

## **Delovanje sončne svetlobe na vlakna**

### **Absorpcija svetlobe, emisijski pojavi in svetlobna obstojnost**

*Sončna svetloba je elektromagnetno valovanje, ki sodeluje pri nastanku celuloze, gradniku mnogih naravnih in kemičnih vlaken, po drugi strani pa povzroča njihovo naravno razgradnjo, tako imenovano svetlobno degradacijo.*

*V sestavku so predstavljene fizikalne osnove absorpcije svetlobe in spremljajoči emisijski pojavi s poudarkom na vplivih ultravijolične svetlobe. Opisani so modeli in mehanizmi svetlobne degradacije celuloze, keratina, fibroina, poliamidov, polietilentereftalata, poliolefinov, polivinilalkohola, klorovih polimerov in poliakrilonitrila. Poleg molekulske strukture vplivajo na svetlobno degradacijo tudi številni drugi dejavniki: prisotna barvila, pigmenti, apreture, kovinske nečistoče, nadmolekulska struktura, izpostavljena površina, temperatura, vlaga, osvetljenost idr. V zadnjem delu sestavka so predstavljeni svetlobna obstojnost vlaken, makromorfološke spremembe na polipropilenu in poliamidib in UV stabiliziranje.*

*Ključne besede: ultravijolična svetloba, absorpcija svetlobe, emisijski pojavi, degradacija, fotooksidacija, fotoliza, svetlobna obstojnost, UV stabiliziranje, TiO<sub>2</sub>, morfologija*

#### **Effect of Sun-Sky Radiation on Fibres Light Absorption, Emission Phenomena and Light-Fastness**

*The sun-sky radiation is an electromagnetic waveness, which takes part in the synthesis of cellulose, the polymer that constitutes many natural and man-made fibres. On the other hand the sun-sky radiation causes natural degradation of cellulose.*

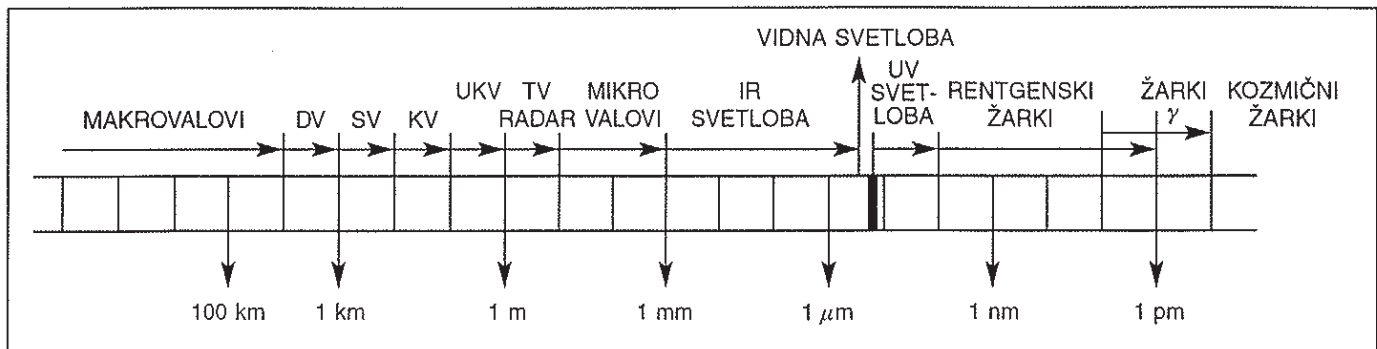
*In the article the physical principles of the light absorption and accompanying emission phenomena with the emphasis on the ultraviolet influences are described. The models and mechanisms of UV degradation of cellulose, keratin, fibroin, polyamides, poly(ethyleneterephthalate), polyolefins, poly(vinyl alcohol), chloro and polyacrylonitrile polymers are presented. Beside molecular structure of polymeric materials there are many other factors which are responsible for the light degradation: dyes, pigments, finishes, metallic impurities, supermolecular structure, exposed surface, temperature, moisture, irradiation intensity, etc. The light-fastness of textile fibres, macromorphological changes on polypropylene and polyamide fibres and UV stabilization are also presented.*

*Keywords: ultraviolet radiation, light absorption, emission phenomena, degradation, fotooxidation, photolysis, light-fastness, UV stabilization, TiO<sub>2</sub>, morphology*

#### **1.0 UVOD**

Spekter elektromagnetnega valovanja (slika 1) sega od makrovalov (od 30 do 10 km), radijskih valov (od več 10 km do 10 cm), mikrovalov (od 100 do 0,1 mm),

infrardeče svetlobe (od 1 mm do 800 nm), vidne svetlobe (od 800 do 400 nm), slede ultravijolična svetloba (od 400 do 10 nm), rentgenski žarki (od 10 do 0,001 nm), gama žarki (pod 10 pm) in kozmični žarki pod 0,1 pm.



Slika 1: Spekter elektromagnetnega valovanja [1]

Elektromagnetno valovanje si predstavljamo tudi kot delce – fotone, ki se gibljejo z enako hitrostjo, vendar imajo različno energijo (enačba 1):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

kjer je:

- E – energija,
- h – Planckova konstanta ( $6,62517 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),
- $\nu$  – frekvenca,
- c – hitrost (v vakuumu je  $2,99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) in
- $\lambda$  – valovna dolžina elektromagnetnega valovanja.

Sončna svetloba (sončno sevanje) je elektromagnetno valovanje, ki ga seva Sonce. Površino Zemlje doseže le določen delež neposredne sončne svetlobe, ki se ne absorbira v atmosferi (ang. *sunlight*). Ostala svetloba izvira iz razpršeno odbite svetlobe na delcih v atmosferi in jo seva atmosfera v vseh smereh (ang. *skylight*). Ta svetloba je praviloma večjih energij, ker se na delcih odbija le svetloba krajših valovnih dolžin. Spekter svetlobe, ki doseže površino Zemlje, obsega valovne dolžine od približno  $2,6 \mu\text{m}$  do  $290 \text{ nm}$ . Od tega predstavlja okrog 55 % infrardeča svetloba (IR), 40 % vidna svetloba in okrog 5 % ultravijolična svetloba (UV) [2]. Gostota svetlobnega toka posameznih sevanj se spreminja z letnim časom, urami dneva, sestavo atmosfere, nadmorsko višino ter zemljepisno dolžino in širino.

Umetna svetloba, ki jo sevajo svetila, predstavlja predvsem elektromagnetno valovanje v IR, vidnem in nekaj v UV delu elektromagnetnega spektra.

## 2.0 ABSORPCIJA SVETLOBE IN EMISIJSKI POJAVI

Absorpcijo svetlobe izrazimo z Beer-Lambertovim zakonom [3]. Beerov zakon trdi, da je količina svetlobe, ki jo snov absorbira, sorazmerna s koncentracijo snovi. Lambertov zakon trdi, da je količina svetlobe, ki jo snov absorbira, neodvisna od gostote svetlobnega toka in da vsaka zapovrstna plast snovi absorbira enak delež svetlobe. Kombinacija teh dveh zakonov da enačbo

2, Beer-Lambertov zakon, ki pravi, da je količina svetlobe (ekstinkcija), ki jo snov absorbira, sorazmerno odvisna od koncentracije snovi, dolžine poti svetlobe in ekstinkcijskega koeficienta:

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c l \quad (2)$$

kjer je:

- E – ekstinkcija (absorbanca),
- $I_0$  – gostota svetlobnega toka vpadle svetlobe,
- $I_t$  – gostota svetlobnega toka prepuščene svetlobe,
- $\epsilon$  – molarni dekadični ekstinkcijski koeficient ( $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),
- c – koncentracija snovi ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) in
- l – dolžina poti (mm).

Absorpcija svetlobe je kvantizirana. Molekula absorbira le točno določeno količino, tako imenovan kvant svetlobe (Stark-Einsteinov drugi zakon fotometrije [4], enačba 3):

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (3)$$

kjer je:

- $\Delta E$  – kvant svetlobe,
- $E_2$  – energija vzbujenega stanja molekule po absorpciji svetlobe in
- $E_1$  – energija osnovnega stanja molekule pred absorpcijo svetlobe.

Kvant svetlobe, ki ima energijo enako razliki energij med dvema orbitalama (med energijo orbitale, iz katere elektron izhaja, in energijo orbitale, na katero je elektron premeščen), povzroči prehod elektronov.

S pomočjo enačbe 1 lahko izračunamo npr. energijo monokromatske svetlobe za mol kvantov, ki je enak  $6 \times 10^{23}$  kvantov (Einstein), in sicer (enačba 4):

$$E = \frac{119,4644 \cdot 10^3}{\lambda} \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

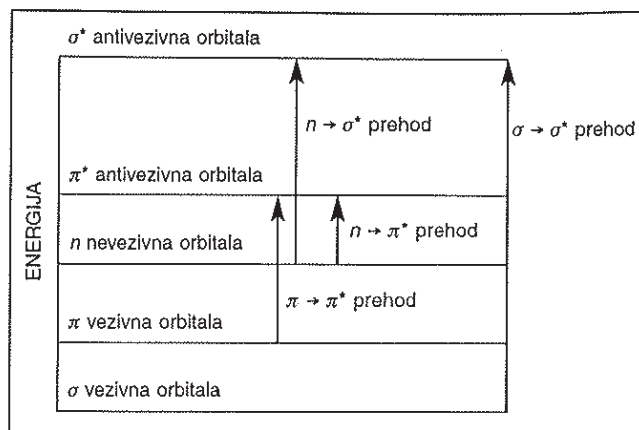
kjer je:

- $\lambda$  – valovna dolžina (nm).

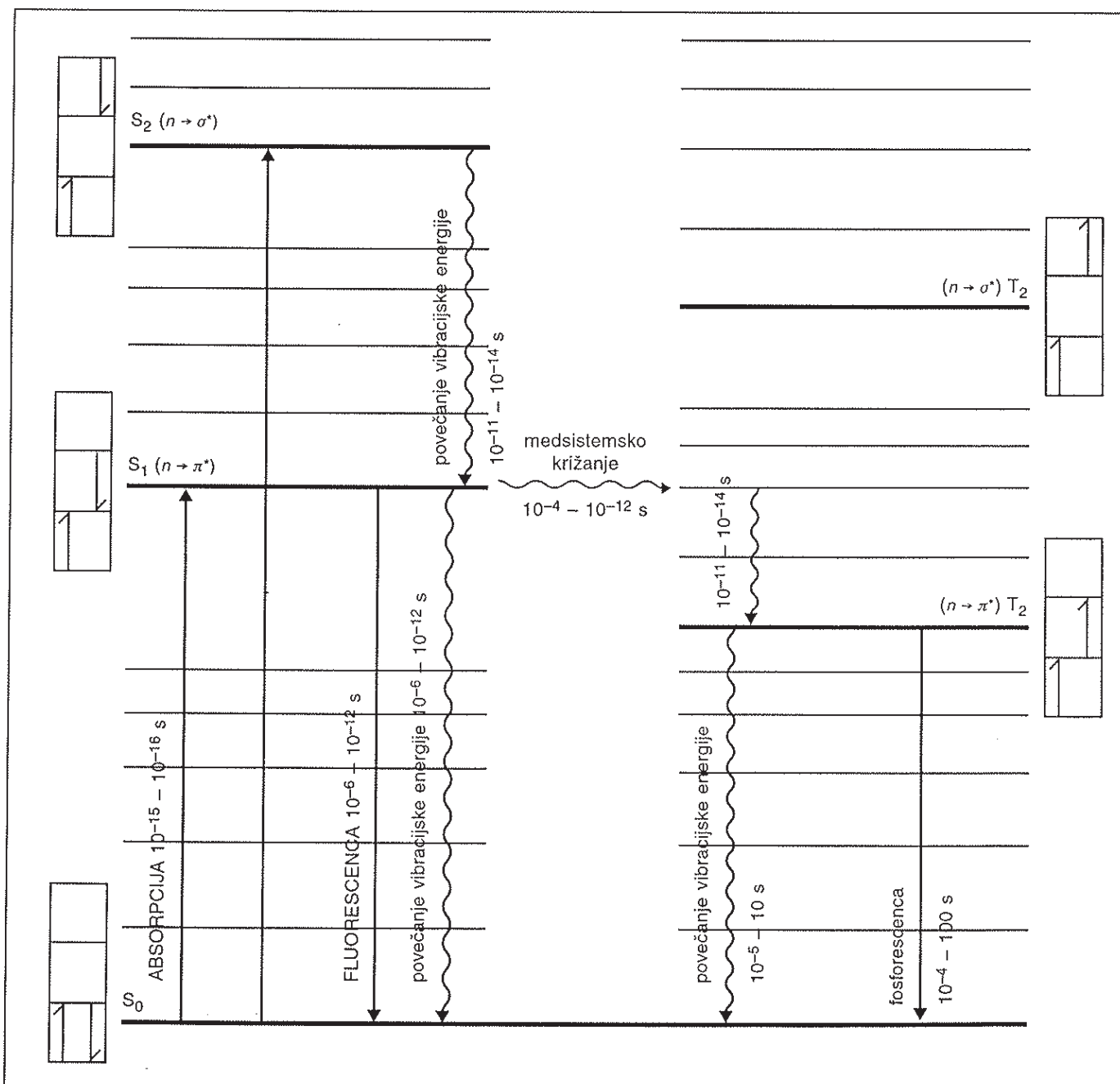
Tako ima npr. svetloba valovne dolžine 400 nm energijo 297 kJ/mol, svetloba valovne dolžine 300 nm 397 kJ/mol in svetloba valovne dolžine 200 nm 598 kJ/mol. Čim večja je valovna dolžina, tem manjša je energija fotonov.

