tła odzieży ostrzegawczej, próbki tkanin i dzianin poddano naświetlaniu naturalnym promieniowaniem słonecznym, a do wyznaczania natężenia napromienienia oraz całkowitego napromienienia dla zakresów UVA i UVB zastosowano dozometr elektroniczny. Po każdym z cykli ekspozycji dla badanych materiałów odzieżowych wyznaczano współrzędne trójchromatyczne oraz współczynnik luminancji świetlnej. Krzywe spektralne odbicia oraz współrzędne trójchromatyczne badanych próbek materiałów tła wyznaczono z zastosowaniem reflektometru typ Mini Scan XE,

o geometrii oświetlenia i obserwacji d/45. Pomiary wykonano w odniesieniu do ceramicznego wzorca bieli oraz wzorca czerni [5, 6, 7].

Barwniki fotochromowe

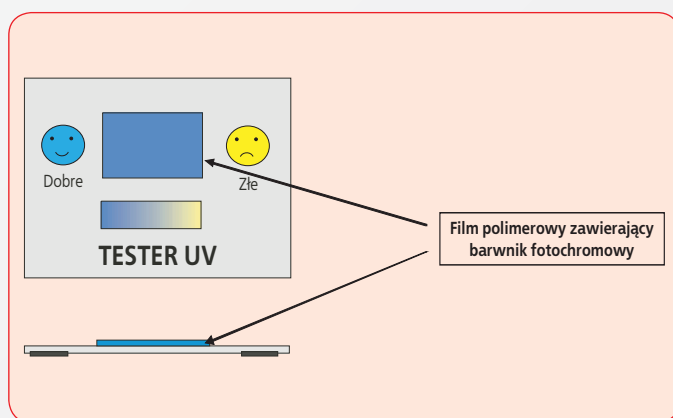
Próbki barwników w filmach polimerowych naświetlano z wykorzystaniem lampy ksenonowej w cyklach 8-godzinnych (od 8 do 50 cykli naświetlań, w zależności od odporności barwnika). W ciągu każdego z cykli ekspozycji mierzono całkowite napromienienie, a po ich zakończeniu wyznaczano absorpcję filmów polimerowych dla określonej długości fali (od 540 nm do 600 nm), z wykorzystaniem spektrofotometru. Do inicjacji reakcji fotochromowej wykorzystano lampę błyskową o wysokiej powtarzalności energii błysku. Przyjęto, że barwnik ulega degradacji fotochemicznej, jeśli jego absorpcja dla badanej długości fali spada do 0,1.

Konstrukcja indykatorów fotochromowych

Opracowana koncepcja wytwarzania indykatorów procesów degradacji środków ochrony indywidualnej pod wpływem UV została oparta na wykorzystaniu barwników fotochromowych, przyjęto bowiem założenie, że barwnik fotochromowy powinien ulegać reakcji fotochromowej absorbując promieniowanie słoneczne, co powoduje wzbudzenie cząsteczki barwnika oraz powstanie nowego pasma absorpcji w obszarze widzialnym (barwy).

Jednocześnie, absorpcja promieniowania nadfioletowego, następująca w czasie użytkowania środka ochrony indywidualnej, powinna powodować degradację barwnika fotochromowego. Zanik reakcji fotochromowej (brak zmiany barwy wskaźnika pod wpływem UV) to dla użytkownika danego środka ochrony indywidualnej informacja o konieczności wycofania tego środka z użytkowania.

Na podstawie przedstawionych powyżej założeń konstrukcyjnych wykonano modele indykatorów fotochromowych, a następnie wycięte elementy filmów polimerowych naklejono na matowe podłoże, wykonane z tworzywa sztucznego. Schemat konstrukcji indykatora degradacji materiału tła odzieży ostrzegawczej pod wpływem promieniowania nadfioletowego przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat konstrukcji indykatora degradacji materiału tła odzieży ostrzegawczej pod wpływem promieniowania nadfioletowego

Fig. 1. An indicator of UV degradation of background material of warning clothing

Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań starzenia materiałów tła odzieży ostrzegawczej w warunkach laboratoryjnych, z wykorzystaniem ksenotestu oraz na stanowiskach pracy, przyjęto założenie, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za degradację barwników fotochromowych jest promieniowanie UVB. Na rys. 2. przedstawiono przykładową zależność zmian współrzędnych trójchromatycznych dla dzianiny poliestrowej pomarańczowej od całkowitego napromienienia dla zakresu UVB.

W tabeli 2. podano wartości całkowitego napromienienia dla zakresu promieniowania UVB, dla których następuje utrata właściwości ochronnych badanych materiałów tła odzieży ostrzegawczej.