Absorpcija svetlobe je povezana z elektroni v molekuli: če so le-ti močno vezani, jih vzbude le fotoni večje energije, torej manjših valovnih dolžin, če pa so elektroni ohlapno vezani, jih vzbude že fotoni nižje energije, to je večjih valovnih dolžin (slika 2).

Absorbirana svetloba lahko povzroči fotokemične spremembe v snovi (Grotthus-Draperjev prvi zakon fotometrije [4]). Ko snov absorbira svetlobo oziroma, ko molekula v snovi absorbira foton, se molekuli poveča energija za vrednost energije fotona. Energija molekule se pri tem lahko poveča na tri načine: (i) za okrog



Slika 2: Relativne energije molekulskih orbital in možni prehodi med njimi [6]



Slika 3: Jablonski diagram za karbonilno skupino [8]

400 kJ/mol s povečanjem elektronske gostote na posameznih atomih v molekuli, (ii) za okrog 20 kJ/mol s povečanjem vibracije in (iii) za okrog 0,08 kJ/mol s povečanjem hitrosti rotacije [5].

Spremembe v elektronski gostoti (elektronski prehodi iz osnovnega v vzbujeno stanje) ustrezajo absorpciji vidne in ultravijolične svetlobe, spremembe vibracije ustrezajo absorpciji infrardeče svetlobe, spremembe rotacije ustrezajo absorpciji mikrovalov.

Potrebna energija za prehod iz osnovnega v vzbujeno stanje narašča v sledečem vrstnem redu:  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  in  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .

Prehode  $\sigma$  elektronov v enojnih vezeh,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , so opazili pri absorpciji UV svetlobe valovne dolžine pod 170 nm (pri parafinih). Prehodi  $\pi$  elektronov v dvojnih in trojnih vezeh,  $\pi \rightarrow \pi^*$ , zahtevajo manj energije, potekajo z absorpcijo v daljnem (etilen) in bližnjem UV območju. Prehodi nevezivnih elektronov,  $n \rightarrow \sigma^*$ , so povezani z absorpcijo svetlobe v daljnem UV območju (nasičene molekule s skupinami C—OH, C—NH<sub>2</sub>, C—X; X pomeni halogeni atom). Prehodi nevezivnih elektronov,  $n \rightarrow \pi^*$ , zasledimo v molekulah s hetero atomi, ki so vezani z dvojno ali trojno vezjo (C=O, C=S, N=N) in so povezani z absorpcijo svetlobe v bližnjem UV območju [5].

V osnovnem, to je nevzbujenem stanju, so elektroni nameščeni v orbitalah (lokalizirane orbitale vezi, molekulske orbitale, nevezivne orbitale hetero atomov itd.) v parih po dva elektrona z nasprotnim spinom ( $\downarrow \uparrow$ ) – spin je rotacija elektronov okrog osi – kar predstavlja najnižjo energijo (Paulijev princip). Takšno stanje je znano kot **singletno stanje**. Pri absorpciji vidne ali ultravijolične svetlobe pride do prehoda enega elektrona iz para na eno od nezasedenih, energetsko višjih orbital molekule. S tem nastopi vzbujeno stanje molekule. Dva elektrona, ki sta tvorila skupni elektronski par, se tako znajdetta vsak v svoji orbitali z nespremenjenim spinom. Takšno vzbujeno stanje imenujemo **vzbujeno singletno stanje**. Vzbujeno singletno stanje se lahko pretvori v novo stanje, tako imenovano **tripletno stanje**, če se spin enega elektrona spremeni. Elektrona, ki izhajata iz prvotno iste orbitale, imata tedaj vzporedni spin ( $\downarrow$ ) ( $\downarrow$ ). Nastalo tripletno stanje je v bistvu diradikal [7].

Različne procese emitiranja svetlobe, ki slede absorpciji kvanta svetlobe, dobro opisuje Jablonski diagram (slika 3) [8].

Kot je razvidno iz slike 3, se najvišje vzbujeno singletno stanje,  $S_2$ , zelo hitro deaktivira do nižjega vzbujenega singletnega stanja  $S_1$  in sicer s povečanjem vibracijske energije molekule. Deaktivacija vzbujenega singletnega stanja  $S_1$  je možna na več načinov:

- prek kemične reakcije, kjer nastanejo novi intermedii ali prosti radikali,
- z emitiranjem svetlobe (**fluorescence**), če snov emitira fotone v času do  $10^{-8}$  s po absorpciji

(emitirani fotoni so najpogosteje v obliki vidne svetlobe ali termičnega sevanja), ali

- s povečanjem vibracijske energije molekule.

Deaktivacija tripletnega stanja ( $T_1$ ) poteče prav tako lahko na več načinov:

- prek kemične reakcije,
- s povečanjem vibracijske energije molekule,
- z emitiranjem svetlobe (**fosforescence**), če snov emitira fotone po daljšem času, nad  $10^{-4}$  s (lahko celo nekaj ur ali dni).

Fluorescentno sevanje je krajše valovne dolžine od fosforescentnega sevanja.

## 2.1 Absorpcija infrardeče svetlobe

Absorbirana IR svetloba se porabi za povečanje notranje energije telesa. Telo se segreje. Največje segrevanje sproži prav absorpcija IR svetlobe, čeprav tudi absorpcija drugih elektromagnetnih valov, na primer krajših UV ali daljših radijskih, povzroči segrevanje telesa. Segrevanje na račun absorpcije drugih valov je bodisi manj pomembno od učinkov, ki jih ti valovi povzročajo (UV svetloba), ali pa je segrevanje šibko (radijski valovi). Najpomembnejši vir IR svetlobe (termičnih valov ali toplotnega sevanja) za Zemljo je Sonce s temperaturo površine okrog 6000 K.

Segreta telesa sevajo (emitirajo) IR svetlobo in se pri tem ohlajajo. Čim bolj so telesa segreta, tem močnejše je gibanje atomov, ki telo sestavljajo. Prihaja do trkov med atomi, ki sprožijo oddajanje IR svetlobe. Deli posameznih atomov prav tako sevajo IR svetlobo že zaradi nihanja in rotacije atomov [9].

Absorpcija in emisija IR svetlobe med telesi stalno poteka, tudi v termičnem ravnovesju. Tedaj je temperatura teles enaka in telo emitira natančno toliko energije, kot jo absorbira.

IR svetlobe človeško oko ne zazna. Vpliv IR svetlobe nas zanima z vidika sposobnosti tekstilnih vlaken za absorpcijo sončne energije in s tem izboljšanje toplotnoizolacijskih sposobnosti oblačil.

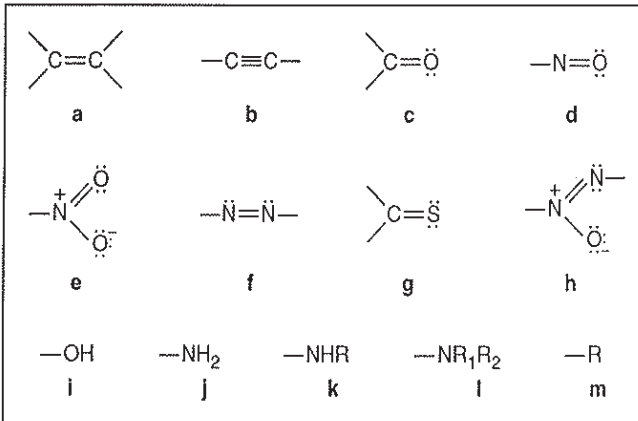
## 2.2 Absorpcija vidne svetlobe

Snovi, ki absorbirajo in emitirajo vidno svetlobo, so obarvane. Če na primer snov absorbira vso vidno svetlobo razen modre, ki jo odbije ali prepusti, je snov obarvana modro. Če pa snov absorbira samo modro svetlobo in odbija ali prepusti vso ostalo vidno svetlobo, bo snov obarvana oranžno. Oranžna je komplementarna modri barvi.

Vidno svetlobo absorbirajo molekule, ki imajo v svoji zgradbi kromoforne skupine. Značilnost kromofornih skupin je, da vsebujejo  $\pi$  elektrone. To so dvojne

in trojne vezi, karbonilne skupine, nitrozo skupine, nitro skupine, azo skupine, tiokarbonilne skupine in azooksi skupine (slika 4, a - h)).

Na barvo vplivajo tudi skupine z  $n$  elektroni (nevezivnimi elektronskimi pari), ki vršijo modifikacijo barve ali jo intenzivirajo. Takim skupinam pravimo avksokromne skupine (slika 4, i - m).



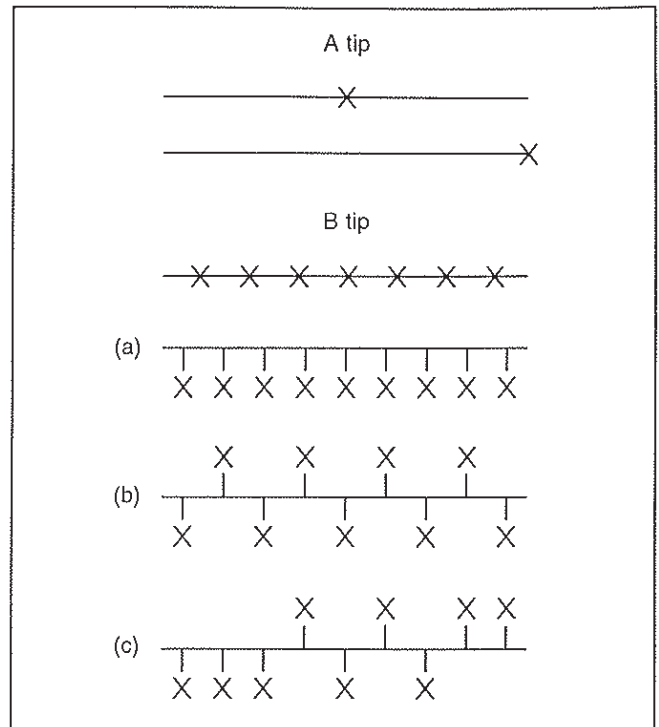
**Slika 4:** Kromoforne skupine: (a) dvojna vez, (b) trojna vez, (c) karbonilna skupina, (d) nitrozo skupina, (e) nitro skupina, (f) azo skupina, (g) tiokarbonilna skupina in (h) azooksi skupina. Avksokromne skupine: (i) hidroksilna, (j) amino, (k) alkilamino, (l) dialkilamino, (m) alkilna

Osnovni princip nastanka barve je sposobnost molekule, da na račun absorbirane vidne svetlobe delokalizira (premakne)  $\pi$  elektrone kromofornih in  $n$  elektrone avksokromnih skupin ter tako vzpostavi številne resonančne strukture. Odsotnost barve pri snoveh s prisotnimi številnimi  $\pi$  elektroni je posledica nesposobnosti molekule za delokalizacijo (premak)  $\pi$  elektronskega oblaka.