Zaobserwowano, że badane próbki tkanin poliestrowo-bawełnianych charakteryzują się znacznie większą odpornością na degradację fotochemiczną w stosunku do dzianin poliestrowych. Próbki materiału tkaniny poliestrowo-bawełnianej pomarańczowej uległy degradacji po ekspozycji na całkowite napromienienie około $6,66 \cdot 10^5$ [J/m²] (co odpowiada ekspozycji 23-dniowej, w warunkach intensywnego nasłonecznienia), a tkaniny żółtej – $1,65 \cdot 10^6$ [J/m²], co odpowiada ekspozycji przez 55 dni. Uzyskane wyniki badań odporności na UV wybranych materiałów tła odzieży ostrzegawczej zostały wykorzystane do konstrukcji indykatorów fotochromowych.

Do konstrukcji indykatorów wykorzystano barwniki wymienione w tabeli 1. Barwniki te ulegają odwracalnej reakcji fotochemicznej, której efektem jest powstanie barwnej formy wzbudzonej [9, 10, 11]. Znormalizowane widma absorpcji wybranych barwników fotochromowych w stanie podstawowym i wzbudzonym przedstawiono na rysunkach od 3 do 5.

Na podstawie przedstawionych widm absorpcji można stwierdzić, że w stanie podstawowym badane związki są bezbarwne, natomiast w stanie wzbudzonym następuje powstanie intensywnej barwy czerwonej lub niebieskiej wskaźników.

Tabela 2. Wartości całkowitego napromienienia dla zakresu naturalnego promieniowania UVB, dla których następuje utrata właściwości ochronnych badanych materiałów tła odzieży ostrzegawczej

Table 2. The value of UVB irradiation causing degradation of background materials of warning clothing

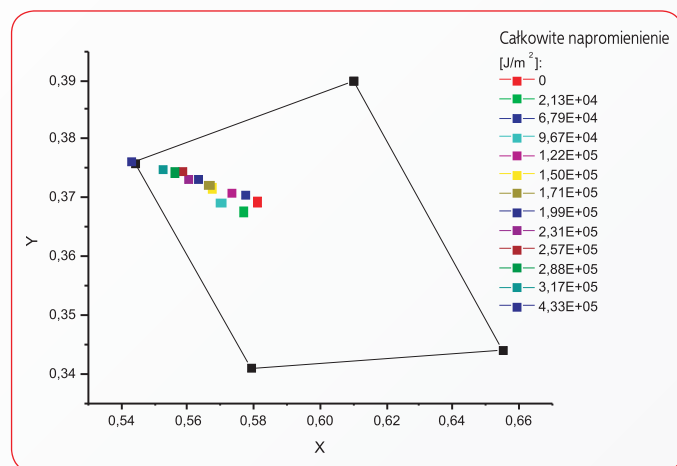
| Nazwa próbki | Czas ekspozycji (liczba dni) | Całkowite napromienienie dla zakresu UVB [J/m ²] |
|---|------------------------------|--|
| Dzianina poliestrowa pomarańczowa | 15 | $4,33 \cdot 10^5$ |
| Dzianina poliestrowa żółta | 19 | $5,51 \cdot 10^5$ |
| Tkanina poliestrowo-bawełniana pomarańczowa | 23 | $6,66 \cdot 10^5$ |
| Tkanina poliestrowo-bawełniana żółta | 55 | $1,65 \cdot 10^6$ |

Tabela 3. Wyniki badań odporności wybranych barwników fotochromowych na promieniowanie nadfioletowe, z zastosowaniem ksenotestu

Table 3. Results of a test of UV resistance for selected photochromic dyes, using xenotest

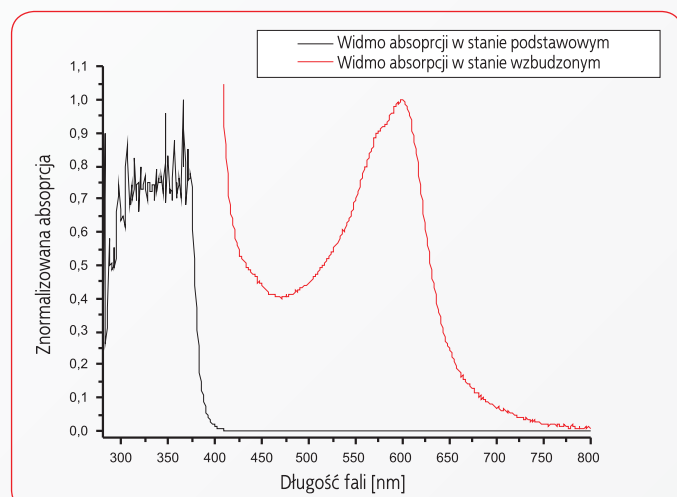
| Symbol | Nazwa barwnika | Czas ekspozycji* [h] | Całkowite napromienienie [J/m ²] |
|--------|--|----------------------|--|
| T1259 | 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyna | 280 | $6,5 \cdot 10^5$ |
| B2287 | 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten | 650 | $1,62 \cdot 10^6$ |
| B2629 | 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5-fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten | 180 | $4,37 \cdot 10^5$ |

* Ekspozycja na sztuczne promieniowanie UV w ksenoteście



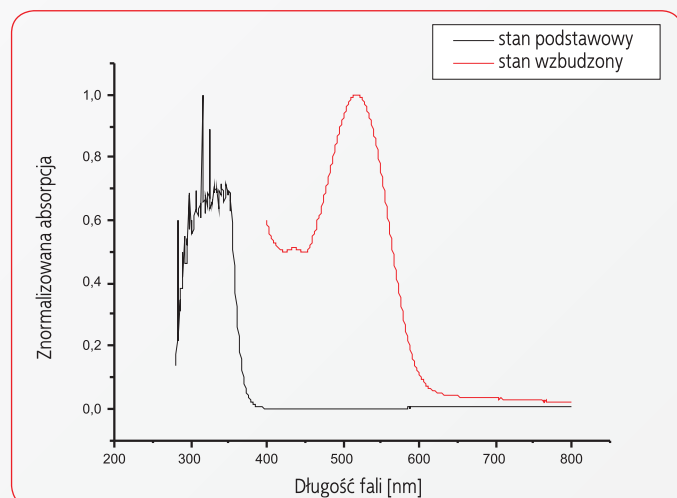
Rys. 2. Zależność współrzędnych trójchromatycznych naświetlanej dzianiny poliestrowej pomarańczowej od całkowitego napromienienia naturalnego promieniowania UVB

Fig. 2. Change in tristimulus values of polyester orange knitwear depending of UVB irradiance



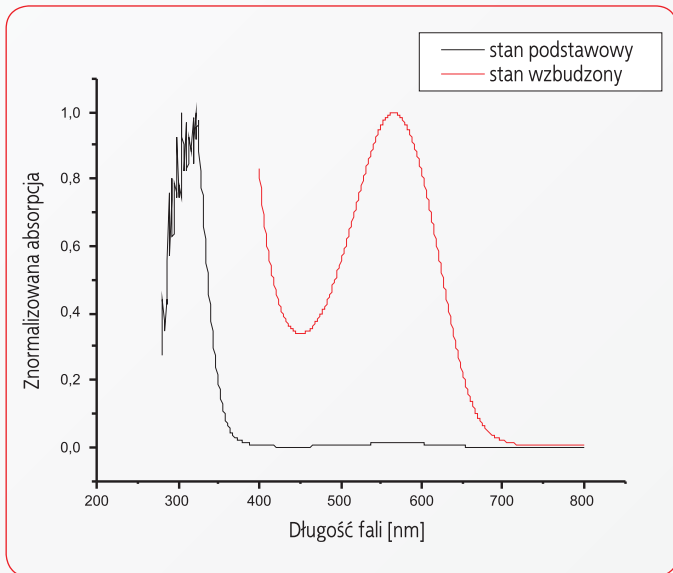
Rys. 3. Znormalizowane widmo absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny w stanie podstawowym i wzbudzonym

Fig. 3. Normalized absorption spectra of 1,3,3-trimethylspiro[indolin-2,3'-3[H]naphyl[2,1-b][1,4]oxazine in ground and excited state



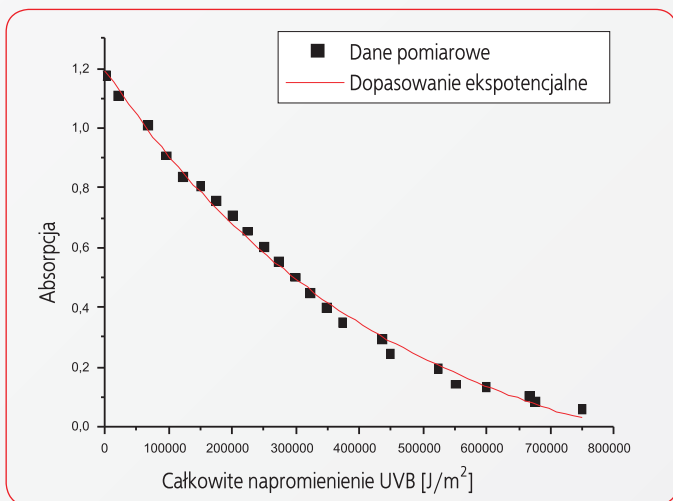
Rys. 4. Znormalizowane widmo absorpcji 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie podstawowym i wzbudzonym

Fig. 4. Normalized absorption spectra of 1,2-Bis[2-methylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopenten in ground and excited state



Rys. 5. Znormalizowane widma absorpcji 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5-fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu, w stanie podstawowym i wzbudzonym

Fig. 5. Normalized absorption spectra of 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene in ground and excited state



Rys. 6. Zmiana absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny w zależności od całkowitego napromienienia

Fig. 6. Change of absorption of 1,3,3-trimethylspiro[indolin-2,3'-3[H]naphthyl[2,1-b][1,4]oxazine depending on UV irradiation

Na rysunku 6. przedstawiono przykładową krzywą zależności absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny zmierzoną dla długości fali 600 nm od całkowitego napromienienia dla zakresu UVB.