### 2.3 Absorpcija ultravijolične svetlobe

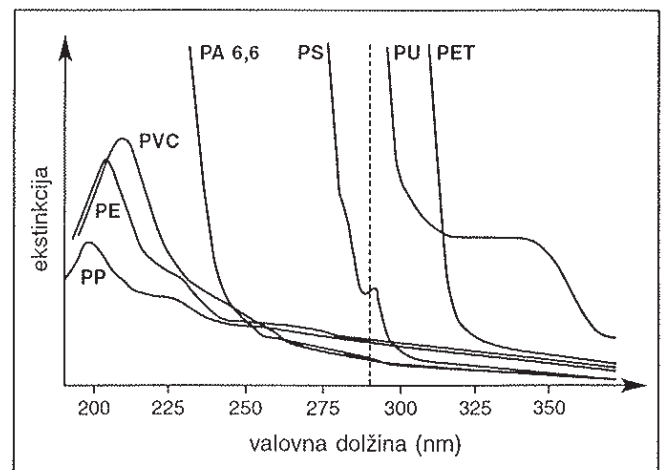
Absorpcija UV svetlobe lahko privede do fotokemične reakcije prostoradikalnega tipa. Kadar UV svetloba neposredno učinkuje na polimerne molekule, govorimo o fotolizi ali fotodegradaciji. V primerih, ko fotokemične radikalne reakcije (predvsem začetek reakcije) potekajo ob prisotnosti kisika, govorimo o fotooksidaciji [10 - 14]. O fototermini degradaciji govorimo, ko na potek fotokemične reakcije vpliva zvišana temperatura polimera, ki je pod temperaturo čiste termične degradacije.

UV svetlobo absorbirajo  $\sigma$  in  $\pi$  vezi ter  $n$  elektronski pari kromofornih skupin, pravilno razporejenih vzdolž polimerne molekule (polimeri tipa B po Somersallu in Guilletu), ali redke kromoforne skupine, prisotne v polimeru, kot posledica nepravilnosti molekulske strukture polimera, ali ostanki katalizatorjev, kovin in druge primesi (polimeri tipa A po Somersallu in Guilletu) (slika 5) [15].



**Slika 5:** Razporeditev kromofornih skupin v makromolekulah po Somersallu in Guilletu: A tip makromolekul s kromofornimi skupinami v notranjosti ali na koncu makromolekule; B tip makromolekul s pravilno ponavljajočimi se kromofornimi skupinami (a - isotaktično, b - sindiotaktično) in z naključno ponavljajočimi se kromofornimi skupinami (c - ataktično) [15]

Za preučevanje fotokemičnih procesov, ki jih sproži UV svetloba, je pomembno, da poznamo absorpcijski spekter preučevane snovi. Absorpcijske sposobnosti snovi so kritične za vpliv svetlobe. Če je energija ab-



**Slika 6:** Absorpcijski spektri polimernih folij v UV območju osvetljevanja (PP - polipropilen, PE - polietilen, PVC - polivinilklorid, PA 6,6 - poliamid 6,6, PS - polistiren, PU - poliuretan na bazi 4,4'-difenilmetan diisocianata, PET polietilentereftalat (poliester). Prekinjena navpičnica pri 290 nm predstavlja spodnjo mejo valovne dolžine sončne svetlobe, ki doseže površino Zemlje [16].

sorbirane svetlobe zadostna za cepitev prisotnih kemičnih vezi v snovi, bo snov tem bolj nagnjena k degradaciji, čim več svetlobe bo absorbirala.

Absorpcijo UV svetlobe opazimo v absorpcijskem spektru snovi kot absorpcijski pas. Le-ta predstavlja območje valovnih dolžin, pri katerih je snov zelo občutljiva na fotokemične procese. Absorpcijski spektri nekaterih polimernih folij v UV območju osvetljevanja so prikazani na sliki 6. Polimeri, ki imajo absorpcijski pas v območju nad 290 nm, so pod vplivom sončne svetlobe podvrženi cepitvi kemičnih vezi. Na sliki 6 sta taka „čista“ polimera poliuretana na bazi 4,4'-difenilmetan diisocianata in polietilentereftalat (poliester).

Za polimere, ki med 290 in 350 nm ne absorbirajo UV svetlobe, bi glede na kemično sestavo „čistih“ polimerov menili, da so pod vplivom sončne svetlobe stabilni. Iz slike 6 razberemo, da so takšni primeri polipropilen, polietilen, poliamid 6,6 in polivinilklorid, saj močno absorbirajo UV svetlobo v območju pod 290 nm, ki pa je ni v spektru sončne svetlobe, ki doseže površino Zemlje. Iz prakse vemo, da so polipropilenska, polietilenska in poliamidna 6,6 vlakna zelo občutljiva na sončno svetlobo in degradirajo. Te polimere uvrščamo v skupino A po Somersallu in Guilletu [16], ker nimajo pravilno ponavljajočih se kromofornih skupin vzdolž polimerne molekule. V teh primerih absorpcijski spektri „čistih“ polimerov ne daje prave informacije o svetlobni obstojnosti materialov. Začetek fotokemične reakcije pri teh polimerih sproži UV svetloba v kombinaciji z zračnim kisikom (fotooksidacija) na maloštevilnih kromofornih skupinah (ostankih iniciatorjev, stabilizatorjev molekulske mase, raznih pigmentih, pa tudi pri višjih temperaturah nastalih kromofornih skupinah).

Glavne absorpcijske kromoforne skupine so karbonylna, hidroperoksidna, dvojne vezi, kisik-polimerni kompleksni donorji elektronov ter kovinske nečistoče in aromatske skupine (skupine s konjugiranimi dvojnimi vezmi). Med njimi sta glavna fotoiniciatorja karbonylna in hidroperoksidna skupina.

### 3.0 VPLIVI ULTRAVIJOLIČNE SVETLOBE

Najagresivnejši del sončne svetlobe je UV svetloba, saj je energija fotonov UV svetlobe zelo podobna energiji nekaterih kemičnih vezi [17]. Z vidika učinkovanja sončne svetlobe oziroma praktične uporabe vlaken je pomemben vpliv UV svetlobe valovnih dolžin nad 290 nm. Poleg tega je pomembno poznati tudi mejo, pod katero je energija fotonov prenizka, da bi prišlo do absorpcije svetlobe in dalje do cepitve kemičnih vezi. Ta meja je pri okrog 308 kJ/mol. Ta energija fotonov je primerljiva z energijo —C—C— vezi ( $\sigma$  vezi), ki znaša okrog 345 kJ/mol [18] in je UV svetloba ne more neposredno cepiti.

UV svetlobo delimo na UV-A (od 400 – 315 nm), UV-B (od 315-280 nm) in UV-C svetlobo (od 280-100 nm). Približno polovica UV-B (pod 290 nm) in celotna UV-C svetloba, ki jo seva Sonce, se absorbira v ozonski plasti atmosfere. [19] Takšna delitev UV svetlobe je v rabi za ocenjevanje učinka UV svetlobe na žive organizme. UV svetlobe človeško oko ne zazna, ker se UV žarki absorbirajo v očesni leči in roženici. UV-A svetloba je v zmernih količinah koristna za žive organizme, saj sodeluje pri tvorbi vitamina D. UV-B svetloba zavira fotosintezo in s tem rast rastlinstva na zemlji. Človek je občutljiv na UV-B svetlobo, saj povzroča opekline na koži in poškodbe oči. UV-C svetloba je za žive organizme uničujoča. Življenje na Zemlji brez ozonske zaščitne plasti sploh ne bi bilo mogoče. Na takšno delitev UV svetlobe naletimo tudi npr. na zaščitnih kremah za sončenje.

Druga, v spektrometriji običajno rabljena delitev UV svetlobe, obsega bližnje ultravijolično območje (ang. *near UV radiation*) med 400 in 300 nm, daljno ultravijolično (ang. *far UV radiation*) med 300 in 200 nm in skrajno ali vakuumsko ultravijolično območje pod 200 nm [18].

Večina snovi močno absorbira UV svetlobo. Naštejmo nekaj zanimivih primerov:

- absorpcija UV svetlobe med 290 in 350 nm je glavni razlog svetlobne neobstojnosti tekstilnih vlaken,
- UV svetloba sodeluje pri fotosintezi zelenih rastlin, kjer iz vode in ogljikovega dioksida nastane glukoza, ki dalje v procesu biosinteze vodi v nastanek organskih snovi, tudi celuloze,
- UV svetloba med 290 in 311 nm, ki predstavlja podeli 0,08 %, pozimi pa 0,008 % sončne svetlobe, ki doseže površino Zemlje [20], povzroča pordečitev kože, tako imenovani eritem, pospešuje nastajanje kožnega pigmenta melanina in zdravi rahitis. Izpostavljenost kože preveliki količini UV svetlobe vodi v nastanek opeklin in kožnega raka.

### 3.1 Svetlobna obstojnost polimerov in beljakovin

Pod vplivom UV svetlobe se večina polimerov kemično spremeni: degradira oziroma zamreži.

**Degradacija** pomeni nepovratne kemične reakcije in fizikalne spremembe, ki vodijo v razgradnjo (uničenje) polimerne snovi. Možno je znižanje molekulske mase, spremembe funkcionalnih skupin polimera, nastanek nizkomolekulskih razgradnih produktov ipd. Povzroči jo lahko že sama UV svetloba, ko energija absorbirane svetlobe zadošča za neposredno cepitev kovalentne vezi v glavni verigi (fotoliza). Najpogosteje poteka pod vplivom zračnega kisika (fotooksidacija). Absorbirana UV svetloba prenizke energije za cepitev kovalentne vezi v glavni verigi lahko povzroči degradacijo polimerne molekule posredno prek prisotnih fotosenzibilnih

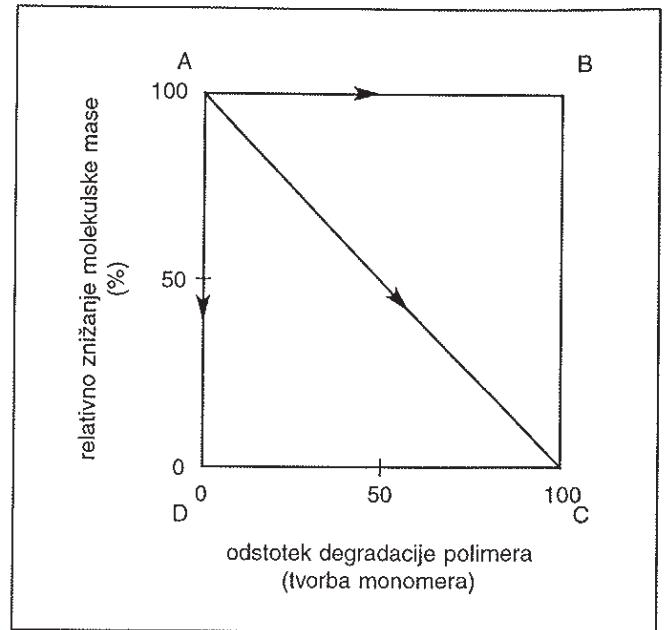
snovi. Le-te delujejo bodisi kot katalizatorji fotolitične reakcije (iz reakcije izstopajo nespremenjeni) ali pa se med fotolitično reakcijo trajno spremenijo.

**Zamreženje** pomeni medsebojno povezavo makromolekul prek kovalentnih vezi v mrežasto strukturo. Snov spremeni kemične in fizikalne lastnosti (povečanje viskoznosti, trdnosti, modula elastičnosti), kar prav tako ni ugodno. Zamreženje običajno povzroči svetloba večjih energij v odsotnosti kisika in vlage (v vakuumu) [21].

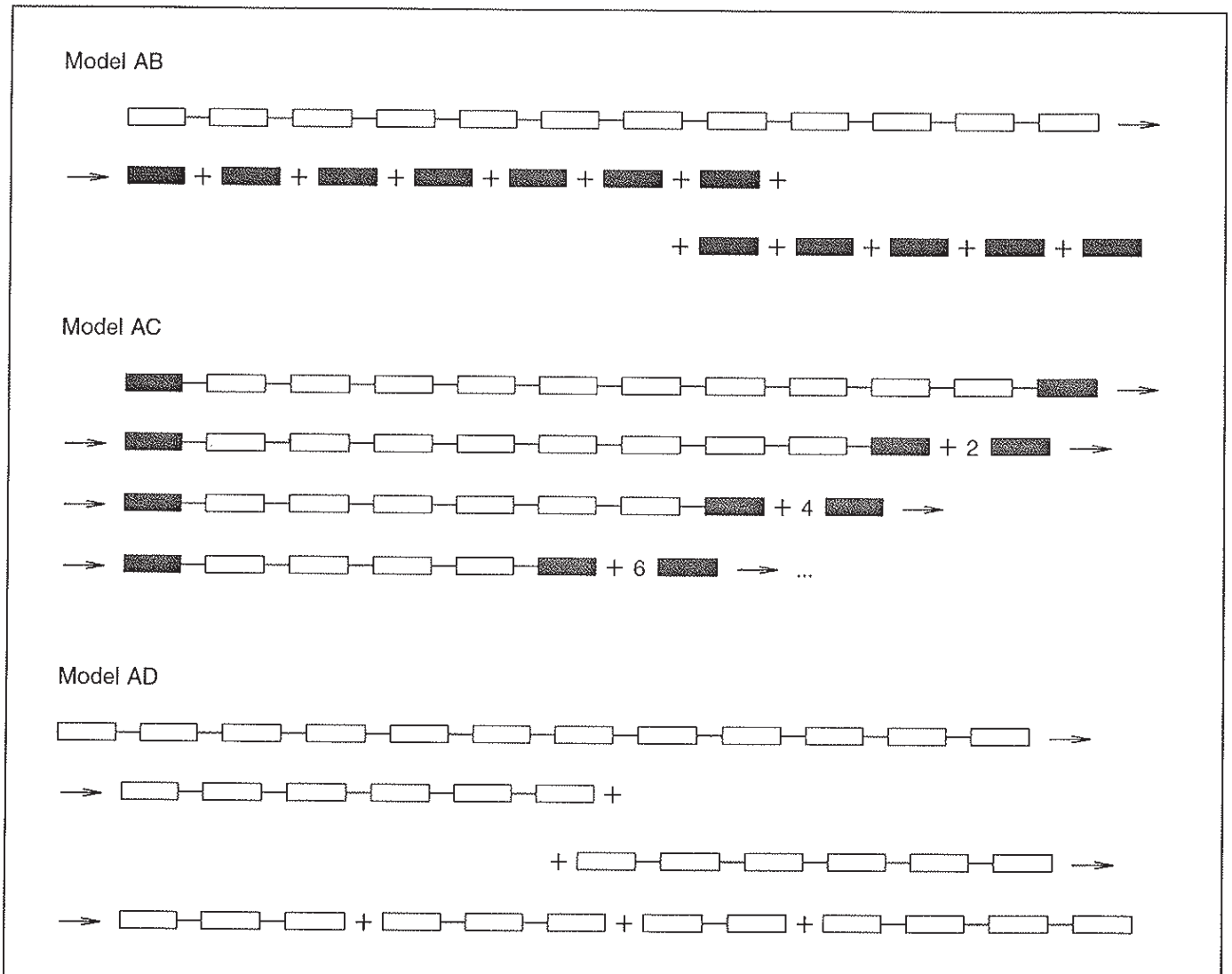
**Svetlobna obstojnost** snovi pomeni sposobnost ohranitve kemičnih in fizikalnih lastnosti pod vplivom sončne svetlobe.

### 3.2 Modelni mehanizmi degradacije linearnih makromolekul

Grassie in Melville [22] sta za degradacijo linearnih polimerov pod vplivom UV svetlobe predlagala tri modelne mehanizme spremembe molekulske mase: model AB, AC in AD (sliki 7 in 8).



Slika 7: Teorični diagram možnih modelnih mehanizmov degradacije [22]



Slika 8: Shema modelnih mehanizmov degradacije linearnih polimerov

**Modelni mehanizem degradacije AB** je reverzibilen (povraten) polimerizaciji. Začetek radikalske reakcije je sestavljen iz naključne cepitve makromolekule, ki razpade v daljše molekulske radikale. Le-ti hitro izgubljajo monomere in se v celoti dezintegrirajo. Ker je življenjski čas radikalov kratek (okrog  $10^{-1}$  s), bodo verjetno radikalske enote v vsakem trenutku obstajale kot monomeri na eni strani ali kot nespremenjeni polimeri na drugi strani. Sprememba molekulske mase nerazgrajenega polimera ne bo velika. Količina monomera se bo postopno povečevala.

Primer fotodegradacije polimerov po tem mehanizmu je polipropilen [23].

**Modelni mehanizem degradacije AC** predstavlja postopno depolimerizacijo molekul od začetka oziroma konca makromolekul zaradi velike občutljivosti kemičnih vezi, prek katerih so končne enote vezane v makromolekuli. Zniževanje molekulske mase je sorazmerno z naraščanjem količine monomera. Ta mehanizem sta Grassie in Melville poimenovala tudi „stopenjska depolimerizacija“.

**Modelni mehanizem degradacije AD** predstavlja naključno depolimerizacijo, kjer se molekulska masa postopno znižuje, pri čemer je nastanek monomera zanemarljivo majhen. Molekulska masa se občutno zniža. Primer fotodegradacije polimerov po tem mehanizmu je poliamid 6 [24].

### 3.3 Vplivi drugih dejavnikov na svetlobno obstojnost

Napovedi svetlobne obstojnosti polimernih snovi so zelo tvegane, kadar so prisotna barvila, matirna sredstva, antistatična sredstva in podobni dejavniki, ki so občutljivi na UV svetlobo. Skupaj z dejavniki okolja (toplota, zračni kisik, gostota svetlobnega toka sončne svetlobe, vlaga) vplivajo na svetlobno obstojnost polimernih snovi.

#### Vpliv barvil, apretur in drugih dodatkov ter vlage

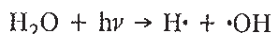
Obarvana vlakna so podvržena spremembam barvnege tona. Nekatera rumena in zelena redukcijska barvila pospešujejo fotolizo vlaken [25]. Preskušanje barvne obstojnosti tekstilnih materialov na svetlobi je standardizirano [26 - 28].

Z obarvanjem in nanosom apretirnih sredstev se lahko bistveno spremeni svetlobna obstojnost samih polimernih snovi [29]. Barvila izboljšajo svetlobno obstojnost vlaken (kadar UV svetlobo sipajo ali odbijejo) ali pa jo zelo poslabšajo (če so sama svetlobno neobstoja in generirajo proste radikale). V nekaterih primerih barvila delujejo kot fotosenzibilne snovi, ki

pospešijo depolimerizacijo polimernih molekul.

Dodatki sredstev, npr. antistatičnih sredstev, ki povečujejo vezanje vlage, poslabšajo svetlobno obstojnost vlaken. Vlaga pospešuje mehanizem fotooksidacije polimernih snovi, ki ga katalizira  $\text{TiO}_2$ . Prisotna vlaga je še posebno pomembna pri polikondenzacijskih polimerih, saj pospešuje tudi hidrolitično degradacijo.

Voda absorbira UV svetlobo valovne dolžine pod 200 nm, z maksimumom okrog 165 nm. Absorpcija vodi v razgradnjo molekule vode:



Vodikov in hidroksilni radikal sta reaktivna intermedijata, ki lahko znatno vplivata na degradacijo polimernih snovi. Pod vplivom sončne svetlobe takšna neposredna cepitev kovalentne vezi vode seveda ni možna. Možna pa je posredna cepitev te vezi prek fotosenzibilnih snovi, kot so npr. riboflavini ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6$ , vitamin  $\text{B}_2$ ), ki se nahajajo v bombažu. Nastali kompleks riboflavin – voda, povzroči zmanjšanje energije vezi med vodikom in kisikom v vodi, tako da jo lahko cepi že vidna svetloba okrog 440 nm [30].

#### Vpliv kovinskih nečistoč

Pri sintezi nekaterih polimerov (poliolefini) sodelujejo katalizatorji, ki vsebujejo prehodne kovine, kot sta aluminij in titan (Ziegler-Natta katalizatorji). Skoraj v vseh vlaknih obstajajo sledi železa. Koncentracija takšnih kovinskih nečistoč je običajno pod 50 ppm. Te kovinske nečistoče so fotosenzibilne in pospešujejo fotooksidacijo.

Nekatera kemična vlakna (viskozna, poliamidna in poliestrska) vsebujejo dodatke za zmanjševanje leska (matirno sredstvo  $\text{TiO}_2$ ). Lesketajoča vlakna brez ali z minimalnim dodatkom  $\text{TiO}_2$  so na sončni svetlobi obstojnejša od matiranih vlaken.  $\text{TiO}_2$  je beli pigment, kemično stabilen tudi pri visokih temperaturah in ni strupen. Je svetlobno občutljiv polprevodnik. Je idealno bel, saj praktično vso vpadlo vidno svetlobo odbije. Slaba stran  $\text{TiO}_2$  je njegova trdota, zaradi česar povzroča abrazijo vodil in valjev pri izdelavi in predelavi vlaken. Druga slabost pa je, da katalitično pospešuje fotooksidacijsko degradacijo vlaken.  $\text{TiO}_2$  absorbira UV svetlobo nad 290 nm, pri čemer nastanejo prosti radikali ali peroksidi, ki lahko kemično napadejo polimerne molekule. Prisotna vlaga še dodatno poveča aktivnost  $\text{TiO}_2$ .

#### Vpliv nadmolekulske strukture

Fotokemične reakcije so večinoma omejene na manj urejena, amorfná področja v vlaknih. Občutljivost kemičnih vlaken na UV svetlobo je odvisna tudi od stopnje raztezanja vlaken. Bolj orientirana vlakna in filmi hitreje degradirajo. Finejša vlakna so običajno bolj orientirana od bolj grobih vlaken.



Višja ko je kristaliničnost polimerne snovi, večja je odpornost proti oksidacijski degradaciji. Kristaliti razpadejo pri učinkovanju UV svetlobe velike energije. Vlakna profiliranega prečnega prereza imajo v primerjavi z vlakni okroglega prereza lahko slabše razvito nadmolekulsko strukturo in večjo razteznost. Zato imajo slabšo svetlobno obstojnost [29].

### Vpliv specifične površine

Obseg fotodegradacije polimernih snovi je odvisen tudi od specifične površine (enačba 5), saj je fotodegradacija polimerov v veliki meri fotooksidacijski proces in zato je površina, izpostavljena UV svetlobi in zračnemu kisiku, pomemben dejavnik kemične reaktivnosti.

$$P = \sqrt{\frac{\pi \cdot n \cdot 4 \cdot 10^6}{\rho \cdot T_t}} \quad (5)$$

kjer je:

- P – specifična površina za vlakna okroglega prečnega prereza ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),
- n – število filamentov v preji,
- $\rho$  – gostota ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) in
- $T_t$  – dolžinska masa preje (dtex).

Na sončno svetlobo so zelo občutljive tanke prosojne polimerne folije in zelo fina vlakna (mikrovlakna). Poškodbe se začno na izpostavljeni površini in segajo do določene globine. Z zmanjševanjem debeline folij oziroma zniževanjem dolžinske mase vlaken se povečuje delež poškodovane plasti tudi do tolikšne mere, da so folije ali vlakna poškodovani po celotnem prerezu.

### Vpliv okolja

Gostota svetlobnega toka sončne svetlobe na prostem se spreminja z urami dneva in letnimi časi. Polimerne snovi na splošno hitreje degradirajo poleti, ko je gostota svetlobnega toka UV svetlobe največja. Zelo pomembna je geografska lega. Pogoji osvetljevanja se zaostrujejo z nadmorsko višino, tako da so v višjih legah težave svetlobne obstojnosti večje. Topla in vlažna področja z veliko sonca (tropska in subtropska področja) predstavljajo najostrejšje pogoje, kjer je vpliv svetlobe na polimerne snovi najhitrejši in najmočnejši. Visoka temperatura pospešuje hitrost fotokemičnih reakcij.

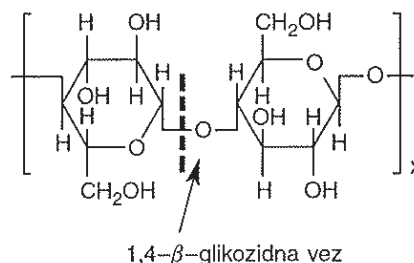
Vpliv UV svetlobe je na prostem bistveno večji kot v zaprtih prostorih. Navadno steklo absorbira daljno UV svetlobo predvsem zaradi prisotnih feri ionov. 2 mm debelo steklo popolnoma absorbira žarke z valovno dolžino pod 300 nm [9]. V zaprtih prostorih so vir škodljive UV svetlobe predvsem fluorescentne svetilke.

## 3.4 Mehanizmi svetlobne degradacije vlaknotvornih makromolekul

### Celuloza

Pod vplivom UV svetlobe valovne dolžine od 300 do 200 nm (točneje 253,7 nm) pride do fotolitične cepitve celulozne verige zaradi prekinitev  $\text{C}_2-\text{C}_3$ ,  $\text{C}-\text{O}$  vezi ali odcepitev vodikovih atomov. Za cepitev  $\text{C}-\text{C}$  oziroma  $\text{C}-\text{O}$  vezi je potrebna energija kvanta od 330 do 380 kJ/mol. Reakcija poteka tudi pod vplivom bližnje UV svetlobe, vendar veliko počasneje [31].

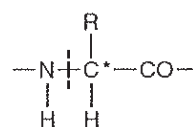
Za svetlobno degradacijo celuloze je najpomembnejši mehanizem fotooksidacija, ki nastopi ob prisotnosti na svetlobo občutljivih snovi (fotosenzibilnih snovi). To so določena barvila, kovine, kovinske soli ali oksidirane snovi, ki pod vplivom UV svetlobe nad 340 nm povzročijo cepitev  $\text{C}_1-\text{C}_4$   $\beta$ -glikozidne vezi, kar vodi v degradacijo celuloze do celobioze in dalje do glukoze [32, 33].