Krzywą zaniku barwnika w czasie dopasowano za pomocą funkcji eksponentialnej. Przyjęto założenie, że indykator ulega trwałemu odbarwieniu w przypadku, gdy absorpcja dla wybranej długości fali spada do wartości 0,1. Zestawienie wyników badań odporności wybranych barwników fotochromowych na promieniowania nadfioletowe UVB przedstawiono w tabeli 3.

Podsumowanie

Wyniki badań odporności wybranych barwników fotochromowych na promieniowanie nadfioletowe wykazały, że mogą one zostać zastosowane do konstrukcji indykatorów degradacji materiałów tła odzieży

ostrzegawczej. Barwniki te charakteryzują się zróżnicowaną odpornością na promieniowanie nadfioletowe.

Na podstawie porównania wyników badań odporności na degradację barwników fotochromowych oraz materiałów tła odzieży ostrzegawczej można stwierdzić, że:

- indykator fotochromowy w postaci filmu polimerowego zawierającego 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny wykazuje odporność na degradację zbliżoną do materiału tła wykonanego z tkaniny poliestrowo-bawełnianej w kolorze fluorescencyjnym pomarańczowym, oraz dzianiny poliestrowej o barwie żółtej

- indykator fotochromowy w postaci filmu polimerowego zawierającego 1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten wykazuje odporność na degradację zbliżoną do wybranego materiału tła wykonanego z tkaniny poliestrowo-bawełnianej w kolorze fluorescencyjnym żółtym

- indykator fotochromowy w postaci filmu polimerowego zawierającego 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5-fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten charakteryzuje się odpornością na degradację fotochemiczną zbliżoną do degradacji dzianiny poliestrowej pomarańczowej.

Należy oczekiwać, że zastosowanie opracowanych indykatorów informujących pracowników o konieczności wycofania środków ochrony indywidualnej, które uległy procesowi degradacji fotochemicznej, przyczyni się do poprawy bezpieczeństwa pracowników zatrudnionych na zewnętrznych stanowiskach pracy, szczególnie pracowników budowy dróg oraz pracowników budowlanych.

PIŚMIENNICTWO

- [1] *Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej*. GUS, Warszawa 2009
- [2] Working group report: *Ultraviolet radiation & Health. Current knowledge of exposure and health risks*. Afsse, InVS, Afsaps, May 2005
- [3] Sprawozdanie etapowe. Projekt 2.R.12 „Opracowanie metody oceny ryzyka zawodowego przy ekspozycji łącznej na naturalne promieniowanie UV i czynniki chemiczne”, program wieloletni pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” etap I, s. 2008-2010
- [4] K. Łęzak *Odzież ochronna ostrzegawcza. Wpływ użytkowania na właściwości ochronne*. „Promotor” 1-2/2007, s. 36-8
- [5] PN-EN 471:2005 *Odzież ostrzegawcza o intensywnej widzialności*
- [6] PN-EN ISO 105-B02:2006 *Tekstyli. Badania odporności wybarwień. Część B02 Odporność wybarwień na działanie światła sztuczne. Test płowienia w świetle łukowej lampy ksenonowej*
- [7] CIE 15.2 “Colorimetry”. International Commission on Illumination. 1986
- [8] V.S. Marestev, N.L. Zaichenko *Peculiarities of photochromic behaviour of spiropyrans and spirooxazines*. “Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry” 104, pp. 197-202, 1997
- [9] YiYu-Rim, Lee In-Ja *Photoreaction of spirophenanthooxazine dispersed in polystyrene film at room temperature*. “Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry” 151, p. 89-94, 2002
- [10] Irie Masahiro *Photochromic diarylethenes for photonic devices*. “Pure and Applied Chemistry”, Vol. 68 No. 7 pp. 1367-1371, 1996
- [11] C. Salemi, G. Giusti, R. Gugliemetti *DABCO effect on the photodegradation of photochromic compounds in spiro[indoline-pyran] and spiro[indoline-oxazine] series*. “Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry” 86 (1995) p. 247-253

Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowywanego w latach 2008-2010 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.