Oksidacija alkoholnih skupin na celulozi vodi v nastanek karbonilnih ali karboksilnih skupin. Za fotodegradacijo celuloze so to manj pomembne reakcije.

### Keratin in fibroin

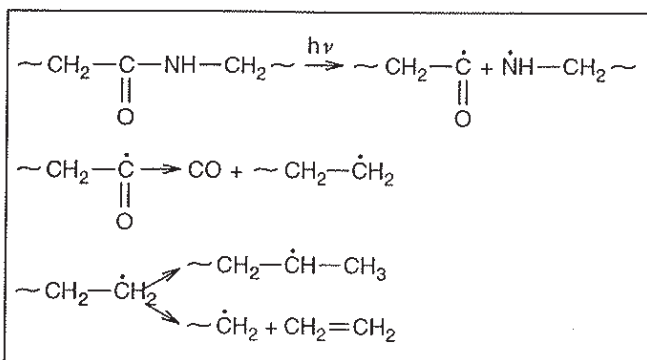
Absorpcijo UV svetlobe v področju 280 nm pripisujejo karbonilni skupini v peptidni vezi. Pod vplivom sončne svetlobe pride do prekinitev na glavni verigi, na  $\text{N}-\text{C}^*$  vezi in ne na peptidni vezi.



Inglis in Lennox [34] sta ugotovila, da UV svetloba od 250–410 nm povzroči največje spremembe na aminokislinskih ostankih cistina in triptofana, v manjšem obsegu pa histidina, metionina in tirozina. Cistinski ostanek pod vplivom UV svetlobe oksidira v cisteinsko kislino. Porumenitev volne ni posledica cepitve disulfidne vezi ( $-\text{S}-\text{S}-$ ), ampak sprememb na aminokislinskem ostanku triptofanu [34, 35]. Pod vplivom sončne svetlobe porumeni tudi fibroin (svila) [36].

### Poliamidi

Poliamidi, tako alifatski kot aromatski, so pod vplivom sončne svetlobe podvrženi fotooksidativni raz-

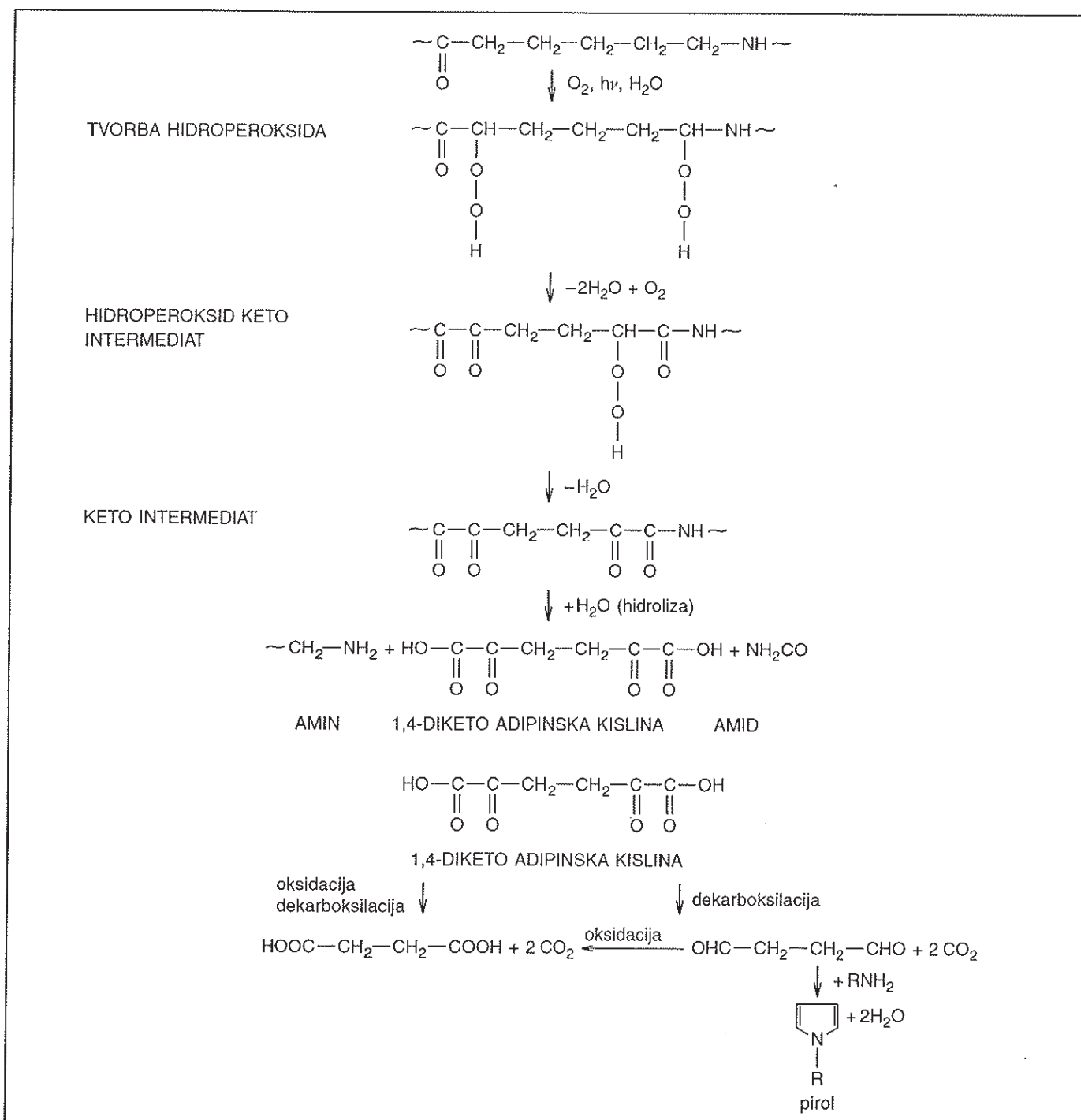


Slika 9: Fotoliza alifatskih poliamidov [37]

gradnji. UV svetloba pod 290 nm v odsotnosti kisika povzroči fotolizo C—N vezi v karboamidni skupini alifatskih poliamidov (slika 9).

V vakuumu je pod vplivom UV svetlobe pod 290 nm prevladujoča reakcija zamreženje. UV svetloba nad 290 nm povzroči depolimerizacijo alifatskih poliamidov le v prisotnosti kisika.

Fotooksidacija poliamida 6 poteka po prostoradikal-skem mehanizmu, ki vodi k tvorbi peroksidov. Nastali peroksidi se razgrade v pirole (slika 10). Daljše osvetljevanje povzroči nastanek malonske kisline in dialdehida malonske kisline [24].



Slika 10: Mehanizem začetne fotooksidacije poliamida 6 [24]

Poliamid 6,6 močno absorbira svetlobo v območju od 225 – 285 nm. Degradacijo povzroča v glavnem absorpcija UV svetlobe od 270 – 280 nm. Manjša degradacija poteče tudi pod vplivom UV svetlobe od 300 – 340 nm, toda zelo malo pri valovnih dolžinah nad 340 nm. Fotodegradacija poliamida 6,6, ki jo povzroča UV svetloba pod 300 nm, je posledica fotolize na mestu amidnih vezi z neposrednim nastankom radikalov. Poteka neodvisno od prisotnega kisika, toplote, vlage, barvil ali aditivov.

Absorpcija UV svetlobe se pri poliamidu 6,6, ki vsebuje  $\text{TiO}_2$ , razširi tudi k daljšim valovnim dolžinam nad 290 nm. Fotodegradacija matiranega poliamida 6,6 je v prisotnosti vlage še močnejša [38].

Poliamid 6 je na splošno, še posebej pa v vlažnih pogojih, bistveno bolj nagnjen k fotooksidaciji kot poliamid 6,6.

### Aromatski poliester (polietilentereftalat)

Pod vplivom bližnje UV svetlobe nastopi degradacija kot tudi zamreženje polietilentereftalata. Razgradni produkti fotolize so  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , molekule z  $-\text{OH}$ ,  $\text{HCOO}-$  skupinami, sledovi vodika, metana in etana [39]. Fotooksidacija poteka ob absorpciji svetlobe med 290 in 400 nm. Svetlobo absorbira karbonilna skupina v estrski vezi. Hidroksilni radikali, ki nastanejo pri razgradnji hidroperoksidov, verjetno povzročijo hidroksilacijo benzenskih obročev. Alternativni mehanizem predvideva neposredno oksidacijo benzenskih obročev.

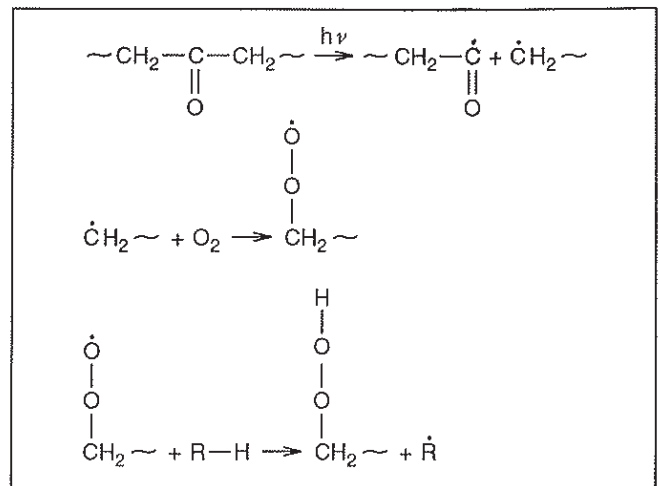
Poliester (polietilentereftalat) je nagnjen k fotolitični degradaciji, fotooksidacija poteka pri višjih temperaturah. V zaprtih prostorih je odločilen mehanizem fotooksidacija, na prostem pa fotoliza. Poliester je razmeroma dobro svetlobno obstojen v zaprtih prostorih, na prostem pa ne [40].

### Poliolefini (polipropilen, polietilen)

Čisti poliolefini vsebujejo le  $\text{C}-\text{C}$  in  $\text{C}-\text{H}$  vezi in praviloma niso občutljivi na svetlobo. Vendar so tržno izdelani PP in PE zaradi napak, ki nastopajo pri polimerizaciji (nastanek karbonilnih in hidroperoksidnih skupin), ostankov katalizatorjev, dodatkov pri predelavi in uporabi, nastanka kompleksov s kisikom in nečistoč iz zraka (aromatski ogljikovodiki) občutljivi na sončno svetlobo. Našteti dejavniki sprožijo fotooksidacijo. Polipropilen je občutljivejši na UV svetlobo od polietilena.

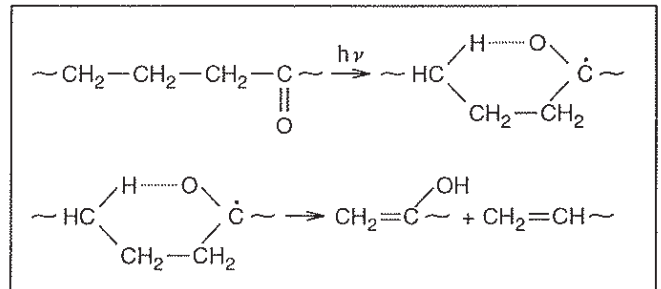
Mehanizem razgradnje polipropilena in polietilena je prostoradikalna fotolitična degradacija tipa I in II po Norrishu (sliki 11 in 12). Absorpcija UV svetlobe prek karbonilne skupine poteka pri valovnih dolžinah od 295 do 340 nm [41].

Mehanizem fotooksidacije tipa II po Norrishu poteče v primerih, ko je na  $\gamma$ -C atomu ketonske skupine vsaj en vodikov atom (slika 12). Pri tej reakciji verjetno na-



Slika 11: Mehanizem fotooksidacije ketonov po reakciji tipa I po Norrishu in nastanka hidroperoksidov [42]

stajajo šestčlenski intermediati, ki razpadejo v dve krajši molekuli s končno vinilno in ketonsko skupino iz enolne skupine. Čeprav po mehanizmu tipa II po Norrishu neposredno ne nastajajo prosti radikali, jo imajo za najpomembnejšo primarno reakcijo pri sobni temperaturi fotodegradiranega polietilena, ki vsebuje karbonilne skupine, naključno razporejene vzdolž polimerne molekule. Takšne obročaste spojine verjetno nastanejo v amorfnih področjih vlaken.



Slika 12: Mehanizem fotodegradacije tipa II po Norrishu [42]

Spremljajoče reakcije depolimerizacije poliolefinov pod vplivom UV svetlobe so zamreženja molekul. Zamreženje ima za posledico začetno zvišanje pretržnega raztezka, daljše osvetljevanje pa vodi v znižanje pretržnega raztezka. Dinamični modul kaže začetno znižanje, ki mu sledi zviševanje kot posledica oksidativne depolimerizacije. Molekule se preuredijo. Krajši deli se zložijo gosteje, posledica česar je zvišanje gostote vlaken. UV svetloba povzroči znižanje stopnje polimerizacije. Polipropilen razpade v prah. Vzroki so cepitve makromolekul v amorfnih področjih [42].

### Polivinilalkohol

Čisti polivinilalkohol ne absorbira sončne svetlobe (absorbira UV svetlobo pod 250 nm). Tržni polivinilalkohol vsebuje številne karbonilne skupine kot posledici-

co manjše ali večje oksidacije hidroksičnih skupin. Rahlo in močno oksidirana polivinilalkoholna vlakna fotooksidirajo po reakciji tipa I po Norrishu.

### Klorovi polimeri

Polivinilklorid in polivinilidenklorid sta polimera, ki imata vezane klorove atome. Kemično sta sicer zelo odporna, vendar občutljiva na sončno svetlobo, kar omejuje njuno rabo na prostem. Zahvaljujoč 30-letnemu razvoju tehnologije UV in termične stabilizacije, je polivinilklorid danes široko uporabljan polimer.

Čisti polimer ne absorbira UV svetlobe v področju do 290 nm. Pod vplivom UV svetlobe pod 280 nm postane klorov atom nestabilen. To vodi v cepitev vezi Cl—C, pri čemer se klor odcepi od molekule. Pod vplivom zračnega kisika pride do nadaljnje reakcije in cepitve polimerne verige.

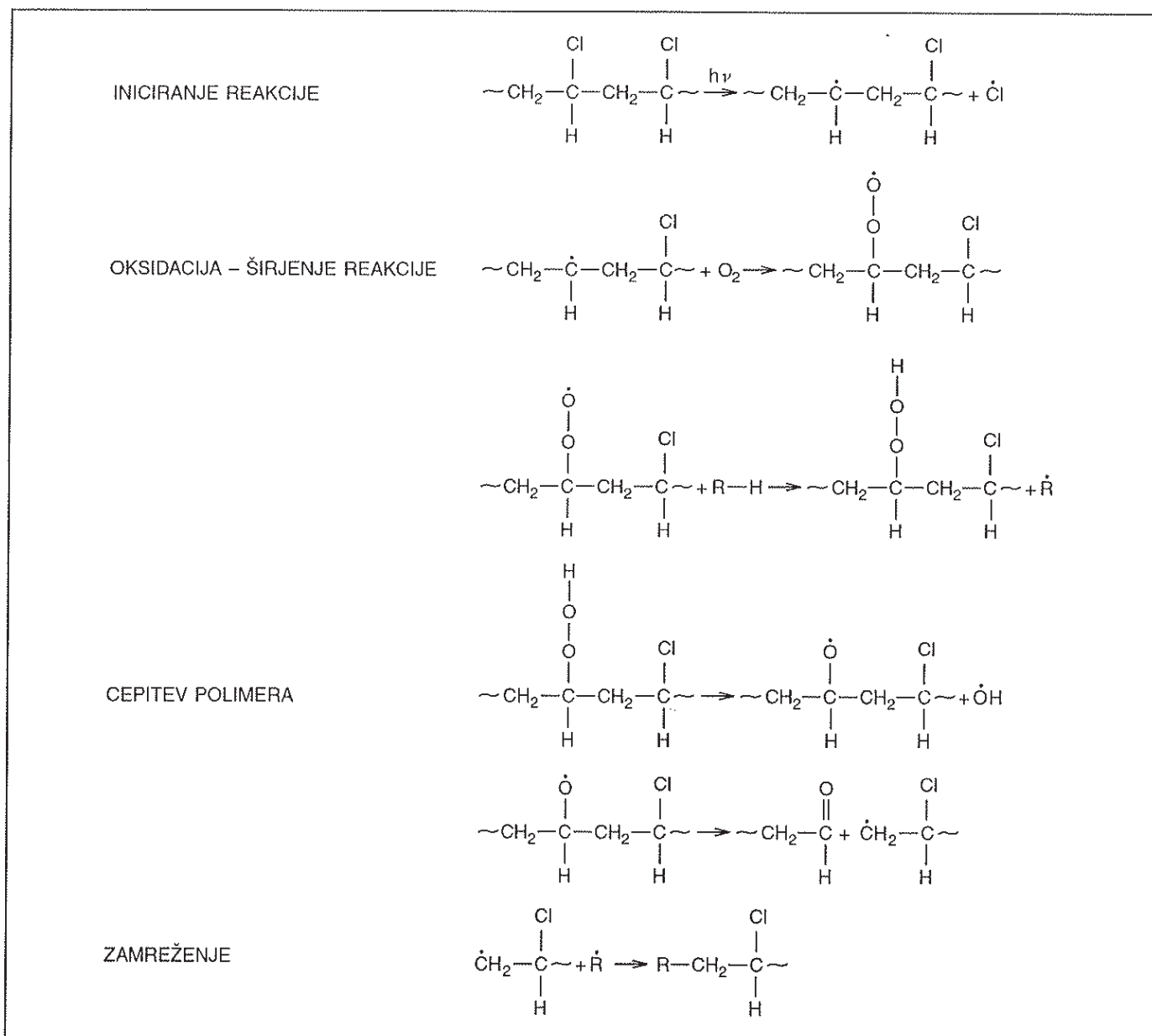
Za neobstojnost klorovih polimerov pod vplivom sončne svetlobe so odgovorne nečistoče s kromofornimi skupinami. V prisotnosti kisika nastopi fotooksidacija z depolimerizacijo polimera in spremembo barve. V odsotnosti kisika je prevladujoča reakcija zamreženje. Uporabo klorovih polimerov na prostem izboljšajo dodatki UV stabilizatorjev.

Mehanizem fotooksidacije polivinilklorida (slika 13) je predlagal Winkler in temelji na Bollandovi reakciji tvorbe hidroperoksida [43].

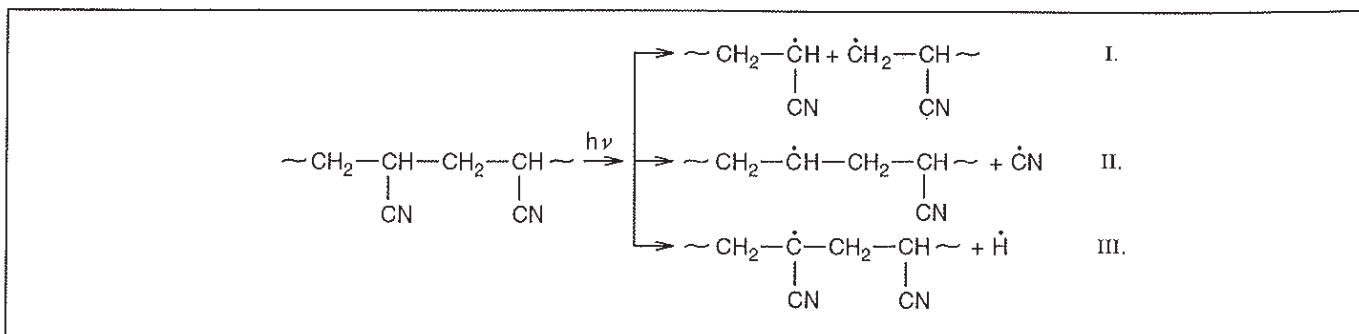
Klorovi radikali odcepljajo vodikove protone iz metilenskih skupin polivinilklorida, nastane HCl.

### Poliakrilonitril

UV svetloba valovne dolžine 254 nm povzroči v vakuumu fotolitično cepitev, zamreženje in tvorbo akrilonitrila, vodikovega cianida (HCN), vodika in meta-



Slika 13: Mehanizem fotooksidacije polivinilklorida [16, 44]



Slika 14: Možni mehanizmi degradacije poliakrilonitrila pod vplivom UV svetlobe [45]

na. Po odstranitvi HCN lahko nastopi ciklizacija v obliki substituiranih piridinov, ki absorbirajo UV svetlobo okrog 300 nm. Povečana absorpcija pri 216 nm in 295 nm vodi v nastanek konjugiranih dvojnih vezi. UV svetloba med 280 in 320 nm sproži fotooksidacijo poliakrilonitrila [45].

Nastali radikalski intermediati (slika 14) odcepljajo molekule z nenasičenim koncem (dvojno vezjo) in postopno vodijo v depolimerizacijo poliakrilonitrila. Makroradikal I. postopno odceplja vinilcianidni monomer. Makroradikal II. razpade v makromolekulo z nenasičenim koncem in radikal tipa I., ki dalje postopno razpade. Makroradikal III. razpade v molekulo z nenasičenim koncem in makromolekulski radikal tipa I. Radikal  $\cdot\text{CN}$  lahko odvzame  $\alpha$ -vodikov proton na asimetričnem ogljiku poliakrilonitrila (nastane HCN), kar vodi v depolimerizacijo makromolekule.

Nastale makromolekule z nenasičenim koncem lahko pod vplivom UV svetlobe odcepljajo molekule vodika ali HCN, s čimer se povečuje nenasičenost makromolekul poliakrilonitrila. Po odstranitvi HCN lahko nastopi tudi ciklizacija v substituirane piridine.

#### 4.0 SVETLOBNA OBSTOJNOST VLAKEN

Uporabnost vlaken je odvisna tudi od njihove sposobnosti za ohranjanje mehanskih in kemičnih lastnosti. Nagnjenost vlaken k degradaciji je ekološko gledano pomembna lastnost materialov za naravno zaščito okolja. Večina vlaken je naravno razgradljivih.

Uničujoč vpliv sončne svetlobe na vlakna je omejen predvsem na valovne dolžine med 350 in 290 nm. Vidna in infrardeča svetloba prav tako nekoliko prispevata k degradaciji vlaken. Infrardeča svetloba učinkuje kot toplota, tako da zviša temperaturo vlaken in pospeši kemične reakcije.

Večina vlaken se zaradi osvetljevanja s sončno svetlobo razbarva, neobarvana vlakna porumenijo. Dalje so opazne izgube leska zaradi površinskih in globljih razpok ter erozije. Prihaja do prekinitev veznih molekul v izpostavljeni površinski plasti v amorfni področjih vlaken. Vlaknom se poslabšajo mehanske lastnosti,

predvsem se znižata trdnost in raztezek. Prekinitev glavnih kovalentnih vezi v amorfni področjih sproži večjo ali manjšo svobodo gibanja polimernih segmentov, ki se uredijo v bolj ugodno, gostejšo strukturo. Vlaknom se zato povečata gostota in kristaliničnost. Vse te spremembe vplivajo tudi na kemične lastnosti, kot so topnost, sposobnost taljenja ipd. V preglednici 1 je podana svetlobna obstojnost tekstilnih vlaken.

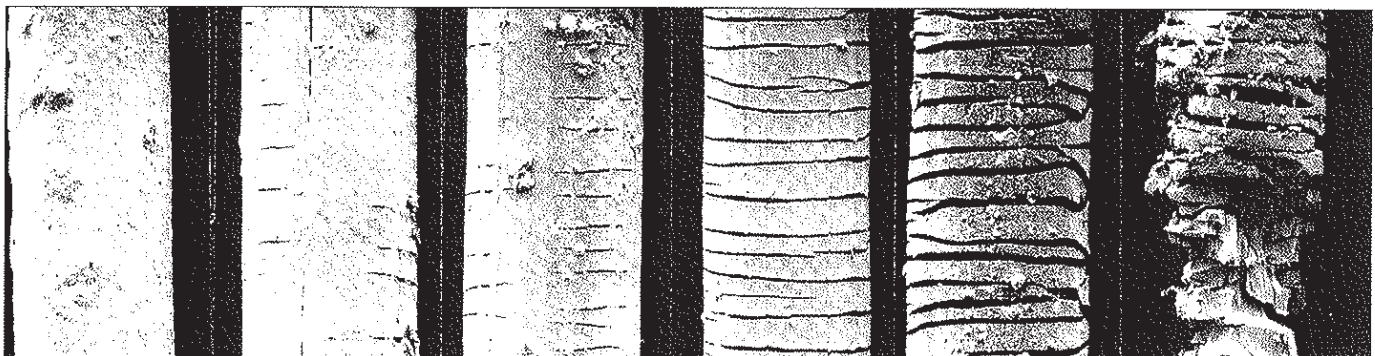
#### 4.1 Makromorfološke spremembe

Značilnost UV degradiranih polipropilenskih vlaken je krhkost vlaken in enakomerno pojavljajoče se površinske razpoke (slika 15), ki potekajo pravokotno na os vlaken. Vzrok za ta pojav so mnogi raziskovalci pripisovali različnim morfološkim spremembam, ki povzročijo pospešeno degradacijo na mestih razpok [48]. Novejše razlage [49] govorijo o diferencialnem, neenakomernem krčenju vlaken zaradi napetosti, ki izvirajo bodisi iz notranjosti vlaken (napetost med kožo in skorjo) ali so zunanje. Polipropilenska vlakna med fotodegradacijo težijo h krčenju. Ker je glavni mehanizem fotooksidacija, je površina vlaken bolj izpostavljena reakciji s kisikom in v njej se pojavijo večje napetosti, večji potencial krčenja kot v notranjosti vlakna. Med krhko površinsko plastjo in stabilnejšo notranjostjo vlakna prihaja do strižnih napetosti. Notranjost vlakna se enakomerno in bolj skrči kot površinska plast, kar povzroči lokaliziranje osnih nateznih napetosti v površinski plasti, ki povzročijo pretrge in razpoke na površini. Degradirana razpokana površinska plast se sčasoma odstrani. Proces UV degradacije se nadaljuje na način, ki spominja na postopno luščenje čebule, vse dokler se vlakno v celoti ne spremeni v prah.

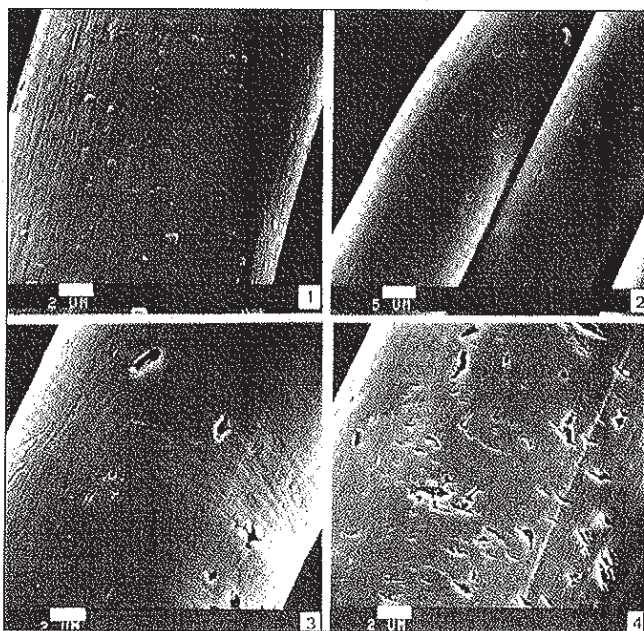
Na površini fotodegradiranih poliamidnih vlaken so s pomočjo svetlobnega mikroskopa opazili spremembe, ki jih je Bigler [50] opisal kot „navidezno povečana zrna matirnega sredstva“. Rastrski (*scanning*) elektronsko-mikroskopski posnetki fotodegradirane površine poliamidnih vlaken kažejo razpoke, pore in kanale, ki segajo globoko v notranjost vlaken (sliki 16 in 17). Ti posnetki potrjujejo pomen matirnega sredstva za svetlobno degradacijo poliamidov.

**Preglednica 1:** Svetlobna obstojnost vlaken [46]

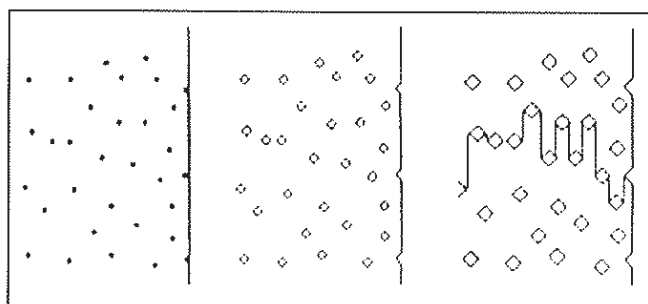
Vlakna	Svetlobna obstojnost
naravna celulozna vlakna	Na sončni svetlobi porumenijo in postopoma izgubljajo trdnost. UV svetloba pospeši oksidacijo, še posebej pri povišani temperaturi in ob prisotnosti vlage. Bombažna preja, osvetljevana 12 mesecev na Floridi pod steklom, je ohranila le 20 – 30 % trdnosti, neposredno na svetlobi pa od 0 – 20 % trdnosti [47].
regularna viskozna vlakna	Daljše izpostavljanje povzroči postopno izgubo trdnosti. Poslabšanje trdnosti je hitrejše, če vlakna vsebujejo TiO <sub>2</sub> .
bakrova vlakna	Izgube nekaj trdnosti pri podaljšani izpostavljenosti sončni svetlobi zaradi degradacije.
acetatna vlakna	Pri podaljšani izpostavljenosti sončni svetlobi se jim poslabša trdnost. Barva se ne spremeni bistveno. Ohranitev trdnosti se izboljša z določenimi barvnimi pigmenti in svetlobno obstojnimi tipi TiO <sub>2</sub> .
celulozna triacetatna vlakna	So dobro obstojna na sončni svetlobi. Pri izpostavljanju ostrim vremenskim pogojem na prostem se jim zelo malo zniža trdnost in ne porumenijo.
naravna keratinska vlakna	Vidna svetloba volno beli, UV svetloba v odsotnosti vidne svetlobe povzroči porumenitev volne. Sončna svetloba, ki vsebuje tako vidno kot UV svetlobo, povzroča oba učinka. Vlakna izgube trdnost in elastičnost. Razpad keratina na UV svetlobi se prične že, ko vlakno predre povrhnjico kože. Vlakno se razbarva in dobi grob otip. Izgubi trdnost in sposobnost obarvanja. Volna, izpostavljena sončni svetlobi, je še posebno občutljiva na alkalije, vključno z milnico.
naravna svila	Svetlobna obstojnost naravne svile je slaba. Vlakna izgubijo lesk.
kemična beljakovinska vlakna	Kazeinska vlakna so podobno kot volna slabo svetlobno obstojna. Zeinskim vlaknom se na soncu nekoliko poslabšajo lastnosti pri daljšem izpostavljanju.
poliestrska vlakna	Počasna fotooksidacija. Svetlobna obstojnost poliestrskih vlaken je boljše od poliamidnih vlaken. Pri višjih temperaturah in večji osvetljenosti pa so poliamidna vlakna svetlobno obstojnejša od poliestrskih vlaken [40].
poliamidna 6 vlakna	Po daljši izpostavljenosti sončni svetlobi izgubijo nekaj trdnosti. Izrazito porumenijo. Poslabšajo se jim tudi druge lastnosti.
poliamidna 6,6 vlakna	Tako kot večina ostalih vlaken se poliamidnim 6,6 vlaknom poslabšajo lastnosti po daljši izpostavljenosti sončni svetlobi. Izrazito se jim zniža trdnost. Le malo ali sploh ne porumenijo. So bistveno bolj obstojna na svetlobi kot poliamidna 6 vlakna.
aramidna vlakna	Sončna svetloba povzroči spremembo barve in manjšo izgubo trdnosti.
poliakrilonitrilna vlakna	Njihova svetlobna obstojnost je odlična. Po 600 urah (25 dneh) izpostavljenosti sončni svetlobi se jim je trdnost znižala le za 4 %.
modakrilna vlakna	Pri sončni svetlobi na prostem so obstojnejša od vseh naravnih in večine kemičnih vlaken (viskozni, acetatni, poliamidni in poliestrski).
polipropilenska in polietilenska vlakna	Molekuli polietilena in polipropilena sta občutljivi na zračni kisik. Reakcijo spodbuja UV svetloba. LD-PE je občutljivejši na oksidacijo od HD-PE. Polipropilenska vlakna so občutljivejša od polietilenskih.
polivinilalkoholna vlakna	Po 100 dnevih izpostavljanja sončni svetlobi se jim trdnost ne zniža in tudi barvo dobro obdržijo.
kloro vlakna (polivinilkloridna in polivinilidenkloridna)	So odlično obstojna na sončni svetlobi. Po 5 mesecih izpostavljenosti sončni svetlobi izgube polivinilkloridna vlakna 10 % trdnosti, po 10 mesecih 15 % trdnosti in po 18 mesecih izgube 25 % trdnosti.
politetrafluoroetilenska vlakna	Zanemarljiv vpliv sončne svetlobe na lastnosti vlaken.
kavčukova vlakna	Vlakna, ki so neposredno izpostavljena sončni svetlobi, spremene barvo in njihove lastnosti se poslabšajo.
elastanska vlakna	Na splošno so odlično obstojna na sončni svetlobi. Pri daljši izpostavljenosti nastopi delna sprememba barve.



**Slika 15:** Svetlobna degradacija polipropilenskih vlaken [49]



Slika 16: Rastrski elektronsko-mikroskopski posnetki površine poliamidnih vlaken: (1) neosvetljevano vlakno, (2-4) vlakno, osvetljevano 175 ur po standardu DIN 75.202 [51]



Slika 17: Shema UV degradacije poliamidnih vlaken ob delcih matirnega sredstva [52]

## 4.2 UV stabiliziranje

Uporaba vlaken za tekstilne in tehnične namene običajno zahteva daljšo življenjsko dobo izdelkov, kot jo imajo vlakna sama. Za ohranitev barve in še posebej mehanskih lastnosti je potrebno tekstilije UV stabilizirati. Tehnološko obstajata dva osnovna načina UV stabiliziranja. Dodajanje UV stabilizatorja pri sintezi polimera predstavlja trajnejšo in učinkovitejšo stabilizacijo od površinskega nanosa UV stabilizatorja v fazi plemenjenja ploskovnih tekstilnih izdelkov.

Sredstva za zaščito pred UV svetlobo [23] so UV stabilizatorji, ki jih glede na način delovanja razvrščamo v štiri skupine: UV ščiti (ang. *screening agents*), UV absorberji, UV gasila (ang. *UV quencher*) in sterično ovirani amini ali kratko HALS (ang. *hindered amine light stabilizers*). Svetlobni ščiti so razni pigmenti, porazdeljeni v vlaknu, in delujejo kot površinska zaščita pred prodiranjem UV žarkov v notranjost vlaken. UV absorberji absorbirajo UV žarke in jih razpršijo kot žarke

nižje energije. UV gasila „pogasijo“ energijo vzbujene ga stanja polimernih molekul. HALS delujejo kot lovci prostih radikalov, ki prekinajo prosto radikalno depolimerizacijo [53].

Sredstva, ki absorbirajo UV svetlobo in prodirajo v amorfni del vlaken, izboljšujejo svetlobno obstojnost vlaken.

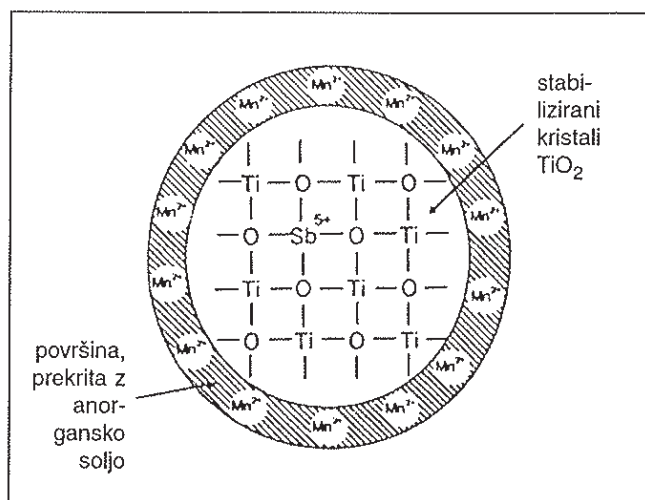
### Poliestrška vlakna

Konvencionalni UV stabilizatorji za poliestrška vlakna so benzotriazoli, ki absorbirajo UV svetlobo. Tinuvin 234 (Ciba Specialty Chemicals Inc., Švica) je visokomolekulski hidroksi fenil benzotriazol, nizko hlapen in zelo učinkovit za UV stabiliziranje tudi poliamidnih, polifenilensulfidnih in elastanskih vlaken. Je dobro obstojen pri visokih temperaturah. Tinuvin 1577 je novejši UV stabilizator, je nizko hlapen in učinkovitejši od benzotriazolov [54].

### Poliamidna vlakna

Konvencionalni način UV stabilizacije poliamidnih 6 in 6,6 vlaken, ki vsebujejo  $\text{TiO}_2$ , predstavljajo magnezijeve soli (hipofosfiti, acetati, fosfati, polifosfati, karboksilati).

Za zmanjševanje leska so za poliamidna vlakna na voljo kemično modificirani tipi  $\text{TiO}_2$ , ki zmanjšujejo neželjene stranske učinke  $\text{TiO}_2$ . [55]. Takšno matirno sredstvo je npr. Hombitan, ki ga proizvaja Sachtleben Chemie GmbH (Nemčija). Gre za modifikacijo površine delcev  $\text{TiO}_2$  z anorgansko soljo ( $\text{Mn}^{2+}$ ) (slika 18). Le-ta deluje kot ovira za nastajanje in migracijo vzbujanja radikalov na meji med  $\text{TiO}_2$  in polimerom in tudi predstavlja oviro za prenos naboja na meji med  $\text{TiO}_2$  in polimerom. Površinsko nanešena anorganska sol deluje kot središče rekombinacije morebitno nastalih radikalov.  $\text{Mn}^{2+}$  ioni delujejo na z UV svetlobo vzbujeni  $\text{TiO}_2$  kot gasilna snov.



Slika 18: Modificiran  $\text{TiO}_2$  pigment za UV stabiliziranje poliamidov [55]

## Polipropilenska vlakna

Zaradi velike specifične površine, izdelave vlaken pri visokih temperaturah in nizke hlapnosti so za UV stabiliziranje polipropilenskih vlaken primerni bazični amini HALS, ki so v rabi tudi za UV stabiliziranje poliamidnih vlaken. Razvili so jih pri Ciba-Geigy (Švica) pred okrog petindvajsetimi leti in so postali učinkoviti in široko uporabljeni UV stabilizatorji za poliolefine, polistiren, poliakrilne premaze, poliuretane ipd. Njihovo delovanje naj bi bilo povezano z uničevanjem prostih radikalov v polimeru.

Danes se kot učinkovit polipropilenski UV stabilizator uporablja tudi Cyasorb UV-3346 (Cytac Industries, ZDA), ki je oligomer in sodi med triazine [56].

## 5.0 ZAKLJUČKI

Svetlobna obstojnost polimernih snovi je že desetletja preučevan in še vedno aktualen problem. Ker je zaradi vpliva številnih dejavnikov potek sprememb izjemno zapleten, je nemogoče natančno napovedati obnašanje polimernih snovi na sončni svetlobi.

Sončna svetloba povzroča kemične spremembe, predvsem degradacijo polimernih molekul do različnih nizkomolekulskih razgradnih produktov. V manjši meri je zaslediti zamreženje polimernih molekul.

Pod vplivom sončne svetlobe se vlaknom poslabšajo mehanske lastnosti. Zaslediti je predvsem znižanje trdnosti in raztezka, poslabšanje elastičnosti in žilavosti. V nekaterih primerih je zaslediti povečanje modula elastičnosti in povečanje stopnje kristaliničnosti. Vlakna v nekaterih primerih porumenijo in površinsko razpokajo. Molekulska masa se običajno zniža.

Fotodegradacijo vlaken povzroča predvsem UV in delno vidni del sončne svetlobe. Mehanizem je prostoradikalski, in sicer gre večinoma za fotolizo in fotooksidacijo. Fotooksidacija igra odločilno vlogo, ker so v vlaknih vedno prisotne fotosenzibilne snovi (barvila, vlaga, pigmenti, sledovi kovin ipd.). Natančni mehanizmi svetlobne degradacije še vedno niso povsem razjasnjeni. Z vidika tehnološke uporabe tekstilnih materialov natančno poznavanje mehanizmov nima bistvenega pomena, je pa pomembno za učinkovito UV stabilizacijo.

Zadnja leta so poleg razvoja učinkovitih UV stabilizatorjev aktualne študije svetlobne obstojnosti geotekstilij, svetlobne obstojnosti vlaken iz mešanice recikliranega in še neuporabljenega polimera in svetlobne obstojnosti materialov iz mikrovlaknen, ki jih v veliki meri uporabljamo prav za vrhnja oblačila.

Prav zaradi tanjšanja ozonske plasti v atmosferi nas vse bolj zanima učinkovitost zaščite človeške kože z oblačili.

## Viri:

- [1] KLADNIK, R. *Visokošolska fizika. Del 3*. Ljubljana : Državna založba Slovenije, 1989, p. 77.
- [2] Light resistance of industrial fiber products. *DuPont : Technical Information Multifiber Bulletin*, April 1964, X-189, p. 1-8.
- [3] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 2.
- [4] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 1.
- [5] PHILLIPS, GO. in ARTHUR, JC. Chemical effect of light on cotton cellulose and related compounds. Part 1: primary processes in model systems. *Textile Research Journal*, 1964, vol. 34, p. 497-505.
- [6] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 4.
- [7] CRAM, DJ. in HAMMOND, GS. *Organska kemija*. Prijevod I. Ranogajec. Zagreb : Školska knjiga, 1973, p. 742-744.
- [8] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 8.
- [9] KLADNIK, R. *Osnove fizike 2*. Ljubljana : Državna založba Slovenije, 1977.
- [10] OTOCKA, EP, CURRAN, S. in PORTER, RS. Photooxidation of polystyrene : irradiation at 254 and 365 nm. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, vol. 28, p. 3227-3233.
- [11] BLAIS, P. et al. The photo-oxidation of polypropylene monofilaments. Part 2: Physical changes and microstructure. *Textile Research Journal*, 1976, vol. 46, p. 641-648.
- [12] FUJIWARA, Y. in ZERONIAN, SH. Thermal properties of photo-oxidized nylon 6 fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, p. 3729-3734.
- [13] TAYLOR, LJ. in TOBIAS, JW. Accelerated photo-oxidation of polyethylene. 2. Further evaluation of selected additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, vol. 26, p. 2917-2926.
- [14] COX, WC., CRAWFORD, DJ. in PEILL, PLD. The photo-oxidation of poly(vinyl chloride). Investigated by a stress relaxation technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, vol. 14, p. 611-632.
- [15] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 12.
- [16] SOMERSALL, AC. in GUILLET, JE. Photoluminescence of synthetic polymers. *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry*, 1975, C13(2), p. 135-187.
- [17] McKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 26.
- [18] SCHRÖTER, W. et al. *Kemija : splošni priročnik*. Ljubljana : Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 1993.
- [19] CIGLAR, R. in PLANINŠEK, A. Ozon. <http://www.rzshm.si/zanimivosti/ozon.html>, 8. 9. 1999.
- [20] COBLENTZ, WW. in STAIR, R. Evaluation of ultraviolet solar radiation of short wave lengths. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1936, vol. 16, April, p. 315.



- [21] STEPHENSON, CV et al. Ultraviolet irradiation of plastics. 2. Crosslinking and scission. *Journal of Polymer Science*, 1961, vol. 55, p. 465-475.
- [22] GRASSIE, N. in MELVILLE, HW. Thermal degradation of polyvinyl compounds. 2. The degradation of benzoyl peroxide catalyzed polymethyl methacrylate. *Proceedings of the Royal Society*, 1949, vol. A199, p. 14-23.
- [23] KOČEVAR, F. Fotodegradacija in UV stabilizacija polipropilenskih vlaken. V *15. strokovni simpozij o novitetah v tekstilni tehnologiji, Ljubljana, 17.-18. april, 1980 : zbornik simpozija*. Ljubljana : Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, VTO Tekstilna tehnologija, 1980, p. 1-18.
- [24] SUBRAMANIAN, RVR. in TALELE, TV. Photodegradation of nylon-6. *Textile Research Journal*, 1972, vol. 42, p. 207-214.
- [25] KOČEVAR, F. *Tekstilne surovine*. Ljubljana : Univerzitetna založba, 1961, p. 158.
- [26] *Tekstilije – Preskušanje barvne obstojnosti – Del B02: Preskušanje barvne obstojnosti na umetni svetlobi (preskus s ksenonsko svetilko)*. SIST EN 20105-B02:1999.
- [27] *Tekstilije – Preskušanje barvne obstojnosti – Del B03: Barvna obstojnost proti vremenskim vplivom : izpostavljanje zunanjim pogojem*. SIST EN ISO 105-B03:1999.
- [28] *Tekstilije – Preskušanje barvne obstojnosti – Del B04: Barvna obstojnost proti umetnim vremenskim vplivom : preskus s pojemajočo ločno ksenonsko svetilko*. SIST EN ISO 105-B04:1999.
- [29] HORSFALL, GA. Factors influencing the daylight photodegradation of nylon 66, nylon 6, and polyester in commercial fabrics. *Textile Research Journal*, 1982, vol. 52, p. 197-205.
- [30] PHILLIPS, GO. in ARTHUR, JC. Chemical effect of light on cotton cellulose and related compounds. Part 2: Photodegradation of cotton cellulose. *Textile Research Journal*, 1964, vol. 34, p. 572-580.
- [31] GINGRAS, BA, et al. Photochemical degradation of cotton cellulose. *Textile Research Journal*, 1963, vol. 33, p. 1000-1004.
- [32] EGERTON, GS. The action of light on dyed and undyed cotton. *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1947, vol. 63, no. 6, p. 161-171.
- [33] EGERTON, GS. The mechanism of the photochemical degradation of textile materials. *The Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 1949, vol. 65, December, p. 764-780.
- [34] INGLIS, AS. in LENNOX, FG. Studies in wool yellowing. Part 9: Irradiation with different UV wavebands. *Textile Research Journal*, 1965, vol. 35, p. 104-109.
- [35] KIRKPATRICK, A. in MACLAREN, JA. Studies in wool yellowing. Part 8: Yellowing of modified wools with diminished cystine contents. *Textile research Journal*, 1964, vol. 34, p. 1082-1085.
- [36] SCHAEFER, K., FOEHLES, J. in HOECKER, H. Light degradation of wool and other protein fibers. *Melliand Textilberichte/International Textile Reports*, 1993, vol. 74, no. 3, p. 225-231.
- [37] MCKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London: Applied Science Publishers. London, 1979, p. 126 – 139.
- [38] TAYLOR, HA., TINCHER, WC. in HAMNER, WF. Photodegradation of nylon 66. 1. Phototendering by TiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, vol. 14, p. 141-146.
- [39] MCKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers. London, 1979, p. 147-153.
- [40] KAUFMANN, S. in BOSSMANN, A. Light resistance of synthetic fibers under extreme exposure conditions. *Chemical Fibres International*, 1995, vol. 45, p. 188-190.
- [41] HITZ, AA. in BECK, DL. Oxidative degradation of unstabilized polypropylene. *Textile Research Journal*, 1965, vol. 35, p. 716-724.
- [42] MCKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 33-34.
- [43] WINKLER, DE. Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization. *Journal of Polymer Science*, 1959, vol. 35, p. 3-16.
- [44] MCKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 95-102.
- [45] MCKELLAR, JF. in ALLEN, NS. *Photochemistry of man-made polymers*. London : Applied Science Publishers, 1979, p. 93-95.
- [46] COOK, JG. *Textile fibres : man-made fibres*. Shildon : Merrow Publishing, 1984, p. 477.
- [47] KLEINHANS, E. in MAVELY, J. Denkdorfer Fasertafeln 1986. *Textile Praxis International*, 1986, vol. 41.
- [48] BLAIS, P et al. The photo-oxidation of polypropylene monofilaments. Part 2: Physical changes and microstructure. *Textile Research Journal*, 1976, vol. 46, p. 641-648.
- [49] BARISH, L. Sunlight degradation of polypropylene textile fibres: A microscopical study. *Journal of the Textile Institute*, 1989, vol. 80, no. 1, p. 107-119.
- [50] BIGLER, N. Schäden durch Licht an PA, PES und PP. *Textilveredlung*, 1978, Beilage zu Heft 9.
- [51] REINERT, G. Lichtstabilität und Lichtstabilisierung von Polyamidfasern. *Textilveredlung*, 1985, vol. 20, no. 11, p. 346-351.
- [52] HEARLE, JWS. in LOMAS, B. The fracture of nylon 6,6 yarns which have been exposed to light. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977, vol. 21, p. 1103-1128.
- [53] GRAY, RL. Ultraviolet stabilization of polypropylene fiber. *International Fiber Journal*, 1992, vol. 7, no. 4, p. 112, 114-116.
- [54] OERTLI, AG. Light stabilization of polyester fibers. *Man-Made Fiber Year Book*, September 1998, p. 67.
- [55] WEDLER, M. in KASTNER, J. TiO<sub>2</sub>-delustrant specialty for polyamide fibers. *Chemical Fibres International, Man-Made Fiber Year Book*, September 1998, p. 66.
- [56] ENG, JM., SAMUELS, SB. in VULIC, I. Developments in UV stabilization of PP fibers. *Chemical Fibres International*, 1998, vol. 48, p. 514-517.